



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES DIVISIÓN  
DE MATERIALES AVANZADOS**

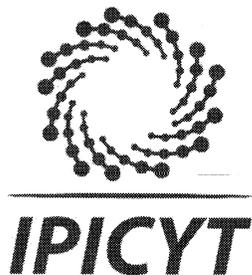
**“Estudio experimental de nanotubos de carbono  
dopados con nitrógeno y de óxido de grafeno”**

Tesis que presenta  
**Roque Sánchez Salas**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Nanociencias y Materiales**

**Directores de tesis:**  
**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**  
**Dr. Florentino López Urías**

San Luis Potosí, S.L.P., a 10 de julio del 2017

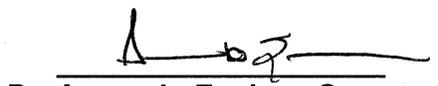


## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Estudio experimental de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y de óxido de grafeno**" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Roque Sánchez Salas** y aprobada el **diez de julio de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

  
**Dr. Florentino López Urías**  
Codirector de la tesis

  
**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**  
Codirector de la tesis

  
**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial

  
**Dr. Vicente Rodríguez González**  
Miembro del Comité Tutorial

## Créditos Institucionales



Esta tesis fue elaborada en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Ciencia y Tecnología A. C. (IPICYT), bajo la dirección de los Doctores Emilio Muñoz Sandoval y Florentino López Urías. Se recibió apoyo por parte del proyecto CB-2013-220744.



Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (CVU-712277) en su modalidad nacional y mixta durante el periodo 2015-2017.



A la Universidad de Shinshu por la estancia de investigación bajo la tutela del Dr. Aarón Morelos Gómez y Dr. Kenji Takeuchi durante el periodo enero 2017 – junio 2017. Por el material de investigación proporcionado durante el proyecto de investigación.



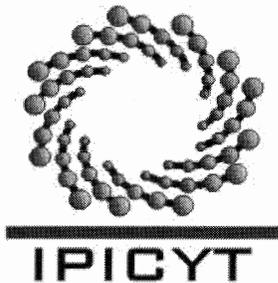
Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y a su personal Dr. Miguel Avalos Borja, Dra. Gladis Labrada, M. en C. Ana Iris Peña, M. en C. Beatriz Rivera, Dr. Héctor Silva, Dra. Mariela Bravo por el apoyo recibido en diversas caracterizaciones realizadas a las nanoestructuras de carbono.



Al instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en especial a la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos por uso de equipo en las caracterizaciones electroquímicas y por su dirección.



Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) y a su personal M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por el el apoyo recibido en las caracterizaciones FTIR realizadas a las nanoestructuras de carbono.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 021 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de julio del año 2017, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Vicente Rodríguez González</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Emilio Muñoz Sandoval</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Florentino López Urías</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Roque Sánchez Salas**

sobre la Tesis intitulada:

*Estudio experimental de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y de óxido de grafeno*

que se desarrolló bajo la dirección de

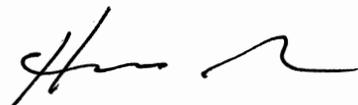
**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**  
**Dr. Florentino López Urías**

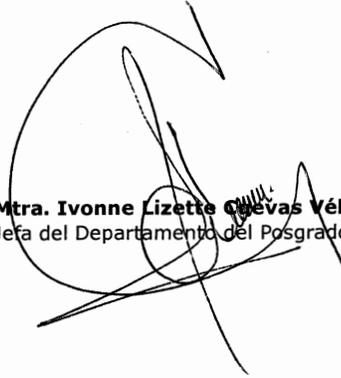
El Jurado, después de deliberar, determinó

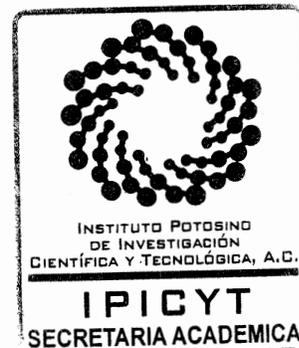
**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 18:21 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de julio de 2017.

  
**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



*Cuánto más no es la paga, a los que me han dado todo.*

*Dios, Papás, Hermano y Novia... los quiero mucho*

## **Agradecimientos**

Mi franco agradecimiento al Dr. Emilio Muñoz Sandoval y al Dr. Florentino López Urías por su invaluable dirección, tiempo, interés y solidaridad de apoyarme en todo momento como asesores y amigos para concretar este proyecto de tesis, también les expreso mi sincera retribución por tener su apoyo incondicional en diferentes rubros de mi formación académica integral durante la maestría.

De manera personal, expreso mi enorme agradecimiento a mis padres, hermano, novia y amigos que estuvieron incontables ocasiones apoyándome detrás del telón en diferentes aspectos personales con su calidez humana, apoyo moral, amor, camaradería y solidaridad.

Agradezco a todos los profesores del IPICYT que me impartieron valiosos conocimientos y enseñanzas en los cursos durante los estudios de maestría. Así como a los tutores y compañeros Mexicanos de la Universidad de Shinshu en Japón por sus valiosa tutela y apoyo.

# CONTENIDO

<b>Constancia de aprobación de la tesis</b>	ii
<b>Créditos Institucionales</b>	iii
<b>Acta de examen</b>	iv
<b>Agradecimientos</b>	vi
<b>Lista de tablas</b>	xi
<b>Lista de figuras</b>	xii
<b>Abreviaturas</b>	xxv
<b>Resumen</b>	xxvii
<b>Abstract</b>	xxix
<b>CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Estructura de los nanotubos de carbono	1
1.2 Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono	5
1.3 Defectos en el crecimiento en los CNTs	6
1.4 Dopaje de los nanotubos de carbono	7
1.4.1 Nanotubos de Carbono dopados con nitrógeno CNx	8
1.5 Organización de la tesis	12
<b>CAPITULO 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	14
2.1 Espectroscopía Raman	14
2.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	16
2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	20
2.3.1 Análisis Diferencial Termogravimétrico	21
2.4 Curvas magnéticas de histéresis	21
2.4.1 Bases de magnetismo	21
2.4.2 Comportamiento magnético de los materiales	23
2.5 Voltamperometría cíclica	27
<b>CAPITULO 3: ANTECEDENTES DEL TRABAJO</b>	31
<b>CAPITULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN RAMAN</b>	38
4.1 Introducción	38
4.2 Espectros Raman para los nanotubos de carbono	38
4.3 Espectros Raman para SWCNTs	39

4.4	Espectros Raman para MWCNTs	44
4.5	Espectroscopía Raman en relación con hibridación: $sp^3$ , $sp^2$ y $sp$ ; dopaje y defectos en las nanoestructuras de carbono.	47
4.5.1	Hibridación en nanoestructuras de carbono	52
4.5.2	La banda G del espectro Raman de nanotubos de carbono.	56
4.5.3	La banda D y la relación ID/IG	61
4.6	Experimental	66
4.7	Análisis de resultados de la espectroscopía Raman	66
4.8	Análisis de resultados Raman dentro de la primera región en las bandas D y G.	67
4.8.1	Análisis de resultados de la banda G	68
4.8.2	Análisis de resultados de la banda D	72
4.8.3	Relación entre bandas D y G del espectro Raman de N-MWCNTs	75
4.9	Análisis de resultados Raman dentro de la segunda Región en las bandas 2D y G+D.	81
4.9.1	Análisis de resultados de la banda 2D	81
4.9.2	Análisis de la banda D+D'	85
4.10	Conclusiones	87

## **CAPITULO 5: ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)**

		92
5.1	Introducción	92
5.2	Morfología característica de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno	92
5.2.1	Curvatura de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno	93
5.2.2	La quiralidad de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.	93
5.2.3	Enlace dentro de las capas y enlace entre los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.	94
5.3	Técnicas espectroscópicas y descripción de modelos para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.	96
5.4	Experimental	101
5.5	Análisis de resultados de composición elemental XPS	101
5.6	Análisis de resultados de composición química XPS	103
5.6.1	Composición química del Carbono 1s	104
5.6.2	Composición química del Nitrógeno 1s	106
5.6.3	Composición química hierro Fe2p	110

5.6.4	Composición química del Oxígeno 1s	112
5.7	Conclusiones	118
<b>CAPITULO 6: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO.</b>		121
6.1	Introducción	121
6.2	Análisis termogravimétrico TGA para CNTs	121
6.3	Funcionalización de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.	123
6.4	Experimental	126
6.1	Análisis de resultados mediante espectroscopía infrarroja ATR-IR	126
6.2	Análisis de resultados curvas TG y DTG para CNx	128
6.2.1	Análisis de residuos de óxido de hierro post caracterización de CNx.	129
6.3	Conclusiones	135
<b>CAPITULO 7: PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO.</b>		136
7.1	Introducción	136
7.2	Parámetros magnéticos de las nanopartículas Fe/Fe <sub>3</sub> C en CNTs	136
7.3	Experimental	141
7.4	Análisis de resultados derivados de las curvas de histéresis para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.	141
7.5	Conclusiones	147
<b>CAPITULO 8: VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO</b>		149
8.1	Introducción	149
8.2	Capacitancia y supercapacitancia de materiales con base de carbono.	149
8.2.1	Materiales de carbono porosos	150
8.2.2	Modificación superficial de materiales carbonosos	152
8.3	Experimental	153
8.4	Análisis de resultados de voltamperogramas de N-MWCNT	159
8.5	Conclusiones	163
<b>CAPITULO 9: DESALINIZACIÓN DE AGUA A TRAVÉS DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO</b>		165

9.1	Introducción	165
9.2	Óxido de grafeno en la desalinización de agua	165
9.3	Experimental	170
9.3.1	Síntesis de óxido de grafeno	170
9.3.2	Preparación de membranas de GO para el tratamiento de desalinización de agua	171
9.3.3	Post-tratamiento térmico en la membrana de óxido de grafeno sobre polifulsóna	172
9.3.4	Sistema de filtración cross flow	173
9.1	Caracterización del tamaño de la hoja de óxido de grafeno	173
9.2	Variación de la concentración en la solución de GO VS interacción con solución polar	174
9.3	Variación de concentración en las soluciones polares	177
9.4	Variación del tiempo de síntesis y tamaño de la hoja de óxido de grafeno	178
9.5	Morfología de la membrana de óxido de grafeno sobre polisulfona	179
9.6	Conclusiones	181
	<b>Perspectivas</b>	182
	<b>Información suplementaria</b>	183
	<b>Bibliografía</b>	189
	<b>Anexos</b>	202

## Lista de tablas

TABLA 1.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS GENERALES (GEOMÉTRICAS, MECÁNICAS, ELECTRÓNICAS, TÉRMICAS Y MAGNÉTICAS) DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO [8].	5
TABLA 2 COMPARACIÓN DEL USO DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRARROJO.	15
TABLA 3 ASIGNACIÓN DE LONGITUD DE ONDA PARA GRUPOS FUNCIONALES DE LOS MATERIALES DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS CON ETANOL Y PARA NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO.	127
TABLA 4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS [33].	137
TABLA 5 PARÁMETROS CON INFLUENCIA EN LAS DIFERENTES PROPIEDADES MAGNÉTICAS [33].	137
TABLA 6 COMBINACIÓN DE MATERIAL DE LAS SÍNTESIS 310516 Y 010616 PARA LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS.	155

## Lista de figuras

- FIGURA 1.1 ENROLLAMIENTO DE UNA HOJA DE GRAFENO SOBRE EL VECTOR QUINAL HASTA FORMAR UN NANOTUBO DE CARBONO [1]. 1
- FIGURA 1.2 IMAGEN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO VISTOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN EN LA MODALIDAD DE ALTA RESOLUCIÓN EN 1991 POR IIJIMA [4]. TABLA DE CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOESTRUCTURAS A BASE DE CARBONO NANOESTRUCTURADOS 0D, 1D Y 2D. 2
- FIGURA 1.3 VECTORES UNITARIOS  $A_1$ ,  $A_2$  Y VECTOR QUIRAL  $C_H$  SOBRE UN PLANO DE GRAFENO EN LOS PUNTOS OA. 2
- FIGURA 1.4 ESQUEMA DE QUIRALIDAD EN UN PLANO DE GRAFENO Y NANOTUBOS TIPO: A) ARMCHAIR B) ZIGZAG Y C) QUIRAL [5]. 3
- FIGURA 1.5 DENSIDAD DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS QUE PRESENTA UN NANOTUBO DE CARBONO: A) TIPO ARMCHAIR (5,5) Y B) TIPO ZIGZAG (7,0) [5]. 4
- FIGURA 1.6 DEFECTOS EN LA RED DE GRAFENO DE VACANCIAS, MONO VACANCIAS; (A) ANTES Y (B) DESPUÉS DE LA RECONSTRUCCIÓN CRISTALINA, TERMINACIÓN EN H EN RESTANTES ENLACES DI VACANCIA; (C) ANTES Y (D) DESPUÉS DE LA RECONSTRUCCIÓN [12]. 7
- FIGURA 1.7 DEFECTOS EN LA RED DE GRAFENO DE STONE-WALES, CONFIGURACIÓN (A) SIMPLE 5-7 (B) 5-7-7-5 [12]. 7
- FIGURA 1.8 MODELOS DE REPRESENTACIÓN PARA DOPAMIENTO EN LOS NANOTUBOS DE CARBONO: A) ENDOHEDRAL (NO COVALENTE), B) EXOHEDRAL (COVALENTE) Y C) SUSTITUCIONAL (DENTRO DEL PLANO DEL TUBO). 8
- FIGURA 1.9 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS (DOS) USANDO LOS PARÁMETROS DE TIGHT-BINDING; LÍNEAS SÓLIDAS PARA NANOTUBOS DOPADOS Y LÍNEAS PUNTEADAS PARA CNT NO DOPADOS: A) CNT DOPADO CON BORO (B: 0.2 AT. % LÍNEA SÓLIDA) CON UN PICO EN LA BANDA DE VALENCIA Y B) CNT DOPADO CON NITRÓGENO (N: 0.2 AT. % LÍNEA SÓLIDA) CON UN PICO EN LA BANDA DE CONDICIÓN [18]. 9
- FIGURA 1.10 NANOTUBO DE CARBONO (5,5) DOPADO CON ÁTOMO DE NITRÓGENO INCORPORADO DE MANERA SUSTITUCIONAL. LÍNEA VERDE: DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRÓNICOS CORRESPONDIENTE AL DOPAJE TIPO SUSTITUCIONAL DE TODO EL SISTEMA (99 DE CARBONO Y 1 DE NITRÓGENO), LÍNEA NEGRA CONTRIBUCIÓN DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO, LÍNEA ROJA CONTRIBUCIÓN DEL ÁTOMO DE NITRÓGENO. 10
- FIGURA 1.11 NANOTUBO DE CARBONO (5,5) DOPADO CON ÁTOMOS DE NITRÓGENO INCORPORADO DE MANERA PIRIDÍNICA. LÍNEA VERDE: DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRÓNICOS CORRESPONDIENTE AL DOPAJE TIPO PIRIDÍNICO CON 96 ÁTOMOS DE

CARBONO, 3 DE NITRÓGENO Y UNA VACANCIA, LÍNEA NEGRA CONTRIBUCIÓN DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO, LÍNEA ROJA CONTRIBUCIÓN DE LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO.

11

FIGURA 1.12 NANOTUBO DE CARBONO (5,5) DOPADO CON ÁTOMOS DE NITRÓGENO INCORPORADO DE MANERA PIRRÓLICA. LÍNEA VERDE: DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRÓNICOS CORRESPONDIENTE AL DOPAJE TIPO PIRRÓLICO CON 97 ÁTOMOS DE CARBONO, UN ÁTOMO DE NITRÓGENO Y DOS VACANCIAS, LÍNEA NEGRA CONTRIBUCIÓN DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO, LÍNEA ROJA CONTRIBUCIÓN DE LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO.

12

FIGURA 2.1 ESQUEMA PARA LA VISUALIZACIÓN CUALITATIVA DE LAS DISPERSIONES: RAYLEIGH Y RAMAN (STOKES Y ANTI-STOKES) CUANDO INTERACCIONA CON UNA ENERGÍA DE EXCITACIÓN DE HAZ LÁSER  $E_0$  [28].

15

FIGURA 2.2 ESQUEMA DE IRRADIACIÓN DEL HAZ DE RAYOS-X SOBRE LA MUESTRA DE INTERÉS.

17

FIGURA 2.3 ESQUEMA DE FOTOEMISIÓN DE ELECTRONES POR RAYOS-X.

17

FIGURA 2.4 ESPECTRO DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL DESDE 0 A 1100 ELECTRONVOLTS CON LA CUANTIFICACIÓN EN % ATÓMICO Y ENERGÍA DE ENLACE DE: C1S, O1S, N1S, V2P Y SI2P.

18

FIGURA 2.5 DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO XPS DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL O1S [29].

19

FIGURA 2.6 DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN DEL O1S Y V2P CON SU RESPECTIVA CUANTIFICACIÓN ESTEQUIOMETRÍA.

19

FIGURA 2.7 TERMOGRAMA, MUESTRA DE ÓXIDO DE TITANIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

20

FIGURA 2.8 CURVAS TG Y DTG PARA TRES DIFERENTES MATERIALES DE SWCNTS A) TG CON DATOS DE % EN PESO VS TEMPERATURA, B) GRÁFICA DTG CON DATOS DE LA DERIVADA % EN PESO/TEMPERATURA [31].

21

FIGURA 2.9 DIPOLOS MAGNÉTICOS CON SU COMPORTAMIENTO EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO BASADO EN LA ALINEACIÓN Y RESPUESTA DE LOS DIPOLOS MAGNÉTICOS. CLASIFICACIÓN EN DIAMAGNÉTICOS, PARAMAGNÉTICOS, FERROMAGNÉTICOS Y FERRIMAGNETICOS [32].

24

FIGURA 2.10 CURVA DE HISTÉRESIS MAGNÉTICA TÍPICA DE MATERIALES FERROMAGNÉTICOS.

25

FIGURA 2.11 COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO BAJO LA INFLUENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA MATERIALES FERROMAGNETICOS, SUPERPARAMAGNETICOS, PARAMAGNÉTICOS Y DIAMAGNÉTICOS [33].

27

- FIGURA 2.12 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL CAPACITOR CONVENCIONAL (A) COMPARADO CON LA DE UN SUPERCAPACITOR (B) DONDE LA DISTANCIA DE LA CARGA DE POLARIZACIÓN ES DEBIDO A LA LLAMADA DOBLE CAPA FORMADA ENTRE LA INTERFACE DEL ELECTRODO-ELECTROLITO [34]. 29
- FIGURA 3.1 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL DE CVD UTILIZADA EN LA SÍNTESIS DE CNX-MWCNT. EL ESQUEMA CONSISTE EN UN NEBULIZADOR, EL SUSTRATO DE TUBO DE CUARZO DE 1 PULGADA INTERNA Y 1.20 METROS DE LARGO DENTRO DEL REACTOR, DOS HORNO ALINEADOS UNO DETRÁS DE OTRO, UN CONDENSADOR DE GASES LIEBIG Y LA TRAMPA DE RESIDUOS DE GASES (BURBUJEADOR). 32
- FIGURA 3.2 A) FOTOGRAFÍA DE LA MEMBRANA DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO ENCIMA DE UN VIDRIO PORTAMUESTRAS CORNING, B) FOTOGRAFÍA DONDE SE MUESTRA LA SEPARACIÓN DEL TUBO DE CUARZO CON LA HUELLA DE LOS RESIDUOS DE CARBONO DEJADOS AL RASPARSE EL TUBO Y OBTENER EL MATERIAL SINTETIZADO. 32
- FIGURA 3.3 A) IZQUIERDA, MICROGRAFÍA DE SEM DE UNA PROPORCIÓN DEL BOSQUE DE NANOTUBOS DE CARBONO, A) DERECHA MUESTRA UNA MAGNIFICACIÓN ZOOM EN LA PARTE DE CRECIMIENTO EN LA PARTÍCULA CATALÍTICA; B) PERFIL DEL PESO OBTENIDO A LO LARGO DEL REACTOR; C) MICROGRAFÍA DEL ESPESOR DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO; D) PERFIL DEL ESPESOR A LO LARGO DEL REACTOR; E) MICROGRAFÍA SEM DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO DISPERSADOS MEDIANTE BAÑO ULTRASÓNICO; F) PERFIL DE DIÁMETRO DE N-MWCNTS A LO LARGO DEL REACTOR. 34
- FIGURA 3.4 MICROGRAFÍAS TEM PARA LOS TRES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS ENCONTRADAS A) CATALÍTICA CON FORMA CÓNICA EN LA PUNTA DEL NANOTUBO, B), E) ESFÉRICAS SOBRE LAS PAREDES DE LOS NANOTUBOS, C) CATALÍTICA ESFÉRICA EN LA PUNTA DEL NANOTUBO, D) EN LA CAVIDAD INTERNA DE LOS NANOTUBOS CON FORMA DE BARRA. 35
- FIGURA 3.5 MICROGRAFÍA DE ALTA RESOLUCIÓN TEM PARA DIFERENTES NANOPARTÍCULAS ENCONTRADAS: A)  $Fe_3C$  CON FORMA CÓNICA EN CENTÍMETRO 19, B)  $Fe-\alpha$  SOBRE LAS PAREDES DE LOS NANOTUBOS, C)  $Fe-\alpha$  COMO PARTÍCULA NUCLEADORA EN LA PUNTA DEL NANOTUBO; D) ZOOM DE LA PARTÍCULA  $Fe_3C$  CÓNICA EN LA DIRECCIÓN [001] Y E)  $Fe-\gamma$  EN LA CAVIDAD MÁS INTERNA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO. LAS MICROGRAFÍAS A), B), C), CORRESPONDEN AL CENTÍMETRO 19 Y E) AL CENTÍMETRO 27. 36
- FIGURA 3.6 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X PARA LOS NANOTUBOS DE CARBONO EN EL PICO 002 PARA LOS CENTÍMETROS 12, 15, 19, 23, 27, 33, 40, 48 Y 57. VARIACIÓN DE LA

DISTANCIA INTERPLANAR VS DIÁMETRO DE LOS NANOTUBOS A LO LARGO DEL REACTOR. 37

FIGURA 3.7 PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS DE LA MUESTRA DEL CM 19 Y 27; ENTRE LOS ÁNGULOS  $2\theta = (42 - 46.5)$ , CON PICOS DE DIFRACCIÓN PARA NANOTUBOS DE CARBONO (CUADROS NEGROS), PICOS DE MAYOR INTENSIDAD PARA  $Fe_3C$  (TRIÁNGULOS COLOR ROJO ARRIBA),  $Fe-A$  (ESTRELLAS AZULES) Y  $Fe-F$  (CIRCULO ROSA). 37

FIGURA 4.1 ESPECTRO RAMAN DE UN NANOTUBO METÁLICO Y DE UN NANOTUBO SEMICONDUCTOR EMPLEANDO UN HAZ DE 785 NM (1.58 EV), DONDE SE MUESTRA EL MODO DE VIBRACIÓN RBM CON LAS BANDAS D, G Y G'; POR OTRA PARTE, SE MUESTRA LAS BANDAS DE DOBLE RESONANCIA M E ITOLA Y LOS MODOS DE VIBRACIÓN DONDE SE DESPLAZAN LOS ÁTOMOS EN LOS MODOS DE VIBRACIONES ASOCIADAS A LAS BANDAS D Y G [38]. 40

FIGURA 4.2 MODO DE VIBRACIÓN ASOCIADO A LA BANDA D DEBIDO A LA RESPIRACIÓN DE UN ANILLO DE CARBONOS. 41

FIGURA 4.3 ESPECTRO RAMAN DE LOS CNTS DE PARED ÚNICA (SWCNTS) (CNI TECHNOLOGY CO.) Y DE PARED MÚLTIPLE (MWCNT), COMPARADOS CON LOS ESPECTROS RAMAN DEL GRAFITO HOPG ("HIGHLY ORIENTED PYROLITIC") Y DE GRAFITO POLICRISTALINO [44]. 43

FIGURA 4.4 ENERGÍAS DE TRANSICIÓN  $E_{ii}$  VS DIÁMETROS DE NANOTUBOS  $dt$  CALCULADOS PARA LOS SWCNTS CON UN HAZ DE  $\nu_0 = 2.9$  EV Y UNA DISTANCIA ENTRE CARBONOS  $aC - C = 0.142$  nm. LA REPRESENTACIÓN DE LAS LÍNEAS HORIZONTALES INDICAN VARIAS ENERGÍAS DEL HAZ, Y SOBRE EL ÁREA AZUL VERTICAL LAS DISTRIBUCIONES DE LOS DIÁMETROS; MOD(0) SON METÁLICOS  $E_{11M}$ , MOD(1) Y MOD(2)); Y SEMICONDUCTORES  $E_{11S}$ ,  $E_{22S}$ ,  $E_{33S}$  [45], [38]. 44

FIGURA 4.5 BANDAS EN D Y G EN EL ESPECTRO RAMAN DE MUESTRAS (SWCNT, DWCNT Y MWCNT) CON LÁSER DE EXCITACIÓN DE 785 NM [46]. 45

FIGURA 4.6 BANDAS (D, G, D', G', D+G Ó D+D', 2D' Y 2G) EN ESPECTROS RAMAN PARA MUESTRAS DE MWCNT A DIFERENTES TEMPERATURAS DE CRECIMIENTO (500 - 750 °C) NORMALIZADAS A LA INTENSIDAD DE LA BANDA G CON UN HAZ LÁSER DE 633 NM [46]. 46

FIGURA 4.7 IZQUIERDA: LOS TRES ESPECTROS SUPERIORES CORRESPONDEN A LOS NANOTUBOS DE CARBONO DE UNA PARED SIN DOPAR, CON DOPAJE TIPO N Y CON DOPAJE TIPO P, ASÍ MISMO, SE ILUSTRAN LOS ESPECTROS DEL GRAFENO, GRAFITO ALTAMENTE ORDENADO Y CARBÓN AMORFO. DERECHA: AJUSTE A LA BANDA G' EN DOS CURVAS LORENTZIANAS ( $GD'$  Y  $GP'$ ) DEL ESPECTRO RAMAN PARA LOS NANOTUBOS (9,1)

SWCNTS EN DIFERENTES POSICIONES A LO LARGO DEL TUBO, A UN PASO DE 25 NM CON LA TÉCNICA DE CAMPO CERCANO RAMAN [58].	49
FIGURA 4.8 ESPECTROS RAMAN DE LOS SWCNTS SIN DOPAR CECIDOS POR CVD CON TRATAMIENTO TÉRMICO POST-SÍNTESIS EN ATMOSFERA INERTE A: AS-GROWN, 200 °C, 400 °C Y 600 °C; BANDAS RBM ENTRE 100 – 350 CM <sup>-1</sup> Y G´ ALREDEDOR DE LOS 2550 – 2770 CM <sup>-1</sup> . ESPECTROS RAMAN MEDIDOS POSTERIOR AL TRATAMIENTO TÉRMICO EN CONDICIONES AMBIENTALES [58].	50
FIGURA 4.9 DEPENDENCIA DE LA BANDA G´ EN RELACIÓN CON LA ENERGÍA LASER PARA N-DOPED SWCNTS: A) ESPECTROS RAMAN PARA VARIAS ENERGÍAS LASER, B) POSICIÓN DEL PICO COMO FUNCIÓN DE LA ENERGÍA LASER OBTENIDA DEL AJUSTE EN “A” DE DOS LORENTZIANAS Y C) INTENSIDAD DE LA RELACIÓN $I_{GD'}/I_{GP'}$ COMO FUNCIÓN DE LA ENERGÍA LASER [58].	51
FIGURA 4.10 DIAGRAMA DE FASES PARA MATERIALES DE CARBÓN CON HIBRIDACIÓN SP <sup>2</sup> [61].	54
FIGURA 4.11 ESPECTRO RAMAN PARA LAS MUESTRAS: TA:C CON ~ 88% SP <sup>3</sup> ; TA-C:H CON ~ 70% SP <sup>3</sup> Y ~ 30% H [36].	55
FIGURA 4.12 ESPECTRO RAMAN PARA LAS MUESTRAS: A-C CON ~ MENOS DEL 20% SP <sup>3</sup> , TA-C:H POST-DEPOSITION EN VACÍO 600 °C; DONDE EL H TIENE MAYOR EFUSIÓN DE SP <sup>3</sup> QUE DE SP <sup>2</sup> [36].	56
FIGURA 4.13 DISPERSIÓN DEL PICO G PARA MUESTRAS TA-C:H CUANDO SE ESTÁ ALINEANDO AL INCREMENTAR LA TEMPERATURA. EL EJE Y ES LA PENDIENTE DE DEL AJUSTE EN LA POSICIÓN DE LA BANDA G VS LA LONGITUD DE ONDA DE EXCITACIÓN USADA EN LA MISMA MUESTRA [36].	57
FIGURA 4.14 IZQUIERDA: DISPERSIÓN DEL PICO G VS LA LONGITUD DE ONDA DEL HAZ LASER (ABAJO) CON SU RESPECTIVA ENERGÍA DE EXCITACIÓN (ARRIBA); DERECHA: DISPERSIÓN DEL FWHM EN EL PICO G EN CORRELACIÓN CON LA LONGITUD DE ONDA DEL HAZ LASER (ABAJO). LOS RESULTADOS DE AMBOS GRÁFICOS FUERON MEDIDOS EN VARIAS MUESTRAS CON DIFERENTE CONTENIDO DE SP <sup>2</sup> Y SP <sup>3</sup> [36].	58
FIGURA 4.15 DISPERSIÓN DEL PICO G EN LOS 3 DIFERENTES ESTADOS EN FUNCIÓN DE LA TRAYECTORIA DE AMORTIZACIÓN DE MATERIALES SP <sup>2</sup> /SP <sup>3</sup> CON HAZ DE LUZ EN EL RANGO UV Y VISIBLE [36].	60
FIGURA 4.16 DISPERSIÓN DE LA POSICIÓN DEL PICO G EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO CON LA MUESTRA TIPO TA-C:N. SE UTILIZÓ HAZ LASER CORRESPONDIENTE AL ESPECTRO UV (244 NM) Y VISIBLE (514.5 NM) PARA MEDIR LAS MISMAS MUESTRAS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NITRÓGENO [36] [49].	61

FIGURA 4.17 DISPERSIÓN DEL COCIENTE ID/IG EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE LA FUENTE DE EXCITACIÓN PARA MUESTRAS REPRESENTATIVAS [36].	62
FIGURA 4.18 DISPERSIÓN BANDA D EN FUNCIÓN DE LA ENERGÍA DE EXCITACIÓN LASER EN VARIAS MUESTRAS CON DISTINTAS HIBRIDACIONES Y DISPERSIÓN DE LA BANDA D DE GRAFENO [36] [49].	63
FIGURA 4.19 TRAYECTORIA DE AMORTIZACIÓN QUE MUESTRA LA VARIACIÓN RELACIONADA DE ID/IG CON DIFERENTES ENERGÍAS DE EXCITACIÓN EN 3 ESTADOS DE LOS MATERIALES SP <sup>2</sup> Y SP <sup>3</sup> [36].	63
FIGURA 4.20 RAMAN ESPECTRO EN LA REGIÓN DE LA BANDA D PARA GRAFITO Y PARA GRAFENO [37].	64
FIGURA 4.21 RAMAN DE LÁMINA DE GRAFENO CON DEFECTOS MEDIDOS CON HAZ LASER DE 633 NM, PARA DIFERENTES EF. LOS ESPECTROS SE NORMALIZAN CON RESPECTO A INTENSIDAD DE LA BANDA G: A) EL ESPECTRO RESALTADO EN ROJO CORRESPONDE A LA EF MÁS BAJA DE LOS EXPERIMENTOS. DOPAJE TIPO-H (EF NEGATIVO) Y DOPAJE TIPO N (EF POSITIVO), B) DIAGRAMA DEL CONTORNO DE LOS MISMOS DATOS MOSTRANDO LA INTENSIDAD DE LA SEÑAL RAMAN EN FUNCIÓN DEL DESPLAZAMIENTO DE EF Y RAMAN SHIFT [63].	65
FIGURA 4.22 ESPECTRÓMETROS RAMAN (1200 - 1750 CM <sup>-1</sup> ) EN LOS CM: 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 44, 46 Y 48 EMPLEANDO UN HAZ DE 514 NM, CADA MUESTRA ES LLAMADA SAMPLE (S-X).	66
FIGURA 4.23 ESPECTRÓMETROS RAMAN (2450-3100 CM <sup>-1</sup> ) EN LOS CENTÍMETROS: 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 44, 46 Y 48 UTILIZANDO HAZ DE 514 NM, CADA MUESTRA ES LLAMADA SAMPLE (S).	67
FIGURA 4.24 CORRIMIENTO DE LA BANDA G DE LOS ESPECTROS RAMAN EN DIFERENTES MUESTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO A LO LARGO DEL REACTOR.	69
FIGURA 4.25 DISPERSIÓN DEL ANCHO MEDIO DE LA BANDA G COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO.	70
FIGURA 4.26 CONTENIDO DE NITRÓGENO ELEMENTAL (N1S) COMO FUNCIÓN DEL ANCHO MEDIO (FWHM) EN LAS BANDAS G Y D EMPLEANDO EL HAZ DE 514 NM.	72
FIGURA 4.27 DISPERSIÓN DE LA BANDA D COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS A LO LARGO DEL REACTOR PARA ENERGÍAS DE EXCITACIÓN LASER DE 514 NM Y 633 NM.	73
FIGURA 4.28 DISPERSIÓN DE LA BANDA D Y G COMO FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE EXCITACIÓN DEL HAZ LASER PARA LAS MUESTRAS DE N-MWCNTS: S-15 CON MAYOR	

PORCENTAJE DE NITRÓGENO TIPO HEXAGONAL, S-27 CON ~ 30% DE HIBRIDACIÓN SP <sup>3</sup> EN EL TOTAL DE LA MUESTRA DEBIDO AL ENLACE C-C Y S-48, LA CUAL TIENE MAYOR PORCENTAJE DE NITRÓGENO TIPO PENTAGONAL SP <sup>3</sup> .	74
FIGURA 4.29 ANCHO MEDIO DE LAS MUESTRAS DE N-MWCNTS COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DENTRO DEL REACTOR DE SÍNTESIS PARA ENERGÍAS DE EXCITACIÓN LASER DE 514 Y 633 NM.	75
FIGURA 4.30 RELACIÓN DE LAS BANDAS ID/IG OBTENIDA DE LOS ESPECTRÓMETROS RAMAN A LO LARGO DE LOS CENTÍMETROS SELECCIONADOS (11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 44, 46 Y 48).	77
FIGURA 4.31 RELACIÓN DE COCIENTES DE ANCHOS MEDIOS DE LAS BANDAS D Y G DE LOS ESPECTROS DE LAS MUESTRAS DE N-MWCNTS A LO LARGO DEL REACTOR.	78
FIGURA 4.32 (A) RELACIÓN ID/IG COMO FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL N1S (AT. %) PARA LAS MUESTRAS S-12, S-15, S-19, S-23, S-27, S-33, S-40 Y S-48 A LO LARGO DEL REACTOR. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL N1S (%) COMO FUNCIÓN DEL COCIENTE DE LA RELACIÓN ID/IG PARA LOS CASOS DE DOPAJE TIPO (B) PIRIDÍNICO, (C) PIRRÓLICO Y (D) CUATERNARIO EN LAS MUESTRAS DE N-MWCNTS A LO LARGO DEL REACTOR.	79
FIGURA 4.33 IZQUIERDA) RELACIÓN DEL COCIENTE ENTRE LAS INTENSIDADES DE LAS BANDAS 2D Y G COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS DE N-MWCNTS A LO LARGO EL REACTOR. DERECHA) DISPERSIÓN DE LA BANDA 2D COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS A LO LARGO DEL REACTOR.	83
FIGURA 4.34 RELACIÓN DEL COCIENTE DE LAS BANDAS I2D/IG COMO FUNCIÓN DEL ANCHO MEDIO DE LA BANDA G PARA LAS MUESTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO A LO LARGO DEL REACTOR (NÚMERO CORRESPONDIENTE A LA POSICIÓN DE MUESTRA).	84
FIGURA 4.35 ANCHO MEDIO DE LA BANDA 2D DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LA MUESTRA DENTRO DEL REACTOR.	85
FIGURA 4.36 (A) ANCHO MEDIO DE LA BANDA D+D', (B) RAMAN SHIFT DE LA BANDA D+D' COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS DENTRO DEL REACTOR PARA NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO.	86
FIGURA 5.1 SECUENCIA ESPACIAL DE 64 ESPECTROS EELS EN INTERVALOS DE 0,63 NM. LAS SEÑALES CARACTERÍSTICAS DE C Y N SON DETECTADAS. INSET MUESTRA LA IMAGEN HAADF DEL NANOTUBO ANALIZADO Y LA LÍNEA INDICA LA EXPLORACIÓN DE LA SONDA DURANTE EL ANÁLISIS EELS [69].	95
FIGURA 5.2 CONFIGURACIÓN DE NITRÓGENO TIPO PIRIDÍNICO, PIRRÓLICO, SUSTITUCIONAL Y PIRAZOL DENTRO DE UNA RED GRAFÍTICA DE COORDINACIÓN SP <sup>2</sup> .	98

- FIGURA 5.3 ENERGÍA DE FORMACIÓN CALCULADA, IMÁGENES STM EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE DIFERENTES CONFIGURACIONES DE N-DOPAJE [19]. 98
- FIGURA 5.4 DIAGRAMAS ORBITALES MOLECULARES QUE MUESTRAN ESTADOS ELECTRÓNICOS ASOCIADOS CON DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ENLACE DEL NITRÓGENO EN LA RED SP<sup>2</sup> DEL CARBONO. (CÍRCULOS COMPLETOS Y VACÍOS DENOTAN ELECTRONES DE N Y C RESPECTIVAMENTE). SÓLO EL NITRÓGENO SUSTITUCIONAL CONDUCE A UN ESTADO DONANTE, MIENTRAS QUE EL TIPO PIRIDÍNICO Y PIRRÓLICO TIENEN ESTADOS ACEPTORES [72]. 99
- FIGURA 5.5 PRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS NANOTUBOS DOPADOS CON NITRÓGENO SUSTITUCIONAL, PIRRÓLICO, Y PIRIDÍNICO. SUMATORIA DENSIDAD DE ESTADOS DOS (LÍNEA VERDE) DE NANOTUBO (5,5) SUSTITUCIONAL, PIRRÓLICO Y PIRIDÍNICO N-DOPADO. CONTRIBUCIÓN DOS DEL ÁTOMO DE NITRÓGENO (LÍNEA ROJA), CONTRIBUCIÓN DE CARBONO (LÍNEA ROJA). 100
- FIGURA 5.6 A) ESPECTRO DE INSPECCIÓN REPRESENTATIVO SURVEY DE LOS COMPONENTES ELEMENTALES C1S, N1S, O1S, FE2P (% ATÓMICO) DE LA MUESTRA DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO, B) COMPOSICIÓN ELEMENTAL (AT. %) EN FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS 12, 15, 19, 23, 27, 33, 40, 48 Y 57 A LO LARGO DEL REACTOR. 102
- FIGURA 5.7 RELACIÓN DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL C/O Y C/(O+C+N+FE) COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS DENTRO DEL REACTOR. 103
- FIGURA 5.8 C) ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS DEL C1S, D) ESPECTRO DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE C1S DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO. 104
- FIGURA 5.9 IZQUIERDA) PORCENTAJES DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE ENLACE DENTRO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL C1S, DERECHA) PORCENTAJES TOTALES DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE ENLACE EN LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL CARBONO. 105
- FIGURA 5.10 IZQUIERDA) PORCENTAJES DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE ENLACE DENTRO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL N1S, DERECHA) PORCENTAJES TOTALES DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE ENLACE EN LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL NITRÓGENO. 106
- FIGURA 5.11 RELACIÓN DE VALOR DEL COCIENTE ENTRE LOS PORCENTAJES DE COMPOSICIÓN QUÍMICA EN LOS TIPOS DE INCORPORACIÓN DEL NITRÓGENO EN COMPARACIÓN CON EL TIPO PIRRÓLICO. COMPARACIÓN DEL VALOR DE LA RELACIÓN ID/IG DE LOS ESPECTROS RAMAN CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS A LO LARGO DEL REACTOR. 109

FIGURA 5.12 RELACIÓN DE VALOR DEL COCIENTE ENTRE LOS PORCENTAJES DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CARBONO CON RESPECTO AL ENLACE DE COORDINACIÓN SP <sup>2</sup> , EN COMPARACIÓN CON LA COORDINACIÓN DE ENLACE SP <sup>3</sup> Y FE-C. COMPARACIÓN DEL VALOR DE LA RELACIÓN ID/IG DE LOS ESPECTROS RAMAN CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS A LO LARGO DEL REACTOR.	110
FIGURA 5.13 ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN DEL HIERRO (FE2P) EN LAS MUESTRAS S-12, S-19, S-27, S-40 Y S-48.	111
FIGURA 5.14 ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS PARA LA REGIÓN DEL FE2P DE LA MUESTRA EN EL CENTÍMETRO 12.	112
FIGURA 5.15 DIFERENTES GRUPOS FUNCIONALES SOBRE LAS PAREDES DE LOS NANOTUBOS PRISTINE Y NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO [75].	113
FIGURA 5.16 COMPOSICIÓN QUÍMICA (%) DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE GRUPOS OXIGENADOS QUE SE ENCUENTRAN SOBRE LA SUPERFICIE DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO EN FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS DENTRO DEL REACTOR.	114
FIGURA 5.17 IZQUIERDA) PORCENTAJES DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE ENLACE DENTRO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL O1S, DERECHA) PORCENTAJES TOTALES DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE ENLACE EN LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL OXÍGENO.	115
FIGURA 5.18 RELACIÓN DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL C/O DE LAS DIFERENTES MUESTRAS A LO LARGO DEL REACTOR.	117
FIGURA 6.1 RECUBRIMIENTO DE CAPAS DE COMPÓSITO GRAFTED CSCNTS A BASE DE CNTS PARA LA PREVENCIÓN DE OXIDACIÓN/CORROSIÓN DE MATERIALES METÁLICOS (PRUEBA DE 3000 HORAS) [76].	121
FIGURA 6.2 A) RESIDUOS DE ÓXIDOS DE HIERRO DESPUÉS DE LA OXIDACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO CNTS AS-GROWN DENTRO DEL TUBO DE CUARZO A 900 °C (ZONA 1: PARTE MÁS OSCURA, ZONA 2: PARTE MÁS CLARA); B) PATRÓN DE RAYOS X EN LOS RESIDUOS DE NANOTUBOS DE CARBONO EL CUAL CORRESPONDE A HEMATITA FE <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CON UN CONTENIDO DE 70.8 WT. % DE HIERRO Y UN 29.2 WT. % DE OXÍGENO [77].	123
FIGURA 6.3 POSIBLES GRUPOS FUNCIONALES EN LAS PUNTAS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO B) GRUPOS HIDROXILOS EN LOS BORDES DE LAS PAREDES GRAFÍTICAS CON UN POSIBLE CARÁCTER FENÓLICO, D) TIPO ÉTER CUANDO SE SUSTITUYE UN OXÍGENO POR UN CARBONO EN EL BORDE, A) GRUPOS CARBOXILOS PUEDEN RESULTAR EN GRUPOS ANRIDOS CARBOXÍLICOS E). LOS GRUPOS CARBONILOS PUEDEN CONDENSARSE EN GRUPOS LACTONA F) DESDE LOS GRUPOS LACTOL G). EXISTEN LOS GRUPOS CARBONYLOS C) O EN ARREGLOS COMO LA ESTRUCTURA DE QUINONES H).	

LOS GRUPOS (A, B, E, F Y G) PRESENTAN LIGERO CARÁCTER ÁCIDO [80]. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS POSIBLES GRUPOS FUNCIONALES NITROGENADOS Y OXIGENADOS PRESENTES EN LA RED GRAFÍTICA DE CNX [78].	124
FIGURA 6.4 PARTÍCULAS METÁLICAS ADHERIDAS SOBRE LA SUPERFICIE DE N-CNT Y N-GRAFENO [79].	125
FIGURA 6.5 A) ESPECTROS ATR-FTIR DE MUESTRAS DE CNX (S-09, S-21, S-27, S-31, S-38, S-41, S-47, S-57), B) INSET COMPARACIÓN DE MUESTRAS S-12, S-57 ENTRE LOS 1900 CM <sup>-1</sup> – 2300 CM <sup>-1</sup> .	127
FIGURA 6.6 A) CURVA TG DE CNX (S-09, S-21, S-27, S-31, S-38, S-41, S-47 Y S-57); B) PUNTOS DE OXIDACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO VS POSICIÓN DE LA MUESTRA A LO LARGO DEL REACTOR (TODAS LAS MUESTRAS).	128
FIGURA 6.7 IZQUIERDA: CONTENIDO RESIDUAL DE ÓXIDOS DE HIERRO (WT. %) EN FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DENTRO DEL REACTOR PARA LAS MUESTRAS S-11, S-15, S-19, S-21, S-23, S-25, S-27, S-31, S-33, S-40, S-48 Y S-53. ÁREA SUPERFICIAL DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO CALCULADOS A PARTIR DE SU DIÁMETRO Y LARGO COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN A LO LARGO DEL REACTOR. DERECHA: DIÁMETRO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO EN FUNCIÓN DEL LARGO PARA DIFERENTES MUESTRAS A LO LARGO DEL REACTOR.	131
FIGURA 6.8 (A) CNX DENTRO DEL SUSTRATO DE TUBO DE CUARZO A TEMPERATURA AMBIENTE, (B) CNX POSTERIOR A LA OXIDACIÓN A 600 °C DURANTE 10 MINUTOS CON CONDICIONES AMBIENTALES, (C) IMAGEN A CONTRALUZ DEL SUSTRATO DE CUARZO CON OXIDOS DE HIERRO PROVENIENTE DE LOS CNX. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ÓXIDO DE HIERRO CON FASE HEMATITA FE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PROVENIENTE DE LOS RESIDUOS DE LAS MUESTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO S-11 - S-13, S-18 - S-19, S-27 – S-28, S-56 – S-59. PDF33-0664 ICDD.	134
FIGURA 7.1 CURVAS DE MAGNETIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS FE <sub>3</sub> C EN LOS NANOTUBOS DE CARBONO [97].	139
FIGURA 7.2 FUERZA COERCITIVA H <sub>c</sub> Y MAGNETIZACIÓN REMANENTE M <sub>R</sub> DE NANOPARTÍCULAS DE FE <sub>3</sub> C EN NANOTUBOS DE CARBONO [97].	140
FIGURA 7.3 SIMULACIONES MICROMAGNÉTICAS DE UNA NANOPARTÍCULA DE FE: VARIANDO LOS PARÁMETROS MORFOLÓGICOS DE LARGO Y DIÁMETRO Y VARIANDO LA INCLINACIÓN EN GRADOS DE LA NANOPARTÍCULA [90].	141
FIGURA 7.4 CURVAS MAGNÉTICAS DE HISTÉRESIS PARA LAS MUESTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO S-15, S-11, S-19, S-27 A TEMPERATURAS DE A) 10 K Y B) 300 K.	142

FIGURA 7.5 CONCENTRADO DE PARÁMETROS MAGNÉTICOS: SATURACIÓN, COERCITIVIDAD, REMANENCIA Y LA RELACIÓN DE REMANENCIA/SATURACIÓN EN FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES A LOS CENTÍMETROS 11, 15, 19, 21, 23, 25, 27, 31, 33, 40, 48, 52 A DOS TEMPERATURAS 10 K Y 400 K.	143
FIGURA 7.6 PATRÓN DE DIFRACCIÓN PARA CNX (MUESTRA S-15). COMPARACIÓN DE PICOS DE DIFRACCIÓN EN EL RANGO 40-48 ° PARA $Fe_3C$ Y A- $Fe$ .	145
FIGURA 8.1 ESTRUCTURAS DE CARBONO SIMULADO UTILIZANDO EL POTENCIAL DE TERSOFF IMPLEMENTADO EN EL SOFTWARE LAMMPS Y APLICANDO UNA TÉCNICA DE CALENTAMIENTO-ENFRIAMIENTO PARA OBTENER MUESTRAS NANOPOROSAS CON DIFERENTES GRADOS DE AMORFICIDAD. A PARTIR DE ESTAS ESTRUCTURAS LAS ÁREAS SUPERFICIALES SE CALCULARON UTILIZANDO UN ALGORITMO BASADO EN CONNOLLY. A) CARBONO NANOPOROSO ALTAMENTE AMORFO CON LIGERAS REGIONES GRAFÍTICAS. B) CARBONO NANOPOROSO AMORFO CON REGIONES GRAFÍTICAS DESORDENADAS. C) CARBONO NANOPOROSO CON UN ALTO GRADO DE GRAFITIZACIÓN.	151
FIGURA 8.2 PERFIL DE PESO DE MATERIAL SINTETIZADO (CNX) VS PERFIL DE TEMPERATURA DEL REACTOR. MUESTRAS SELECCIONADAS PARA MEDICIONES DE VOLTAMPEROMETRÍA: 13, 16, 19, 23, 27, 31, 35, 40, 44, 48, 52 Y 57.	154
FIGURA 8.3 MEMBRANAS DE CNX SOBRE PAPEL FILTRO DE NYLON. AMBAS MUESTRAS ENCIMA DE UN VIDRIO CORNING.	155
FIGURA 8.4 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO MEDIANTE LA COMPRESIÓN SOBRE MALLA DE ACERO DE LA MUESTRA DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO DENTRO.	157
FIGURA 8.5 CELDA ELECTROLÍTICA DE 3 ELECTRODOS EN SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA ACIDA DE 0.5 M DE $H_2SO_4$ . ELECTRODO DE TRABAJO: MALLA DE ACERO INOXIDABLE, ELECTRODO DE REFERENCIA: AG/AGCL, ELECTRODO AUXILIAR: MALLA DE PLATINO.	158
FIGURA 8.6 EQUIPO DE MEDICIÓN DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA VSP BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS.	158
FIGURA 8.7 VOLTAGRAMAS CÍCLICOS (CAPACITANCIA EN FUNCIÓN DE E/V (AG/AGCL) DE LAS MUESTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO A LO LARGO DEL REACTOR 13, 16, 19, 23, 27, 31, 35, 40, 44, 48, 52 Y 57 A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO 10, 20, 50, 100, 200, 300 Y 500 MV/S.	160
FIGURA 8.8 CAPACITANCIA INTRÍNSECA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO COMO FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LA MUESTRA PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.	161

FIGURA 8.9 CAPACITANCIA DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LAS MUESTRAS 13, 16, 19, 23, 27, 31, 35, 40, 44, 48, 52 Y 57 A LO LARGO DEL REACTOR COMO FUNCIÓN DE DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.	163
FIGURA 9.1 (A) NANOPOROS DE GRAFENO HIDROGENADOS, (B) HIDROXILADOS; (C) VISTA LATERAL DEL SISTEMA DE SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR DEL RECHAZO DE SALES Y FILTRACIÓN DE MOLÉCULAS DE AGUA A TRAVÉS DE UN NANOPORO EN UNA RED SP <sup>2</sup> DE GRAFENO Y (D) PERMEABILIDAD CALCULADA DEL AGUA PARA EL GRAFENO NANOPOROSO FUNCIONALIZADO CON HIDRÓGENO E HIDROXILO CON DIVERSOS TAMAÑOS DE PORO. LA PERMEABILIDAD DEL AGUA VARÍA DE MANERA APROXIMADA Y LINEAL CON EL ÁREA DE LOS POROS HIDROXILADOS O HIDROGENADOS [107].	165
FIGURA 9.2 EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DE CONFIGURACIÓN DE LA MEMBRANA DE GO, FILTRACIÓN DE AGUA POR PORO (A-C) Y RECHAZO DE LA SAL (D-F) DE LAS MEMBRANAS BICAPA: (A, D) EFECTOS DE LA PRESIÓN, (B, E) EFECTOS DE LA SEPARACIÓN DE CAPAS EN DIFERENTES POROS ( $\phi = 0 \text{ \AA}$ Y $\phi = 19,6 \text{ \AA}$ ), Y (C, F) LOS EFECTOS DEL DESPLAZAMIENTO DE PORO A UNA SEPARACIÓN DE CAPA CON ESPACIADO DE $8 \text{ \AA}$ [106].	166
FIGURA 9.3 ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL ESPECTRO DE DIÁMETRO MEDIO DEL TAMAÑO DE FILTRACIÓN DIVIDIDO POR TAMAÑO DE PARTÍCULA $0.0001 - 100 \text{ \mu M}$ Y RANGO DE FILTRACIÓN: ÓSMOSIS INVERSA, NANOFILTRACIÓN, ULTRAFILTRACIÓN, MICROFILTRACIÓN Y FILTRACIÓN CONVENCIONAL [109].	167
FIGURA 9.4 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE (A) UNA RED SP <sup>2</sup> DE GRAFENO, (B) UNA RED DE ÓXIDO DE GRAFENO [111].	168
FIGURA 9.5 PATRONES XRD DE MEMBRANAS DE GO EMPAPADAS EN VARIOS DISOLVENTES POLARES $\sim 8-13 \text{ \AA}$ [113].	169
FIGURA 9.6 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE EL MÉTODO DE HUMMER MODIFICADO.	170
FIGURA 9.7 COMPARACIÓN DE DOS EXPERIMENTOS VARIANDO EL TIEMPO EN 2 Y 4 HORAS PARA LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE EL MÉTODO DE HUMMER.	171
FIGURA 9.8 DISPERSIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE SPRAY-COATING EN LA MEMBRANA DE POLISULFONA	172
FIGURA 9.9 ESQUEMA DE LAS CLASES DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS [114]. MEMBRANA TIPO COMPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA POSTERIOR A LA DEPOSICIÓN DE SOLUCIÓN DE OXIDO DE GRAFENO (1.0 Y 1.5 MG/ML) SOBRE POLISULFONA.	172
FIGURA 9.10 ESQUEMA DEL SISTEMA DE PRUEBA UTILIZADO TIPO CROSS-FLOW FABRICADO EN EL LABORATORIO [115]. CELDA DE FILTRACIÓN DE MEMBRANAS DE GO/PSU USADA PARA LAS PRUEBAS REALIZADAS EN ESTA TESIS.	173

- FIGURA 9.11 HISTOGRAMAS DEL TAMAÑO DE LA HOJA DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA 2 Y 4 HRS DE SÍNTESIS CON 0 MIN DE TRATAMIENTO DE EXFOLIACIÓN, POR TRATAMIENTO DE ULTRASONIDO Y CON 90 MIN DE TRATAMIENTO. 174
- FIGURA 9.12 MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO EN REPOSO DENTRO DE LAS SOLUCIONES DE AGUA, ETANOL -AGUA [1:3] VOLUMEN Y ETANOL. 175
- FIGURA 9.13 RECHAZO Y FLUJO DE SOLUCIÓN SALINA AL (0.2 WT. %) CON MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO. SÍNTESIS DE 2 HORAS, VARIANDO LOS PARÁMETROS DE CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO (MG/ML) Y SOLUCIONES POLARES AGUA, ETANOL. 176
- FIGURA 9.14 TENDENCIA AL RECHAZO Y FLUJO DE SOLUCIÓN SALINA AL (0.2 WT. %) CON MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO. SÍNTESIS DE 2 HORAS, VARIANDO LOS PARÁMETROS DE CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO (MG/ML) Y SOLUCIONES POLARES AGUA, ETANOL. 177
- FIGURA 9.15 RECHAZO CONTRA FLUJO DE SOLUCIÓN SALINA (0.2 WT. %) VARIANDO LA CONCENTRACIÓN EN LA SOLUCIÓN DE POST-TRATAMIENTO ETANOL AGUA EN RELACIÓN: [1:1], [1:2], [1:3] Y [1:4]. 178
- FIGURA 9.16 RECHAZO CONTRA FLUJO DE SOLUCIÓN SALINA (0.2 WT. %) VARIANDO LA CANTIDAD DE DEPOSICIÓN SOBRE LA MEMBRANA DE POLISULFONA A 60 Y 80 VECES DE REPETICIÓN. 179
- FIGURA 9.17 (A) MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE LA MEMBRANA DE ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE POLISULFONA PREVIO Y POSTERIOR A LAS MEDICIONES DE RECHAZO DE SOLUCIÓN SALINA (0.2 WT. %) A TRAVÉS DEL SISTEMA CROSS FLOW; (B) MICROGRAFÍA AFM DE LA SUPERFICIE DE LA MEMBRANA DE ÓXIDO DE GRAFENO. (C) PERFIL DE ALTURA SOBRE LA SUPERFICIE DE LA MEMBRANA DE ÓXIDO DE GRAFENO (LÍNEA VERDE). 180

## Abreviaturas

BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
BZ	Zona de Brillouin
CBx	Nanotubos de carbono dopados con boro
CNT	Nanotubo de carbono
CNTs	Nanotubos de carbono
CNx	Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno
MWNTCNx	Nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno
CVD	Deposición química de vapor
DOS	Densidad de estados
DTG	Termogravimetría diferencial
DWCNT	Nanotubos de carbono de doble pared
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EELS	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones
ETEM	Microscopía electrónica de transmisión ambiental
FCC	Cúbica centrada en las caras
FFT	Trasformada rápida de Fourier
FWHM	Ancho a media altura
HOPG	Grafito pirolítico altamente ordenado
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ICDD	Centro internacional de datos de difracción
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NCs	Nanocumulos
NP	Nanopartículas
PECVD	Deposición química de vapor mejorada con plasma
SAED	Difracción de electrones en área seleccionada
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
VLS	Vapor líquido sólido

VSS	Vapor sólido-sólido
WDS	Espectroscopía de rayos X de longitud de onda dispersiva
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
GO	Óxido de grafeno
RGO	Óxido de grafeno reducido

## Resumen

En esta tesis se presentan la segunda parte del estudio sistemático de síntesis y caracterización de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNx) mediante la técnica de deposición química de vapores (CVD). Partimos de los análisis referentes a la morfología de los CNx discutidos en la sección de **Antecedentes del trabajo**, posteriormente con la misma metodología de análisis de resultados dependientes de la posición de la muestra dentro del reactor, se indaga y amplía las caracterizaciones de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante las técnicas de espectroscopía (Raman, XPS, FTIR), cálculos computacionales (teoría del funcional de la densidad), magnética (curvas de histéresis), térmica (análisis termogravimétrico) y electroquímica (voltamperometría cíclica).

Los análisis de resultados espectroscópicos muestran como los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno tienen propiedades diferentes dependiendo de la posición de síntesis dentro del reactor como en el caso de la capacitancia, remanencia magnética o grupos funcionales las cuales son de interés en el caso de aplicaciones como celdas para baterías y transporte de fármacos en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Una de los beneficios de este estudio sistemático donde se colectan y estudian las muestras de CNx centímetro por centímetro a lo largo del reactor es que asimilaría a obtener muchas síntesis de CNx por separado con variaciones en pequeñas cantidades de sus especies. Esto significó que además de obtener y concatenar información del sistema por múltiples técnicas de caracterización teniendo de común denominador la posición de la muestra dentro del reactor, nos permitió distinguir a detalle la interacción, efecto y evolución que provocan los cambios de las especies de carbono, nitrógeno, oxígeno y hierro en un material nanoestructurado 1D el cual tiene propiedades diferentes de los nanotubos de carbono sin dopar.

Otra de las ventajas es que en posteriores síntesis de CNx con las mismas condiciones experimentales la reproducibilidad del perfil temperatura-posición-peso se mantiene,

por lo que los resultados estudiados en esta tesis son válidos en futuros experimentos donde se requiera CNx sintetizados de alguna región en específico dentro del reactor.

De manera alteran se desarrolla el tema sobre desalinización de agua a través de membranas de óxido de grafeno, se describen los parámetros utilizados en la síntesis de óxido de grafeno y su variación respecto al rechazo de la solución salina con concentración de 0.2 wt. % dentro del rango de filtración por ósmosis inversa.

**Palabras clave:** Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, CVD y óxido de grafeno.

## Abstract

This thesis presents the second part of the systematic study of synthesis and characterization of nitrogen doped carbon nanotubes (CNx) by chemical vapor deposition (CVD). We start from morphology analyzes of the CNx discussed in the *background section*, then we follow the same analysis methodology results depending on the position of the sample inside reactor, some others characterizations have been upgrade to understand the physicochemical properties: (Raman, XPS, FTIR), computational calculations (density functional theory), magnetic (hysteresis curves), thermal (thermogravimetric analysis) and electrochemistry (cyclic voltammetry).

Analyzes of spectroscopic results show how nitrogen-doped carbon nanotubes have different properties depending where the samples take place inside the reactor. We present the results in terms of capacitance, magnetic remanence or functional groups which are of interest in the case of applications as cells for batteries and drug transport in nitrogen-doped carbon nanotubes.

One of the benefits of this systematic study where samples of CNx centimeter per centimeter throughout the reactor are collected and studied is that it would assimilate to obtain many CNx synthesis separately with variations in small quantities of its species. This has sense if in addition to obtaining and concatenating system information by multiple characterization techniques having a common denominator the position of the sample inside the reactor, allowed us to distinguish in detail the interaction, effect and evolution caused by changes in carbon species, nitrogen, oxygen and iron in a nanostructured material 1D which has properties different from the non-doped carbon nanotubes.

Another advantage is that in subsequent CNx syntheses with the same experimental conditions the reproducibility of the temperature-position-weight profile is maintained, so the results studied in this thesis are valid in future experiments where CNx synthesized from some region inside reactor.

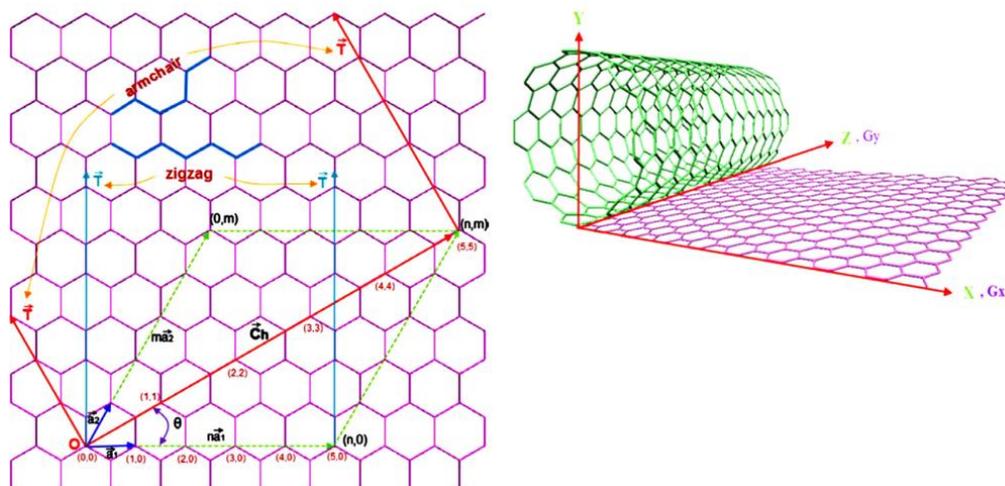
Alternately, water desalination by graphene oxide membranes study has been developed, we focus in the parameters used in the synthesis of graphene oxide and its variation with respect to the rejection of saline solution.

**Keywords:** n-doped carbon nanotubes, CVD and graphene oxide.

# CAPITULO 1: Introducción

## 1.1 Estructura de los nanotubos de carbono

La estructura de los nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNT) se compone de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma, dependiendo del ángulo de enrollamiento tiene ciertas propiedades; es decir, tomando como analogía una hoja de papel representando a una hoja de grafeno, al enrollarla por los extremos más largos se forma un cilindro sin quiralidad, también conocido como ángulo de ensamblaje. Si los extremos no coinciden le estaríamos dando quiralidad a la hoja (**Figura 1.1**).

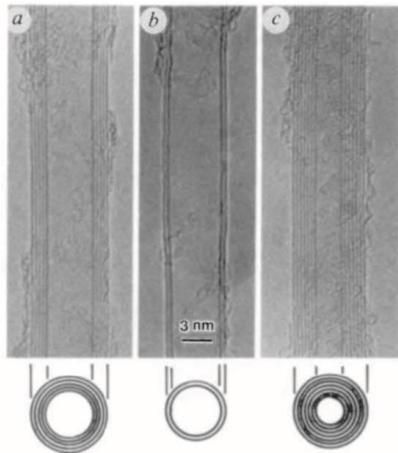


**Figura 1.1** Enrollamiento de una hoja de grafeno sobre el vector quiral hasta formar un nanotubo de carbono [1].

El nanotubo de carbono (CNT) de una sola capa está conformado por átomos de carbono con tres primeros vecinos mediante dos enlaces simples y uno doble situados todos sobre un mismo plano con una separación entre ellos de 1.425 Å. Los CNTs son una forma alotrópica del carbono con hibridación  $sp^2$ , en contraste se encuentran el diamante con hibridación  $sp^3$  o los carbinos con hibridación  $sp$ .

Además de los CNTs de una sola capa o “*Single Walled Carbon Nanotube*” (SWCNT), existen nanotubos enrollados concéntricamente como si fuera un cable coaxial conocidos como “*Doble Walled Carbon Nanotube*” (DWCNT). Tanto el SWCNT como

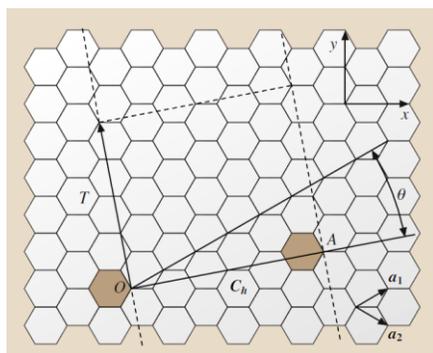
el DWCNT son nanotubos de pocas capas. Cuando están formados por tres o más capas se denominan nanotubos de carbono de múltiples capas o “*Multiwall Carbon Nanotube*” (MWCNTs). Los acomodos de las láminas de grafito de una red hexagonal tienen apilamiento en forma ABABAB [2]; de tal modo que los diámetros de cada tubo dependen directamente del número de capas que contienen los nanotubos. En el caso del SWCNT los diámetros son generalmente de ~ 0.7 a 10 nm; sin embargo, las longitudes son del orden de micras, por tanto, tenemos una relación de cociente longitud/diámetro de cuatro a cinco órdenes de magnitud por lo que se consideran como una estructura unidimensional (1D) [3].



Dimension	0-D	1-D	2-D	3-D
isomer	C <sub>60</sub> fullerene	nanotube carbyne	graphite fiber	diamond amorphous
hybridization	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> (sp)	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
density [g/cm <sup>3</sup> ]	1.72	1.2-2.0 2.68-3.13	2.26 ~ 2	3.515 2-3
Bond Length [Å]	1.40(C=C) 1.46(C-C)	1.44(C=C)	1.42(C=C) 1.44(C=C)	1.54(C-C)
electronic properties	semiconductor E <sub>g</sub> = 1.9eV	metal or semiconductor	semimetal	insulating E <sub>g</sub> = 5.47eV

**Figura 1.2** Imagen de los nanotubos de carbono vistos por microscopía electrónica de trasmisión en la modalidad de alta resolución en 1991 por lijima [4]. Tabla de características de las nanoestructuras a base de carbono nanoestructurados 0D, 1D y 2D.

Para comprender mejor el concepto de quiralidad de los CNTs y de la forma como están enrolladas las láminas se definirá su vector quiral  $C_h$  como:



$$OA = C_h = na_1 + ma_2 \quad \text{Ecuación (1.1)}$$

$$a_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}x + \frac{a}{2}y \quad a_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}x - \frac{a}{2}y$$

$$a = 1.42\sqrt{3}A$$

**Figura 1.3** Vectores unitarios  $a_1$ ,  $a_2$  y vector quiral  $C_h$  sobre un plano de grafeno en los puntos OA.

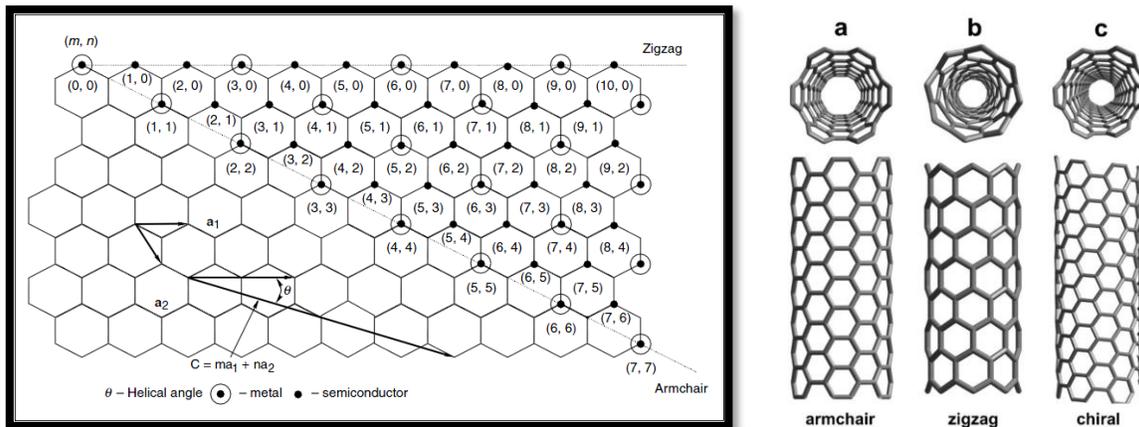
Donde  $a_1$  y  $a_2$  son los vectores unitarios en la red de grafeno ( $m,n$ ) son dos enteros que conectan un punto de la lámina de grafeno con el origen (0,0). El diámetro de los tubos y la dirección en la cual se encuentra enrollado se puede conocer mediante las siguientes ecuaciones:

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a_{c-c} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi} \quad \text{Ecuación (1.2)}$$

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad \text{Ecuación (1.3)}$$

Donde  $a = 1.42\sqrt{3} \text{ \AA}$  correspondiente al parámetro de red del grafeno,  $\theta$  define la dirección entre  $C_h$  y la dirección de enrollamiento *zigzag*, *armchair* o *quiral* (**Figura 1.4**). Las configuraciones ya conocidas con los índices ( $n,m$ ) para nanotubos son:

- a) ( $n, m$ ) donde  $n = m$ : armchair,  $\theta = 30^\circ$
- b) ( $n, 0$ ): zigzag,  $\theta = 0$
- c) ( $n \neq m$  y  $m \neq 0$ ): quirales  $n > m > 0$  y  $0 < \theta < 30^\circ$

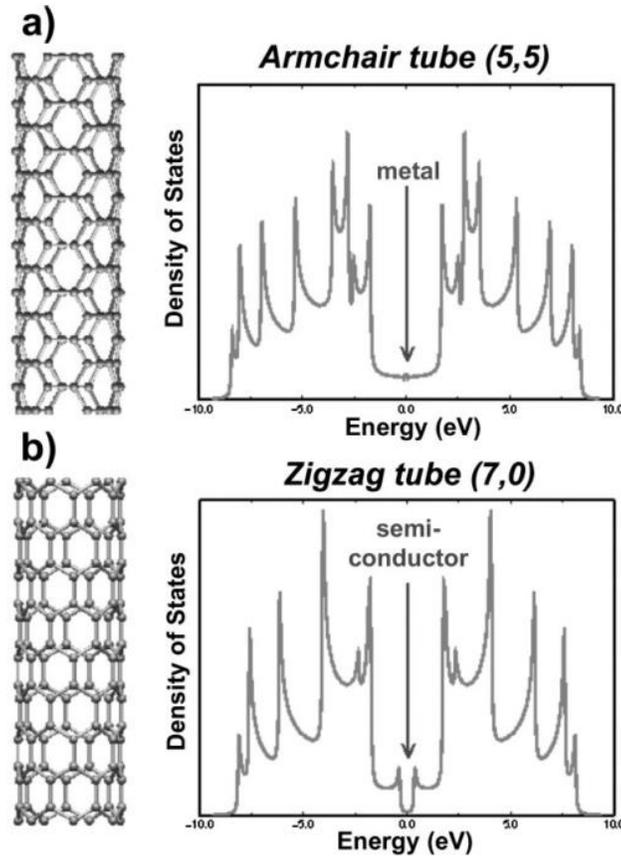


**Figura 1.4** Esquema de quiralidad en un plano de grafeno y nanotubos tipo: a) armchair b) zigzag y c) quirál [5].

Algunos estudios teóricos afirman que todos los nanotubos tipo armchair tienen comportamiento metálico y los zigzags semiconductores [6], con excepción de los que su vector quirál cumple la condición de comportamiento metálico (**Ecuación 1.4**).

$$\left(\frac{2n+m}{3}\right) = \text{entero} \quad \text{Ecuación (1.4)}$$

La dependencia del carácter del nanotubo sólo al variar n y m es sorprendente en el caso de los SWCNTs (**Figura 1.5**).



**Figura 1.5** Densidad de los estados electrónicos que presenta un nanotubo de carbono: a) tipo armchair (5,5) y b) tipo zigzag (7,0) [5].

Es importante mencionar que para el caso de los MWCNT el arreglo entre las capas concéntricas al principio puede ser tipo AB; pero también pueden presentarse el caso en el que las capas de los nanotubos tengan defectos de apilamiento lo que produce arreglos de tipo turbostráticos posteriormente las capas sucesivas se centrarán acomodadas de forma de manera aleatoria respecto a su antecesora. Estudios teóricos indican que la distancia entre las capas de MWCNTs es 3.39 Å [7], Experimentalmente se ha observado que la distancia es 3.4 Å, la cual es mayor a la

distancia entre capas del grafito (3.33 Å) pero menor a la del grafito turbostrático de 3.44 Å.

## 1.2 Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono

Las posibles aplicaciones de los nanotubos de carbono están relacionadas con algunas de sus propiedades más notorias, entre ellas destacan las siguientes: su elevado módulo de Young (1 TPa), alta conductividad térmica (6,600W/m·k), transporte de electrones ( $\sim 1\text{TA}/\text{cm}^3$ ) y elevado cociente longitud-diámetro (3-4 órdenes de magnitud mayor). Comercialmente se ha aprovechado más la propiedad mecánica en comparación con las demás propiedades. Al tener seis veces menos densidad y cien veces mayor resistencia que el acero, también, tiene la capacidad de deformación sin ruptura a alto estrés mecánico ( $45 \times 10^{12}$  Pa), alta conductividad térmica y eléctrica a temperatura ambiente sin degradarse en su tamaño manométrico con la morfología tubular. En la **Tabla 1.1** se resumen los valores de las propiedades antes mencionadas en comparación con los materiales más comunes según la aplicación.

**Tabla 1.1** Propiedades y características generales (geométricas, mecánicas, electrónicas, térmicas y magnéticas) de los nanotubos de carbono [8].

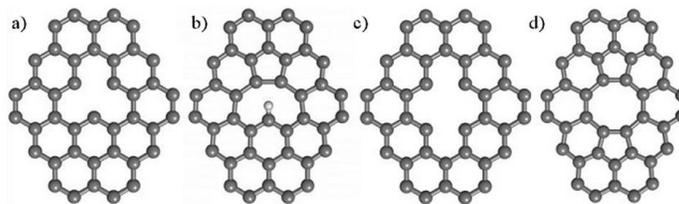
Propiedades	Características	
Geométricas	Capas	una/múltiples
	Diámetro	$\sim 0.4 \text{ nm a } >3 \text{ nm}$ (SWCNT) $\sim 1.4 \text{ nm a } >100 \text{ nm}$ (MWCNT)
	Longitud	$\sim 10^{-6} \text{ m} = \mu\text{m a cm}$
Mecánicas	Módulo de Young	$\sim 1 \times 10^{12} \text{ Pa} = 1 \text{ TPa}$ (hierro 0.2 TPa)
	Densidad	1.33 - 1.4 g/cm <sup>3</sup>
	Fuerza Tensil	$45 \times 10^{12} \text{ Pa} = 45 \text{ GPa}$ (Hierro 2GPa)
Electrónicas	Conductividad	Metálica / semiconductor
	Corriente de portadores	$\sim 1\text{TA}/\text{cm}^3$ (Cu 1GA/cm <sup>3</sup> )
	Movilidad	10 000- 50 000 cm <sup>2</sup> /(V.s)
Térmicas	Conductividad térmica	6 600 W/m.k
Magnéticas	Momento magnético	Depende del diámetro del nanotubo
		0.7 meV/T (d= 2.6nm) 1.5 meV/T (d= 5nm)

Las aplicaciones más importantes pueden dividirse en 4 grupos:

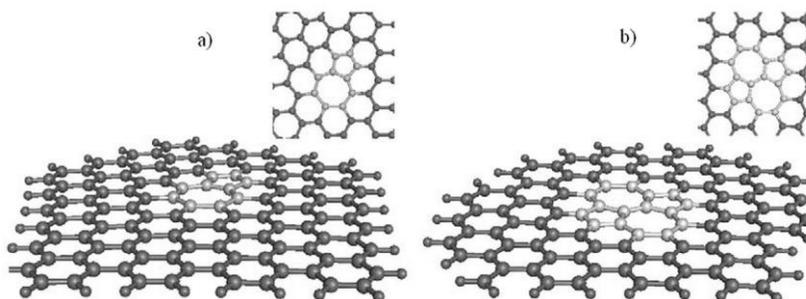
- Elaboración de materiales compuestos. Caracterizados porque su elevado cociente longitud-diámetro y alta conductividad eléctrica (10,000 – 50,000  $\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ ) hacen de los nanotubos componentes extraordinarios para la elaboración de materiales compuestos conductores [8].
- Construcción de dispositivos de emisión de campo. Elevado cociente longitud-diámetro (4 - 5 órdenes de magnitud mayor) de los nanotubos los hace excelentes candidatos para emisión de campo, es decir, la emisión de electrones de un sólido al someterse a un intenso campo eléctrico. En este sentido, una clara aplicación de los nanotubos de carbono es para la construcción de emisores de electrones.
- En electroquímica como material estable para electrodos pues no se oxidan (por debajo de los 300 °C). La baja resistencia de los nanotubos hace que sean interesantes en electroquímica, principalmente para electrodos de supercondensadores, ánodos de baterías de ion litio y para algunos componentes de las pilas de combustible [9] [10].
- En electrónica, los nanotubos de carbono pueden transportar densidades de corriente muy elevadas; y por eso, pueden usarse para interconectar transistores de un circuito integrado de silicio [11], o directamente para construir transistores de efecto de campo. Por otra parte, los nanotubos muestran absorción no lineal de luz.

### 1.3 Defectos en el crecimiento en los CNTs

La posibilidad de presencia defectos en cualquier estructura cristalina es probable a medida que los parámetros de calidad no se han perfeccionado, Incluso si ya se hubieran encontrado dichos parámetros, es muy probable que los productos no sean completamente perfectos. Por ejemplo, la propiedad de la fuerza de tensión en los CNT a medida que los defectos sean muchos decrece hasta ~ 85% siendo esta la más afectada; se pueden encontrar defectos de enlace incompleto o Stone-Wales (**Figura 1.7**) el cual se produce cuando la superficie del nanotubo sufre una perturbación [12].



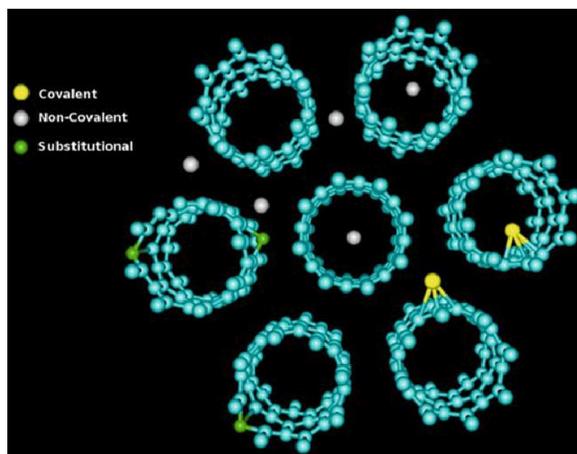
**Figura 1.6** Defectos en la red de grafeno de vacancias, mono vacancias; (a) antes y (b) después de la reconstrucción cristalina, terminación en H en restantes enlaces Di vacancia; (c) antes y (d) después de la reconstrucción [12].



**Figura 1.7** Defectos en la red de grafeno de Stone-Wales, configuración (a) simple 5-7 (b) 5-7-7-5 [12].

#### 1.4 Dopaje de los nanotubos de carbono

Varias aplicaciones en las que los CNTs pueden participar, requieren que se afecte una modificación fisicoquímica en su estructura, de esta manera controlar sus propiedades. Una manera de lograrlo este propósito es con el dopamiento. Mediante la participación de átomos o moléculas que interaccionen de forma covalente y no covalentemente con las superficies de los CNTs para la fabricación de compósitos en posibles aplicaciones futuras, así entonces es posible inducir el enlace dentro de la red grafitica de carbono con hibridación  $sp^2$  heteroátomos tal que le confieran propiedades fisicoquímicas ajenas a los CNT sin dopar. Típicamente las concentraciones de dopaje en los CNTs rondan entre el 1 – 3 % atómico [13]. Hay tres formas de dopamiento: exohedral o intercalación, endohedral o encapsulación y dopamiento en el plano o sustitucional (**Figura 1.8**).



**Figura 1.8** Modelos de representación para dopamiento en los nanotubos de carbono: a) endohedral (no covalente), b) exohedral (covalente) y c) sustitucional (dentro del plano del tubo).

#### 1.4.1 Nanotubos de Carbono dopados con nitrógeno CNx

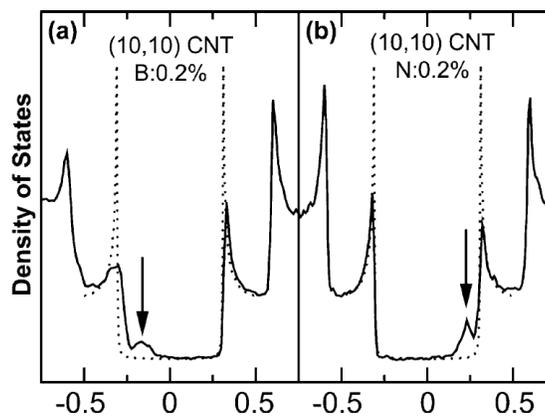
El dopaje de los CNx puede ser de dos formas, la primera es cuando dentro de la red gráfrica  $sp^2$  se encuentra un átomo de impureza que permite la formación de huecos (tipo P) sin que aparezcan electrones asociados a los mismos, como ocurre al romperse una ligadura; a los heteroátomos de este tipo se conoce como aceptores, ya que "aceptan" o toman un electrón resultando en un electrón faltante para completar la regla del octeto. Por el otro lado, se encuentran los heteroátomos dentro de la red gráfrica que aportan un electrón los cuales aportan un electrón al sistema gráfico.

Se sabe que el tipo de dopamiento en los nanotubos de carbono puede realizarse con boro para tipo  $p$  y nitrógeno para tipo  $n$  (CBx y CNx), de manera sustitucional con características electrónicas fuertemente localizadas en la banda de valencia o de conducción respectivamente, mejorando el número de estados electrónicos en el nivel de Fermi ( $E_f$ ); el cual depende de la localización y concentración de los dopantes. El nitrógeno puede generar un defecto en la estructura del nanotubo manteniendo los heteroátomos en las paredes, esto requiere una reordenación de los átomos con átomos vecinos de carbono en hibridaciones  $sp^2$  [14].

Hace más de 30 años se investigó que los átomos de nitrógeno son viables para introducirse en las capas del grafeno con concentraciones menores al 6.5 at. % [15]

[16], más recientemente al final de los 90's con la producción de CNx a temperaturas entre 800-1100 °C [17] investigadores introdujeron nitrógeno en la red con concentraciones entre los 0.7 - 4.5 at. %. Con el aumento en porcentaje atómico de incorporación de nitrógeno se espera un efecto de exceso de electrones donadores en las áreas donde el dopaje está presente, siendo esta más zona más reactiva que el grafito cristalino.

El cambio en la estructura electrónica en el dopaje de los CNT con átomos de boro se espera sea opuesto al efecto que tiene los átomos de nitrógeno, debido a que el boro tiene un electrón menos en comparación con el átomo de carbono así como el nitrógeno tiene un electrón más con respecto al carbono, por tanto, al integrarse a la red gráfica  $sp^2$  el boro o el nitrógeno inducen contribuciones en la densidad de estados por debajo o por encima con respecto a  $E_f$  dependiendo si el nanotubo tiene comportamiento tipo p o n respectivamente (**Figura 1.9**).

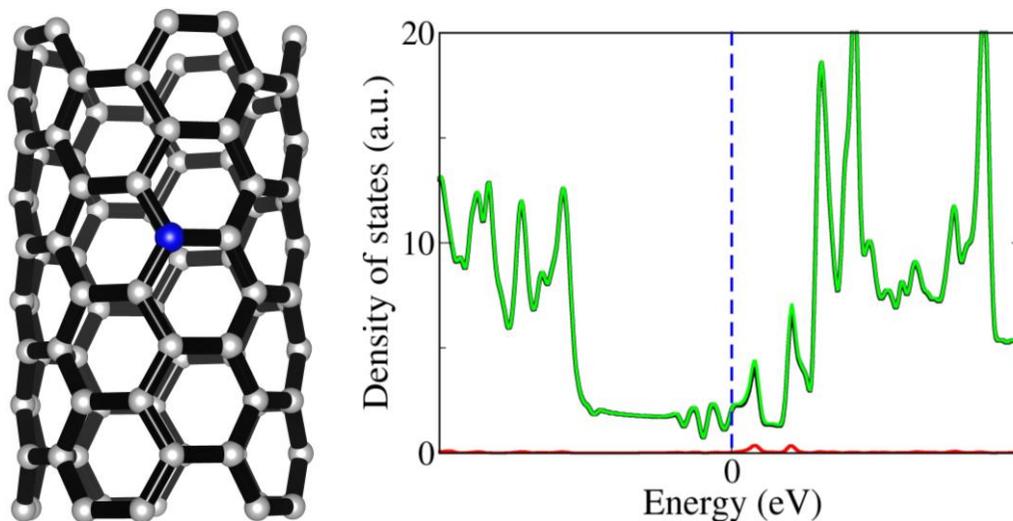


**Figura 1.9** Cálculo de la densidad de estados (DOS) usando los parámetros de tight-binding; líneas sólidas para nanotubos dopados y líneas punteadas para CNT no dopados: a) CNT dopado con boro (B: 0.2 at. % línea sólida) con un pico en la banda de valencia y b) CNT dopado con nitrógeno (N: 0.2 at. % línea sólida) con un pico en la banda de conducción [18].

Para los CNx, hay tres configuraciones más comunes de incorporación de nitrógeno sobre la red gráfica sustitucional o cuaternario, piridínico y pirrólico [19]. En los siguientes ejemplos se describe los tres tipos de dopaje en un nanotubo de carbono con quiralidad (5,5), es decir de tipo metálico. Se presentan los cálculos de primeros

principios utilizando el software de teoría funcional de densidad (DFT) SIESTA [20] para obtener la de densidad de estados en un nanotubo de 100 átomos el cual se dopa con átomos de nitrógeno, posteriormente se relaja la estructura y se calculan las contribuciones que tienen los diferentes tipos de dopaje dentro de la densidad de estados en el sistema. En la gráfica de la densidad de estados, la línea verde representa la contribución total de la densidad de estados que tiene el nanotubo metálico dopado de manera sustitucional, la línea negra representa la contribución debido a los átomos de carbono en el sistema y la línea roja representa la contribución del átomo de nitrógeno dentro del nanotubo.

En la **Figura 1.10** se presenta el caso del dopaje de nitrógeno tipo sustitucional o cuaternario. El átomo de nitrógeno sustituye a un átomo de carbono dentro de la red  $sp^2$  e induce un incremento en la densidad de estados que se localizan por encima del nivel de Fermi debido a la donación de electrones adicionales. Éste tipo de dopaje tiene comportamiento tipo n.

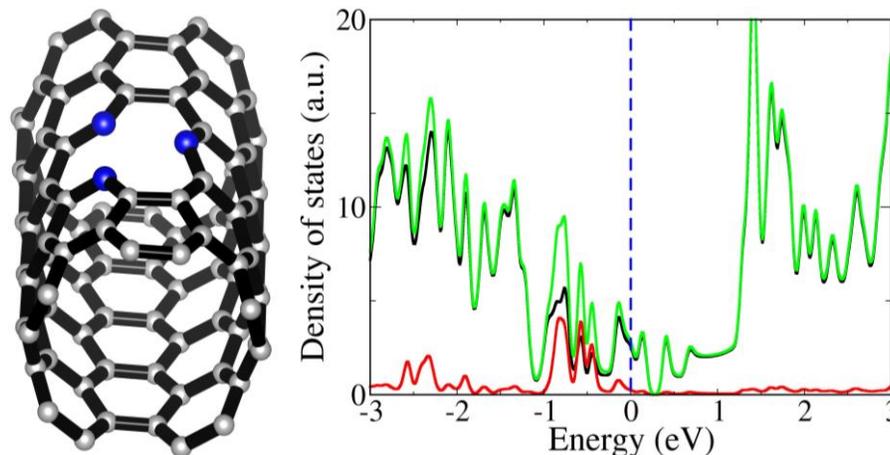


**Figura 1.10** Nanotubo de carbono (5,5) dopado con átomo de nitrógeno incorporado de manera sustitucional. Línea verde: densidad de estados electrónicos correspondiente al dopaje tipo sustitucional de todo el sistema (99 de carbono y 1 de nitrógeno), línea negra contribución de los átomos de carbono, línea roja contribución del átomo de nitrógeno.

Otro caso de tipo de dopaje sobre la red gráfica es el piridínico (**Figura 1.11**). En este caso un carbono es removido de la red creando una vacancia (V). En esta vacancia se acomodan tres nitrógenos (N), los cuales quedan enlazados en los átomos de carbono

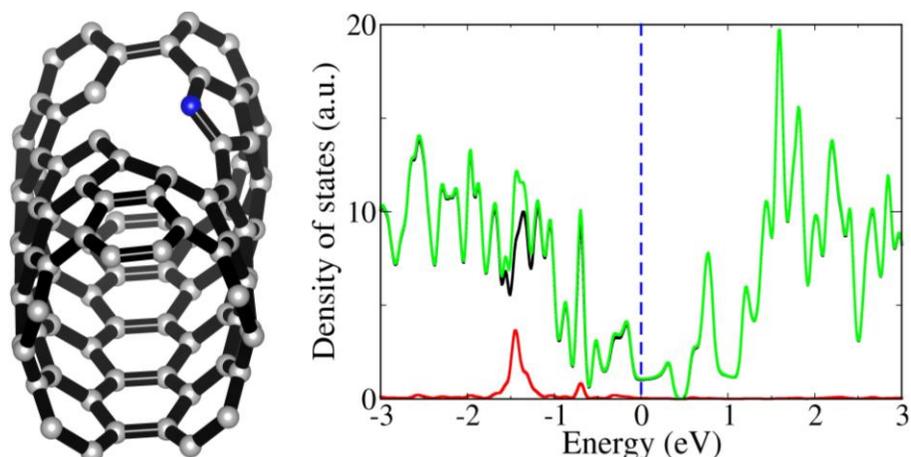
al interior del defecto. Esta configuración de 3 átomos de nitrógeno piridínicos concéntricos a una vacancia de un átomo de carbono se conoce como  $V_1N_3$  y genera una localización de estados por debajo del nivel de Fermi. Esto quiere decir que en el caso anterior de  $CN_x$ -SWCNT con dopaje tipo piridínico ( $V_1N_3$ ) se comporta a similitud del efecto que tiene un dopaje tipo p. En contraste se han estudiado diferentes quiralidades de SWCNTs ( $n,m$ ) con diferentes acomodos de vacancias y número de átomos de nitrógeno en el tipo dopaje piridínico ( $V_xN_x$ ) que resultan con comportamiento de tipo-n [21].

Por otro lado, es importante aclarar que el nitrógeno piridínico puede adoptar varias configuraciones de posición en torno a la vacancia o vacancias creadas o incluso puede que se sitúe en el borde de la red gráfica del nanotubo. El caso previamente descrito es el más estable y el que se describe en la mayoría de la literatura [22] [23].



**Figura 1.11** Nanotubo de carbono (5,5) dopado con átomos de nitrógeno incorporado de manera piridínica. Línea verde: densidad de estados electrónicos correspondiente al dopaje tipo piridínico con 96 átomos de carbono, 3 de nitrógeno y una vacancia, línea negra contribución de los átomos de carbono, línea roja contribución de los átomos de nitrógeno.

El tercer caso de dopaje de nitrógeno incorporado a la red es el pirrólico (**Figura 1.12**) donde la red adopta hibridación  $sp^3$  en la localización del nitrógeno. Esto es debido al pentágono que forma el nitrógeno con el carbono en el enlace de la vacancia, esta configuración contribuye con dos electrones tipo p a la densidad de estados y sólo genera una localización de estados por debajo del nivel de Fermi.



**Figura 1.12** Nanotubo de carbono (5,5) dopado con átomos de nitrógeno incorporado de manera pirrólica. Línea verde: densidad de estados electrónicos correspondiente al dopaje tipo pirrólico con 97 átomos de carbono, un átomo de nitrógeno y dos vacancias, línea negra contribución de los átomos de carbono, línea roja contribución de los átomos de nitrógeno.

Adicionalmente hay que señalar que al tener concentraciones bajas de dopaje en nitrógeno no modifica de manera significativa las propiedades mecánicas posiblemente causadas por los defectos provocados en los sitios del dopamiento en la red gráfica tubular, así lo describe Hernández et al., demostrando que para concentraciones por debajo del 0.5 at. % en CN<sub>x</sub>-MWCNTs el módulo de Young es de ~ 0.8 TPa en comparación con los nanotubos de carbono sin dopar con valores de 1 TPa [24] [25] [26].

## 1.5 Organización de la tesis

En este trabajo de investigación se presenta la secuencia inmediata del estudio sistemático de la síntesis y caracterización de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno realizado en la tesis de licenciatura [27]. En esta tesis se presentarán los resultados obtenidos por las técnicas de espectroscopía Raman, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA) y curvas de histéresis.

En el primer capítulo se introduce la estructura de nanotubos de carbón, propiedades, defectos y dopaje, posteriormente en el segundo capítulo se describen a grandes

rasgos los procesos y parámetros de las técnicas de caracterización utilizadas para la caracterización de los nanotubos de carbono en los diferentes apartados de este trabajo de tesis. En el tercer capítulo se realiza una revisión de los resultados más sobresalientes del trabajo realizado previamente en la tesis de licenciatura por las técnicas de caracterización SEM, TEM y XRD.

Posteriormente se presentan los capítulos (4 - 8) referentes al análisis de resultados que se obtuvieron de las diferentes técnicas de caracterizaciones espectroscópicas (Raman, XPS, FTIR), magnética (curvas de histéresis), térmica (análisis termogravimétrico) y electroquímica (voltamperometría cíclica) para los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno que fueron colectados a lo largo del reactor.

Por último, se presenta en el capítulo 9 los resultados correspondientes al trabajo de investigación alterno que se desarrolló durante la estancia de investigación de medio año sobre la desalinización de agua a través de membranas de óxido de grafeno, se describen los parámetros utilizados en la síntesis de óxido de grafeno y variaciones de parámetros de preparación de membranas de filtración dentro del rango ósmosis inversa.

## CAPITULO 2: Técnicas de caracterización

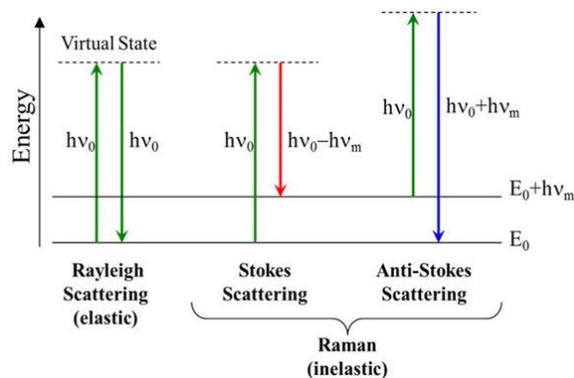
En este capítulo se exponen los fundamentos de las técnicas utilizadas en la caracterización de los nanotubos de carbono. Cada capítulo contiene su respectivo marco teórico que coadyuva a la comprensión y el esclarecimiento de los resultados obtenidos.

### 2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, es una técnica de dispersión aplicada en materiales los cuales requieren de una mínima preparación para su estudio mediante esta técnica, puede aplicarse para materiales sólidos o líquidos, en bulto, polvo o en película, además, tiene la ventaja de ser muy sensible a las longitudes de onda, a tensiones y arreglos en la composición química estructural y en especial, pueden diferenciarse compuestos orgánicos e inorgánicos.

La espectroscopía Raman es ampliamente utilizada en la caracterización de materiales gráfiticos, ya sea para determinar el grado del orden estructural o la presencia de defectos, especialmente en el caso de SWCNTs, permite obtener información molecular, estructura, vibracional, rotacional y translacional. La técnica de espectroscopía Raman se fundamenta en el análisis de la dispersión inelástica entre los fotones incidentes y las moléculas de la muestra que son irradiadas por un haz monocromado ya sea al ganar o perder un quantum de energía de excitación o de vibración cambiando su frecuencia.

Si las líneas de energía espectrales se encuentran por debajo a la frecuencia incidente se le conoce como Stokes. Ahora bien, si la dispersión tiene frecuencias superiores al incidente se denomina anti-Stokes. Las señales de dispersión anti-Stokes (menores a  $0 \text{ cm}^{-1}$ ), por lo general son menos intensas que las líneas Stokes (mayores a  $0 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Figura 2.1**). Cuando el modo de dispersión de los fotones tiene la misma frecuencia del haz monocromado (dispersión elástica) se le conoce como dispersión Rayleigh.



**Figura 2.1** Esquema para la visualización cualitativa de las dispersiones: Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes) cuando interacciona con una energía de excitación de haz láser  $E_0$  [28].

El espectro Raman es una gráfica de la dispersión inelásticamente de las moléculas irradiadas en función del cambio de frecuencia de energía (stokes, anti-stokes) provenientes de los niveles de modos de vibración excitados. Éste corrimiento regularmente se conoce como Raman *shift*. Comúnmente se acepta como intensidad (unidades arbitrarias) contra longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) donde  $8 \text{ cm}^{-1}$  equivalen a  $1 \text{ meV}$ . La espectroscopía Raman es una herramienta muy apropiada para investigar las configuraciones de enlace en los materiales pues es muy sensible a los modos vibracionales como lo son los enlaces covalentes de carbono en una red gráfica  $sp^2$ . Si se compara con la espectroscopía de infrarrojo puede decirse que son complementarias ya que las dos analizan los modos vibracionales, aunque no se basen en el mismo fenómeno físico. La **Tabla 2** enlista las principales diferencias entre las espectroscopías Raman e infrarrojo:

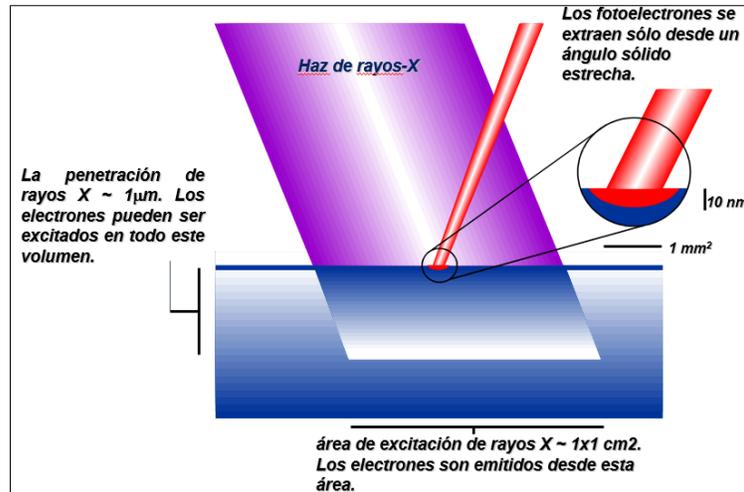
**Tabla 2** Comparación del uso de la espectroscopía Raman e infrarrojo.

Uso de la espectroscopía Raman	Uso de la espectroscopía IR
Especialmente para moléculas con vibraciones simétricas.	Especialmente para moléculas con vibraciones asimétricas.
Para obtener Raman la polarizabilidad de la molécula debe cambiar durante la vibración.	Para IR el momento dipolar de la molécula o del grupo debe cambiar durante la vibración.
La espectroscopía Raman no tiene la limitante de IR al manejar muestras	El IR no tiene problema con las muestras que presentan fluorescencia, pero sí con

disueltas en agua o altamente hidratadas, en cambio, su desventaja es para muestras que presentan fluorescencia	las muestras hidratadas o en soluciones acuosas.
Efecto de dispersión de haz de luz coherente y excitación de niveles energéticos.	Efecto de absorción de luz en un rango de energía a la frecuencia de excitación de enlace.

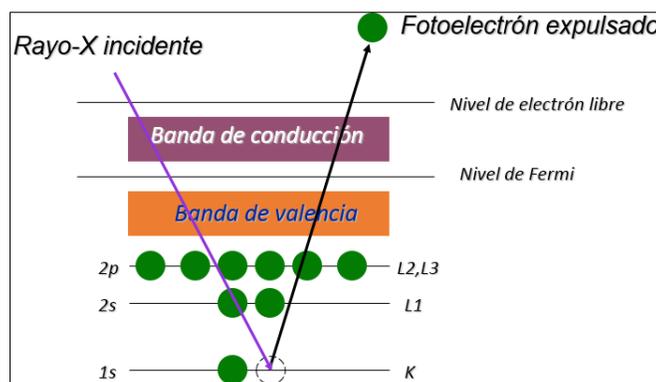
## 2.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS por sus siglas en inglés “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”) es una técnica usada para investigar la composición química de las superficies desarrollada en la mitad de 1960 por el grupo de Kai Siegbahn en la universidad de Uppsala. Un fotoelectrón es un electrón no confinado, es decir, que este se encuentra fuera de la órbita de algún nivel energético de un núcleo atómico. Para producir un fotoelectrón proveniente de una muestra, esta es irradiada con un haz monocromático de rayos X, lo que provoca la excitación y expulsión de los electrones (fotoelectrones) provenientes de la superficie de interés. A estos fotoelectrones se les miden sus energías, las cuales corresponden a las energías de enlace que tienen los electrones que fueron desprendidos de los átomos. De esta manera se puede detectar los elementos que pertenecen a la muestra y estudiar sus interacciones con otros átomos existentes. La profundidad y sensibilidad del análisis depende del equipo con el cual se realiza el estudio. Las profundidades típicas están entre los 3 nm hasta los 10 nm, por lo que se considera una técnica superficial del material (**Figura 2.2**).



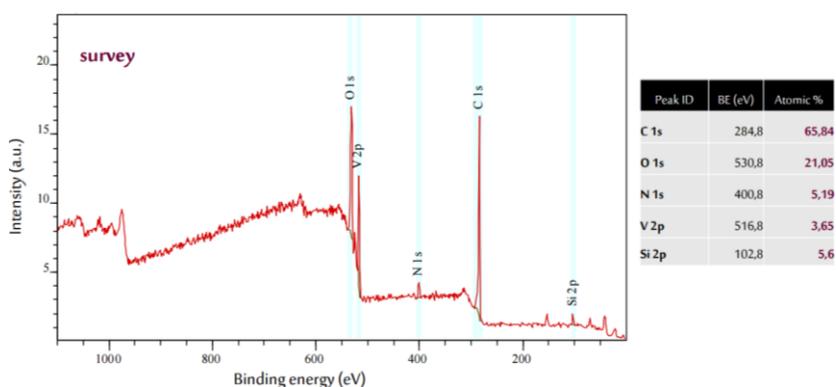
**Figura 2.2** Esquema de irradiación del haz de rayos-X sobre la muestra de interés.

En el caso de las espectroscopías de fotoelectrones hay una gama variada de técnicas analíticas (por ejemplo: Auger, EELS) regidas por la ecuación del efecto fotoeléctrico de Einstein  $h\nu = KE + BE + \phi$ ; donde  $h\nu$  se refiere a la energía del fotón,  $\phi$  indica la función de trabajo, BE hace referencia a la energía de enlace y KE indica la energía cinética del electrón que se ha expulsado. Dependiendo de la energía que irradie la muestra será el tipo de espectroscopía, para el caso de XPS se emplean rayos X, los cuales, típicamente rondan longitudes de onda de angstroms ( $1\text{\AA} = 1 \times 10^{-10}$  metros). Una de las condiciones para que el fotoelectrón sea expulsado es que debe superar la energía de conducción, subsecuentemente, el espectrómetro del XPS es capaz de identificar la capa energética donde proviene el electrón expulsado: 1s, 2s, 2p etc. (Figura 2.3).



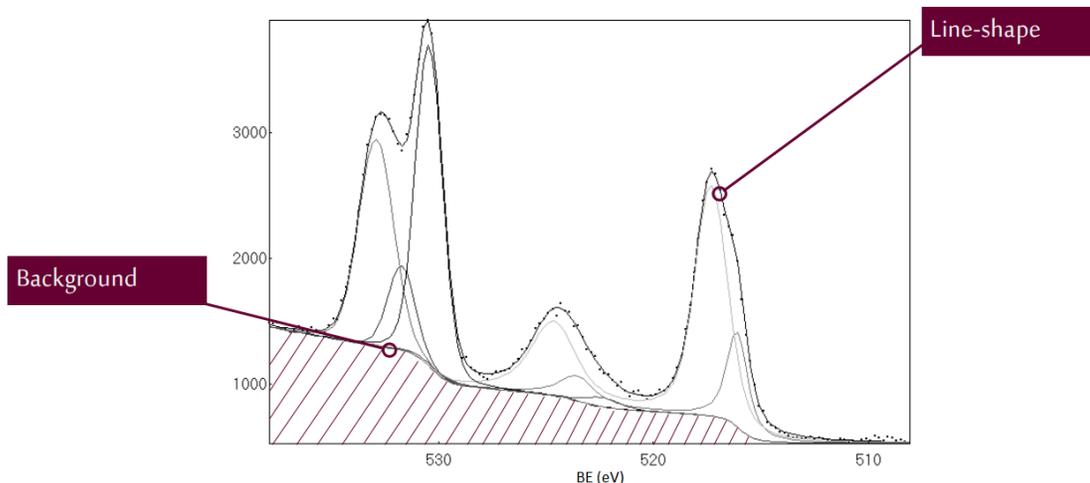
**Figura 2.3** Esquema de fotoemisión de electrones por rayos-X.

Esta técnica de XPS necesita que haya dentro del cámara ultra alto vacío el cual ronda los  $10^{-11}$  Torr, generalmente, el filamento que se emplea para la fotoemisión del haz coherente es el aluminio  $Al K_{\alpha}$  (1486.6 eV). En la práctica todos los elementos pueden ser analizados desde el litio hasta el uranio, exceptuando solamente al hidrogeno y el helio debido a su naturaleza electrónica. En esta técnica se obtiene primeramente un espectro de inspección del cual se conoce la composición elemental o también conocido como espectro *survey* (**Figura 2.4**) tiene una precisión de hasta 0.1 % atómico donde se pueden cuantificar fácilmente el porcentaje de los elementos presentes en la muestra, sin embargo, no se puede diferenciar los tipos de enlace en los que se encuentra cada elemento.



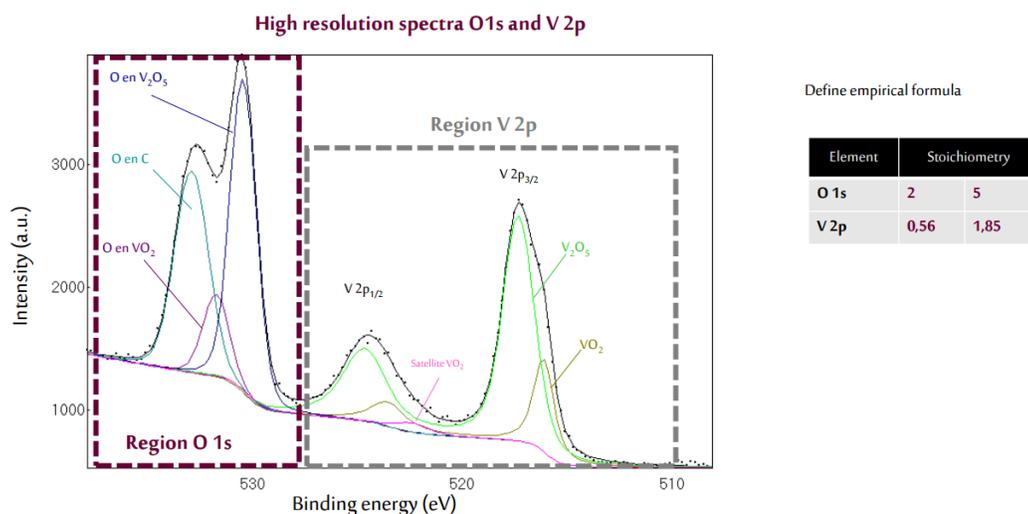
**Figura 2.4** Espectro de composición elemental desde 0 a 1100 electronvolts con la cuantificación en % atómico y energía de enlace de: C1s, O1s, N1s, V2p y Si2p.

Otro modo de interés del equipo es el espectro de composición química, también conocido por XPS de alta resolución (HRXPS, por sus siglas en inglés). En esta modalidad del espectro XPS se acota la región de energía de enlace característica de algún elemento acto seguido se hace un espectro de alta resolución donde es posible determinar los diferentes enlaces que presenta el elemento en cuestión mediante una deconvolución de la banda o bandas observadas



**Figura 2.5** Deconvolución del espectro XPS de composición elemental O1s [29].

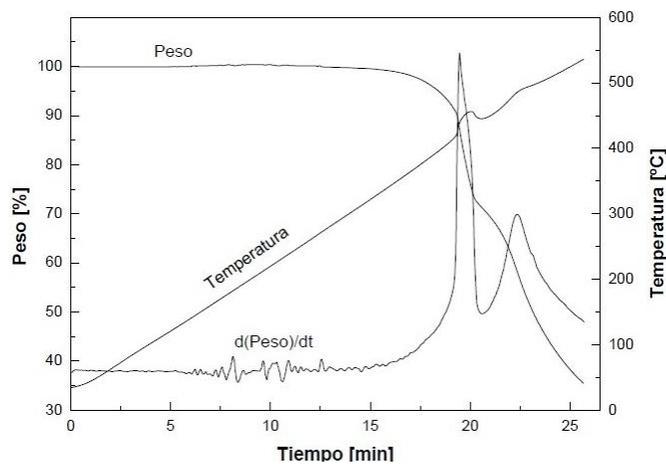
Cabe mencionar, que cada pico dentro de la envolvente tiene un ancho medio (FWHM) e intensidad característicos, por lo tanto, al realizar una deconvolución del espectro requiere que se realice cuidadosamente. Un hecho importante es la determinación de la línea base o *background* adecuado al elemento de interés [29] [30]. En este tipo de espectro se puede cuantificar la cantidad porcentual de enlace atómico que existe de acuerdo con el elemento de interés (**Figura 2.5**). Por último, debe recalcar que esta técnica ayuda a estudiar los efectos superficiales de corrosión (cambios de estado de oxidación) y ambiente químico.



**Figura 2.6** Deconvolución del espectro XPS para la región del O1s y V2p con su respectiva cuantificación estequiometría.

### 2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o “*thermogravimetric analysis*” (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica de medición de análisis térmico cuantitativo, comprende el estudio de la variación del peso en una muestra cuando ésta es sometida a calentamiento térmico mientras está expuesta a uno o diferentes medios como: aire, oxígeno, nitrógeno o el vacío, además, mediante esta técnica puede medirse la variación del peso del material como función de la temperatura o isotérmicamente en función del tiempo. En una medición típica se colocan unos cuantos miligramos de material dentro de un porta-muestras y se varía la temperatura en un intervalo entre los 250 °C hasta 1000 °C. El incremento de temperatura se puede realizar mediante la programación de diferentes rampas de calentamiento. Durante el proceso, la masa es monitoreada en función de la temperatura y el tiempo y se observa en los resultados cuando el material es oxidado o evaporado. El proceso consiste en medir continuamente el cambio de la masa de una muestra conforme aumenta la temperatura en una atmósfera específica durante un determinado tiempo (t). A este gráfico se le denomina termograma o curva de descomposición. En el eje Y regularmente se escribe el % en peso y en el X la temperatura (**Figura 2.7**).



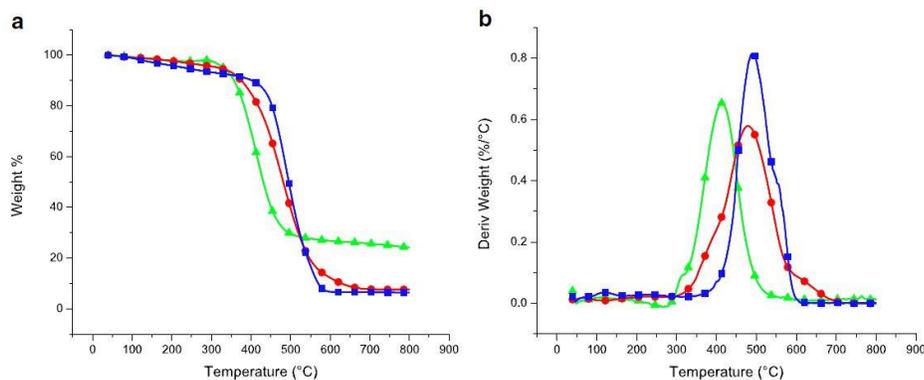
**Figura 2.7** Termograma, muestra de óxido de titanio en función del tiempo.

Una característica fundamental del TGA es que sólo permite detectar procesos como: descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, entre otros no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, entre otros; lo más

habitual en esta técnica es que la temperatura tenga una velocidad de calentamiento en aumento constante, o en dado caso que pueda ser T constante (isotermo) y además tenga enfriamientos o incluso cualquier combinación de ellos. Lo usual es que se produzca una pérdida de peso, pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica.

### 2.3.1 Análisis Diferencial Termogravimétrico

En el análisis Diferencial Termogravimétrico (DTG) se determina la velocidad del cambio de masa en función del tiempo o de la temperatura, esta es la primera derivada de la curva TG (**Figura 2.8**), Se puede representar simultáneamente facilitando la resolución de las curvas obtenidas, pues presenta picos correspondientes a las diversas etapas de descomposición, y el pico máximo coincide con el punto de inflexión de la curva TG.



**Figura 2.8** Curvas TG Y DTG para tres diferentes materiales de SWCNTs a) TG con datos de % en peso vs temperatura, b) gráfica DTG con datos de la derivada % en peso/temperatura [31].

## 2.4 Curvas magnéticas de histéresis

### 2.4.1 Bases de magnetismo

Un campo magnético puede ser descrito usando una densidad de campo magnético  $B$  (conocido como inducción magnética) expresado en Teslas (T) o también como fuerza de campo magnético  $H$  representado en unidades de Ampere por metro ( $Am^{-1}$ ). A bajas frecuencias de los campos magnéticos y eléctricos pueden ser tratados por separado al contrario de las altas frecuencias donde se suele denominar ondas

electromagnéticas donde los modelos más comunes de electromagnetismo describen como una onda plana de propagación perpendicular entre los campos eléctrico  $E$  y magnético  $B$  son inseparables. Dicho de otra manera, la fuerza del campo magnético  $H$  en vacío produce una densidad de flujo magnético  $B$  donde el flujo se define de la siguiente ecuación:

$$B = \mu_0 H \quad \text{Ecuación (2.1)}$$

Donde  $\mu_0$  se le conoce como la permeabilidad en vacío  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Henry por metro ( $Hm^{-1}$ ), en el caso que  $H$  este actuando en presencia de alguna sustancia o material se tendrá que adicionar una componente diferente al caso idóneo del vacío, esta componente es lo que se conoce como magnetización  $M$  o magnetización inducida:

$$B = \mu_0(H + M) \quad \text{Ecuación (2.2)}$$

el caso anterior nos ayuda a entender cómo se relaciona la magnetización con la fuerza del campo magnético, por otro lado, hay que considerar la susceptibilidad magnética  $X$  del material dentro de la ecuación:

$$B = \mu_0(1 + X)H = \mu_0\mu_r H = \mu H \quad \text{Ecuación (2.3)}$$

Donde  $\mu_r$  es la permeabilidad del material (adimensional), por tanto, la permeabilidad del material está relacionada con la permeabilidad en vacío y  $\mu$  es la permeabilidad absoluta en  $Hm^{-1}$ . Es importante tomar en cuenta que según la naturaleza del material el valor de la permeabilidad relativa puede variar de menor de uno para el caso de materiales diamagnéticos o valores mayores a uno en el caso de los ferromagnéticos. Exceptuando el caso de materiales anisotrópicos los vectores  $B$  y  $H$  no están alineados, por lo que la permeabilidad y la susceptibilidad son funciones de  $H$ . Finalmente, la magnetización de un objeto puede ser expresada en Tesla (T) al usar el vector de polarización  $J$  ya sea en el sistema mks o cgs en su equivalente  $H$  ó  $M$ .

$$J = \mu_0 M \quad \text{Ecuación (2.4)}$$

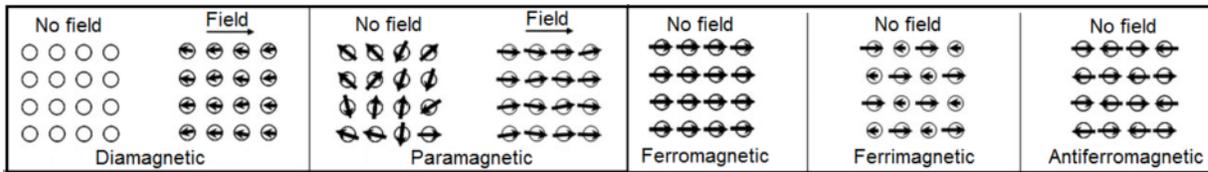
### 2.4.2 Comportamiento magnético de los materiales

Siguiendo el modelo de Bohr los átomos tienen un spin asociado el cual se encuentra procesando giroscópicamente al núcleo, como vimos en el apartado anterior las cargas eléctricas. Un campo magnético comúnmente representado por un momento magnético de los átomos que se relaciona a su vez con la magnetización  $M$ .

Se dice comúnmente que el material se magnetiza o imana cuando presenta propiedades magnéticas y de lo contrario no si no existen internaciones magnéticas. Éste fenómeno se debe principalmente a los momentos atómicos individuales en presencia de un campo magnético. Por lo general en ausencia de campo dichos momentos se encuentran desordenados a temperaturas diferentes de 0 Kelvin es decir, que el momento magnético total será el promedio de los momentos individuales será cercano a 0 ó nulo, de lo contrario cuando se presente orden magnético a cierta temperatura crítica y sus momentos sea la sumatoria positiva dando lugar a un momento no nulo y macroscópico aun cuando este en ausencia de algún campo magnético se puede considerar como un material ferromagnético. En el caso opuesto su momento magnético neto cercano a cero en presencia de un campo magnético aplicado debido a la cancelación mutua de las componentes orbital y spin donde sus átomos no exhiben momento magnético. Todos los materiales tienen una contribución diamagnética por lo que a la densidad de momento magnético en ausencia de campo aplicado se le llama imanación espontánea y a la temperatura superior a la cual la agitación térmica desordena el ordenamiento magnético se le conoce como temperatura de Curie, de cualquier manera, las propiedades magnéticas de un material en bulto dependen a la orientación de sus spines en lo que conocemos como el momento magnético macroscópico.

Los materiales que presentan comportamiento magnético pueden ser clasificados en 5 categorías: ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos, diamagnéticos y

paramagnéticos, las dos últimas categorías constituyen la mayoría de los materiales y usualmente son llamados materiales no magnéticos **Figura 2.9**.



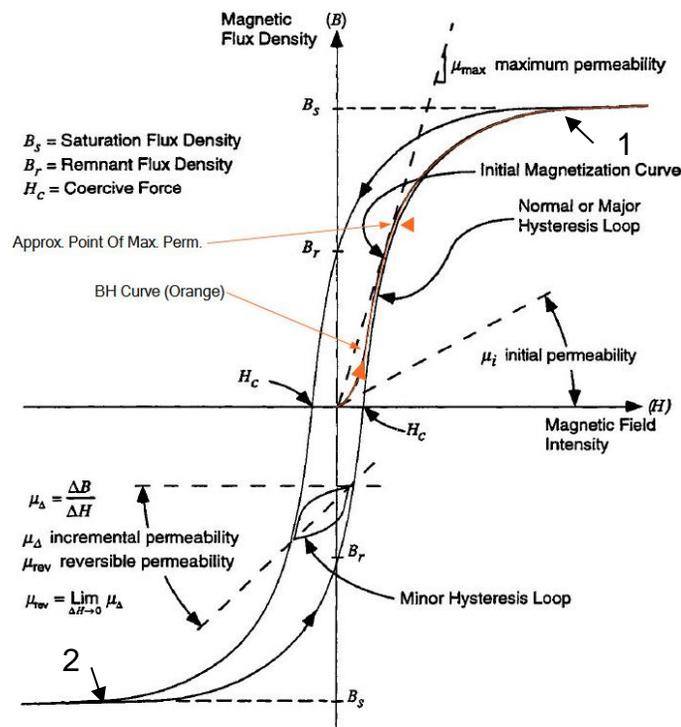
**Figura 2.9** Dipolos magnéticos con su comportamiento en presencia y ausencia de un campo magnético externo Basado en la alineación y respuesta de los dipolos magnéticos. Clasificación en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos y ferrimagnéticos [32].

En condiciones normales un material ferromagnético se encuentra en un estado desimantado debido a la aleatoriedad de sus dominios magnéticos, cada uno de ellos imanados espontáneamente a lo largo de una dirección aleatoria de tal forma que se minimice la energía magnetostática del sistema resultando una imanación total nula. Una forma de estudiar las propiedades magnéticas de un material ferromagnético es aplicar un campo externo magnético  $H$  tal que influya sobre sus dominios locales y medir el cambio de imanación magnética. Las características de los materiales magnéticos son expresadas en sus curvas de magnetización donde se manifiesta la respuesta magnética del material en presencia o variación de  $H$ . Esto significa que la mayoría de los materiales magnéticos presentan un comportamiento no lineal con curvas de densidad de flujo  $B$ , magnetización inducida  $M$  ó polarización magnética  $J$ , permeabilidad  $\mu$  ó susceptibilidad  $X$  en función del campo magnético externo aplicado  $H$ .

En especial los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos muestran una curva de histéresis no lineal de  $B - H$  y presentan similitud en la curva de histéresis (**Figura 2.10**). ando un campo magnético  $H$  es aplicado a una muestra no magnetizada (trátase de un material magnético o no) entonces la inducción (densidad de flujo)  $B$  crecerá desde cero a lo largo de la curva inicial de magnetización ( $B$  y  $H$  se encuentran en la misma dirección). El regreso del campo magnético partiendo del punto de saturación  $B_s$  resultará en la remanencia magnética (inducción remanente o densidad de flujo

remanente)  $B_r$  a cero  $H$  lo que supone que a campo 0 algunos dominios magnéticos se han quedado preferencialmente ordenados por lo que indica que existe inducción magnética en el material magnético, éste aspecto es de particular importancia en el caso de los magnetos permanentes que producen un campo magnético permanente posteriormente que el campo magnetizante original ha sido removido. Posteriormente si se continúa decreciendo el valor de  $H$  obtendremos el valor donde la inducción magnética es cero este parámetro del material y es conocido como la fuerza del campo coercitivo o simplemente coercitividad  $H_c$ ; ambos  $B_r$  y  $H_c$  son especialmente importantes para la caracterización de materiales magnéticos blandos y duros.

Otro parámetro significativo es la inducción de saturación  $B_s$  ó  $-B_s$  con un incremento o decremento con el campo  $H$  en los extremos de la curva hasta que pareciera no tener cambios de  $B$ . Materiales magnéticos blandos y duros tienen un valor comparable de inducción de saturación, pero con una muy alta diferencia entre sus coercividades  $0.1-100 \text{ Am}^{-1}$  y  $200-2000 \text{ kAm}^{-2}$  respectivamente

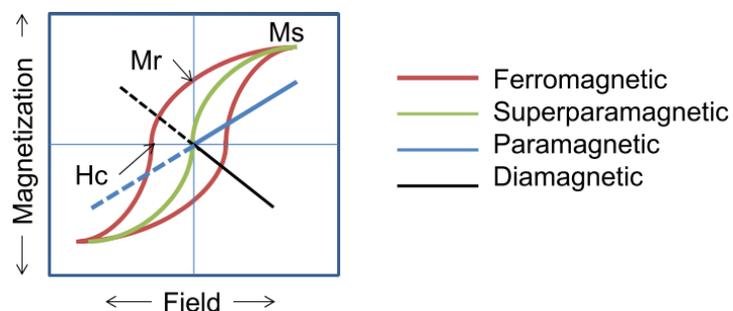


**Figura 2.10** Curva de histéresis magnética típica de materiales ferromagnéticos.

La curva de histéresis proporciona diferente información en los parámetros de caracterización magnética de un material como son: información sobre la permeabilidad magnética estática mediante la tangente a la curva inicial de magnetización, la cual se le conoce también como curva virgen (ver curva naranja “*BH curve*”, Figura 2.10) de magnetización. También podemos conocer la pérdida de energía inducida en la muestra si se calcula el área encerrada en el ciclo de histéresis, es decir, el área incluida en la curva de histéresis es proporcional a la energía disipada en forma de calor en el proceso irreversible de imantación y desimantación. Si esta área es pequeña, es decir, las pérdidas de energía en cada ciclo serían pequeñas, en este caso el material se denomina magnéticamente blando.

Es importante notar que al aplicar un campo en sentido positivo lo suficientemente intenso la curva alcanzará un punto de imanación de saturación  $M_s$ , a este valor de campo todos los momentos magnéticos se encuentran orientados en la dirección del campo externo aplicado. Después, al reducirse el campo aplicado la imanación se reducirá, pero, en general, no regresará por el mismo camino original de la curva. Éste comportamiento irreversible de la imanación se denota como histéresis y es debido a la interacción entre los campos magnéticos locales, por otro lado, si llegará a reducir el campo externo aplicado hasta 0 la imanación disminuirá, pero es muy posible que no retornará a su valor inicial nulo y conservará un valor de imanación remanente  $M_r$ .

Ahora, si el valor del campo externo se incrementa en sentido negativo la imanación disminuirá hasta ser nuevamente nula por lo que el valor del campo necesario para anular la imanación es el campo coercitivo intrínseco  $H_c$  posteriormente si el campo sigue avanzando negativamente se alcanzará un estado de saturación en el sentido contrario al positivo. Finalmente, al aplicar campo magnético en sentido positivo se obtendrá el ciclo de histéresis del material donde el área dentro del ciclo es igual la dispersión de energía emitida en forma de calor del material durante el proceso cíclico. La **Figura 2.11** resume los diferentes comportamientos que los diversos materiales magnéticos presentan al estar sometidos a un campo magnético externo.



**Figura 2.11** Comportamiento magnético bajo la influencia de un campo magnético aplicado para materiales ferromagnéticos, superparamagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos [33].

## 2.5 Voltamperometría cíclica

La electroquímica es el estudio de reacciones en la interface de una fase conductora de electricidad (electrodo) y una solución conductora (solución electrolítica). Así, en electroquímica se estudia la interacción entre la energía eléctrica como pueden ser aquellas especies donadores o aceptores de electrones en relación con las reacciones que produce algún material dependiendo de su morfología, especies químicas presentes o procesos de óxido reducción. La electroquímica se centra en las reacciones químicas en las que está involucrada la transferencia de electrones entre especies, estas reacciones químicas particulares se denominan reacciones de oxidación-reducción o redox. Las mediciones de voltamperometría son realizadas con mayor frecuencia en celdas electroquímicas de trabajo de tres electrodos.

En la mayoría de los ensayos electroquímicos, la reacción en uno de los electrodos (media reacción). Como necesitamos monitorear tanto la corriente como el voltaje en el electrodo de interés (electrodo de trabajo), necesitamos un electrodo de referencia estándar. Ejemplos de electrodos de referencia comunes son cloruro de plata (Ag/AgCl), electrodo de hidrógeno estándar (SHE) y electrodo de calomelano saturado (SCE). Sin embargo, el electrodo de referencia no debe utilizarse como electrodo portador de corriente, ya que al hacerlo su potencial cambiará. Por lo tanto, se utiliza un tercer electrodo como contra electrodo. Éste tipo de instalación se conoce como un sistema de tres electrodos y se utiliza para estudiar el comportamiento electroquímico

de los materiales de electrodo en técnicas transitorias electroquímicas tales como voltametría de barrido lineal (LSV) y voltamperometría cíclica (CV).

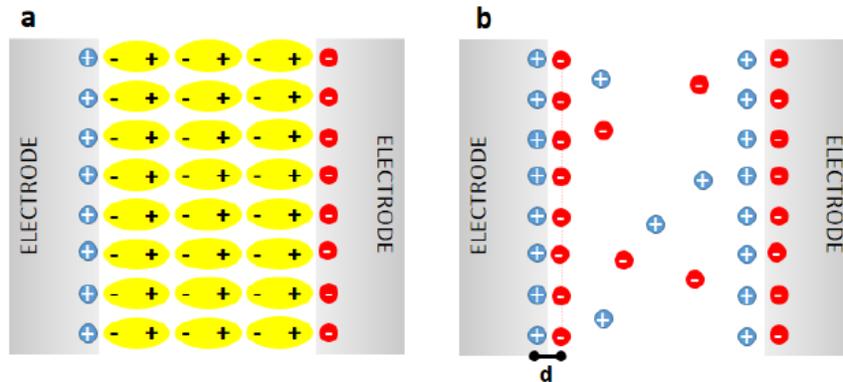
En el proceso de reducción, el agente oxidante se reduce al recibir un electrón cuando alcanza la proximidad del electrodo mientras que en el proceso de oxidación la reacción evoluciona por pérdida o ganancia de electrones. Mediante la transferencia de electrones desde o hacia el electrodo, se genera corriente. Si la velocidad de reacción es la misma en ambas direcciones del proceso oxido reducción. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio y la corriente obtenida se le conoce como la corriente de intercambio ( $i_0$ ). Se puede aplicar potencial al sistema para dirigir la reacción y simultáneamente se puede medir la corriente generada. Dado que no es posible medir la diferencia de potencial del electrodo de trabajo y la solución (solución electrolítica), se mide la diferencia de potencial entre dos electrodos que están sumergidos en la misma solución por lo que a uno de ellos se le conoce como electrodo de referencia o electrodo blando los cuales tienen valores conocidos de diferencia de potencial. Es aún más útil sumergir los electrodos en diferentes soluciones y medir la suma de los potenciales en la llamada célula galvánica.

Las células SC se ensamblan usando configuraciones similares a las de los condensadores y baterías, es decir, dos electrodos, y una solución de material dieléctrico o electrolito. Sin embargo, el mecanismo de almacenamiento de carga es muy diferente. En un condensador convencional, los electrodos son 2 placas conductoras separadas por un material dieléctrico, y la capacitancia es dado por la siguiente ecuación:

$$C = \epsilon A / d \quad \text{Ecuación (2.5)}$$

Donde C es capacitancia,  $\epsilon$  es la constante de permitividad dada para un material dieléctrico específico, A es el área de las placas conductoras y d es la distancia entre ellas. Por lo tanto, cuando A aumenta y d disminuye la capacitancia se incrementa. En este condensador convencional, la carga se almacena debido a la capacidad del material dieléctrico para polarizar, manteniendo los electrodos o placas conductoras

cargadas, y no se observa movilidad de carga dentro del material dieléctrico como se muestra en la **Figura 2.12**. Por otra parte, en células SC se utiliza el electrolito y el separador en lugar del material dieléctrico, se produce polarización en la interface electrodo-electrolito debido a la movilidad iónica en el electrolito y la carga se retiene por lo que se conoce como doble capa [34].



**Figura 2.12** Representación esquemática del capacitor convencional (a) comparado con la de un supercapacitor (b) donde la distancia de la carga de polarización es debido a la llamada doble capa formada entre la interface del electrodo-electrolito [34].

Con el fin de diseñar buenas celdas para capacitores y supercapacitores se propone el uso de materiales baratos y no tóxicos, con alta densidad de potencia ya que el principal problema es el aumento de la densidad de energía. Los supercapacitores (SC) son dispositivos de almacenamiento de energía de alta potencia con menor densidad de energía en comparación con las baterías recargables. Las siguientes ecuaciones generales describen la potencia y la densidad de energía en SC:

$$P = V^2 / 4R \quad \text{Ecuación (2.6)}$$

$$E = 1/2 * CV^2 \quad \text{Ecuación (2.7)}$$

Donde V es la ventana de voltaje de operación, R es la resistencia, y C es la capacitancia de la celda del supercapacitor. Las celdas de alta potencia se consiguen aumentando la ventana de voltaje de funcionamiento (V), y disminuyendo todas las contribuciones al valor de resistencia total; Es decir, contribuciones como la

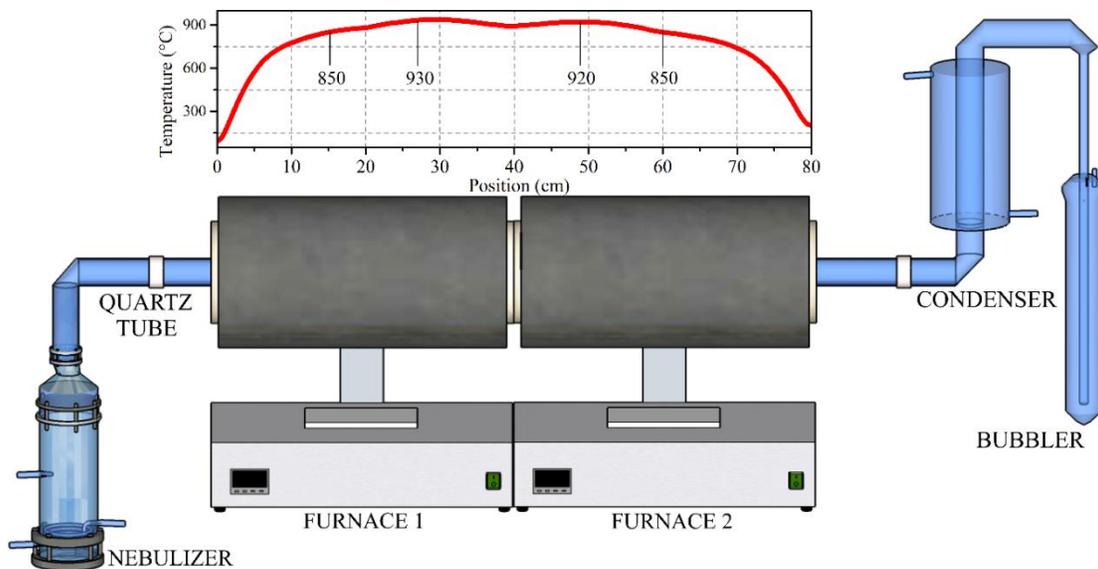
conductividad electrolítica, características de porosidad en carbono, aglutinantes utilizados en la fabricación de electrodos, adhesión de material de electrodos a colectores de corriente, etc. Por otro lado, para aumentar la densidad de energía existen dos estrategias principales: 1) aumentar la ventana de voltaje de potencial mediante la selección correcta de electrolitos usando asimétricos ensambles y 2) aumentar la capacitancia aumentando el área superficial y controlando la porosidad en los electrodos de carbono o mediante la introducción de efectos de pseudocapacitancia. La segunda estrategia relacionada con los materiales de alto contenido de carbono superficial, el control de la porosidad y los efectos pseudocapacitivos.

## CAPITULO 3: Antecedentes del trabajo

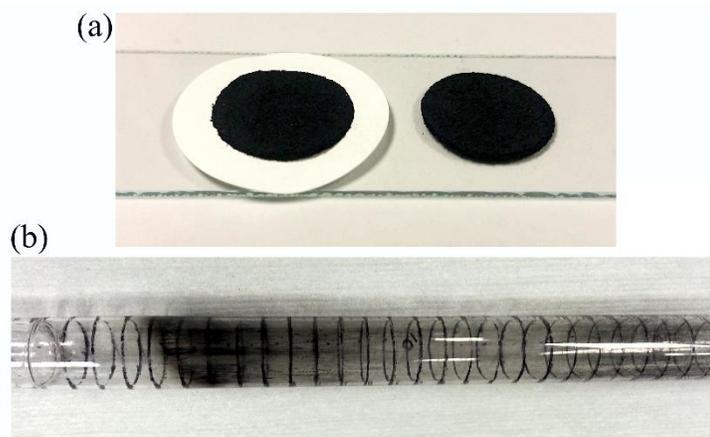
En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la primera parte de este trabajo de investigación cuyos resultados correspondieron a la caracterización por SEM, TEM, rayos X. Estos resultados fueron incorporados en el trabajo de tesis de licenciatura. La tesis de maestría comprende más caracterizaciones de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno usando las técnicas de espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X. Incluye además estudios de propiedades magnéticas y de voltamperometría. Por tanto, en esta parte del trabajo de tesis se describirá brevemente el trabajo previo realizado.

La síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se realizó mediante la técnica de CVD, asistido mediante aerosol, una mezcla de ferroceno de 2.5 wt. % (98% de pureza Sigma Aldrich CAS-102-54-5) como catalizador y de bencilamina al 97.5 wt. %, que realiza la función de precursor del agente dopante, que en este caso es el nitrógeno. Para el transporte de gas se empleó una mezcla de 95 wt. % de Ar y el 5 wt. % de H<sub>2</sub>. El flujo de arrastre se controló a una velocidad de 2,5 litros/min durante 30 minutos. La temperatura de síntesis programada en los 2 hornos tubulares fue de 850 °C. Los dos hornos se pusieron sin separación, uno detrás de otro, con una medida de 40 cm de largo cada horno. Como sustrato dentro del reactor de la síntesis fue utilizado un tubo de cuarzo de aproximadamente 1.20 m de largo y una pulgada de diámetro interno. Se obtuvo el perfil de la temperatura de los dos hornos dentro del reactor (**Figura 3.1**).

El sustrato fue dividido en partes equidistantes de un centímetro de largo y se recolectó centímetro a centímetro el material del interior (**Figura 3.2**). Para corroborar la reproducibilidad se realizaron tres experimentos **Suplementaria 1** con idénticas condiciones, después a una de ellas (síntesis 1) se seleccionaron un total de 9 muestras (~ 10 % del total que se sintetizaron en cada experimento) a lo largo del reactor uniformemente separadas entre ellas, esto con el fin de realizar caracterizaciones a las muestras por diferentes técnicas.



**Figura 3.1** Esquema de la configuración experimental de CVD utilizada en la síntesis de CN<sub>x</sub>-MWCNT. El esquema consiste en un nebulizador, el sustrato de tubo de cuarzo de 1 pulgada interna y 1.20 metros de largo dentro del reactor, dos hornos alineados uno detrás de otro, un condensador de gases Liebig y la trampa de residuos de gases (burbujeador).

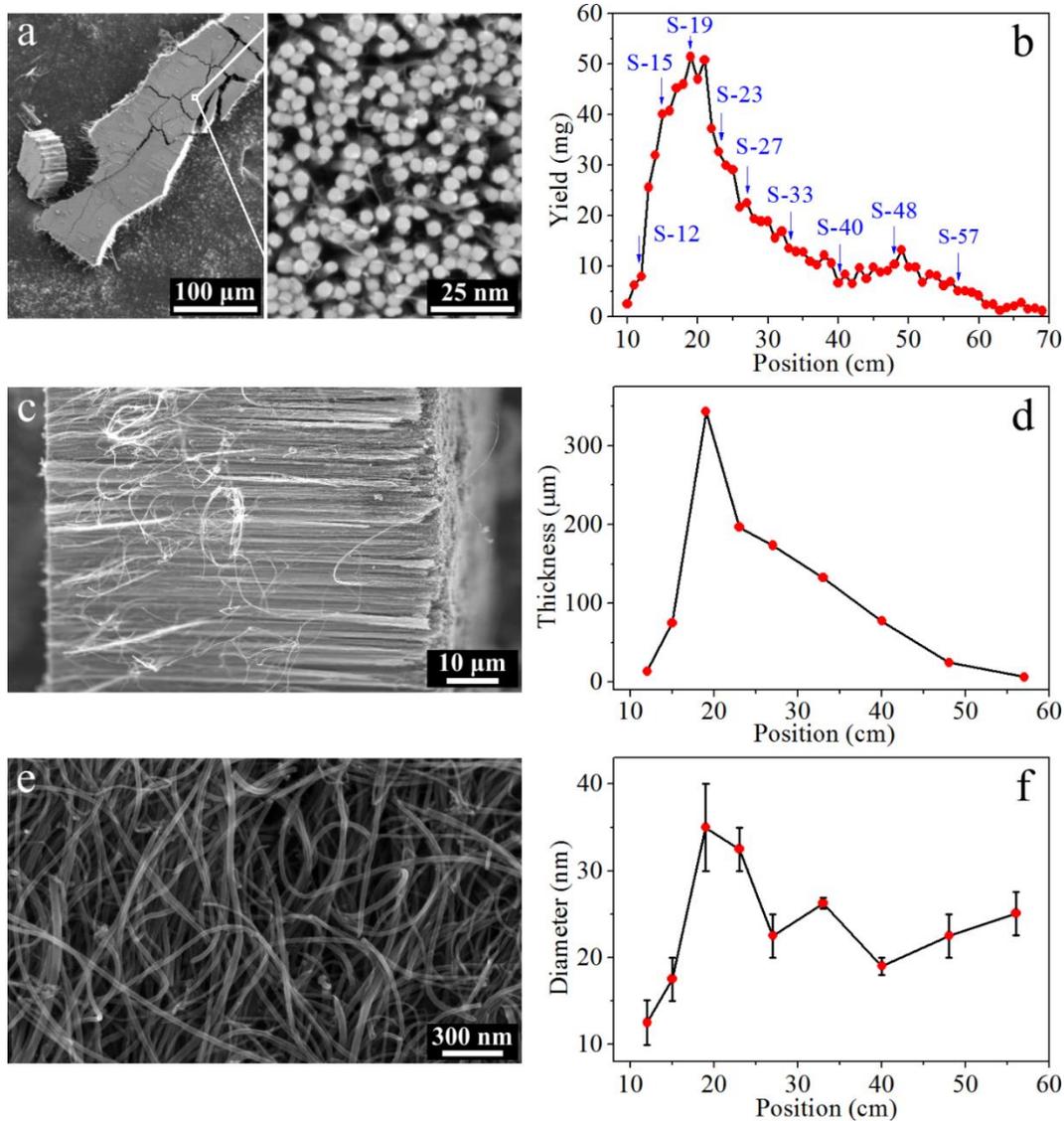


**Figura 3.2** a) fotografía de la membrana de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno encima de un vidrio portamuestras corning, b) fotografía donde se muestra la separación del tubo de cuarzo con la huella de los residuos de carbono dejados al rasparse el tubo y obtener el material sintetizado.

Uno de los objetivos a seguir es realizar una caracterización completa de cada una de las muestras obtenida en cada centímetro. Sin embargo, esto no fue posible por el costo que implicaba en tiempo y dinero. Para vencer esta dificultad se seleccionaron ciertos centímetros que se consideraron determinantes de acuerdo a los resultados del perfil de masas (**Figura 3.3b**), alturas (**Figura 3.3d**) y diámetro (**Figura 3.3f**) La

muestras seleccionadas fueron las S-12, S-15, S-19, S-23, S-27, S-33, S-40, S-48, S-57, donde el número corresponde al centímetro correspondiente donde se obtuvo la muestra. Un resultado original es la obtención de una relación de temperatura-posición-peso en el sistema de CVD empleado para la síntesis de CNx, el cual señala la existencia de variación en la cantidad de material depositada a lo largo del reactor de temperatura en cada centímetro, es decir, a lo largo del sustrato de tubo de cuarzo. Para corroborar la reproducibilidad se realizaron tres experimentos en las mismas condiciones, Los resultados del perfil de masas, alturas y diámetros resultaron similares por lo que se seleccionó una de ellas para realizar las caracterizaciones.

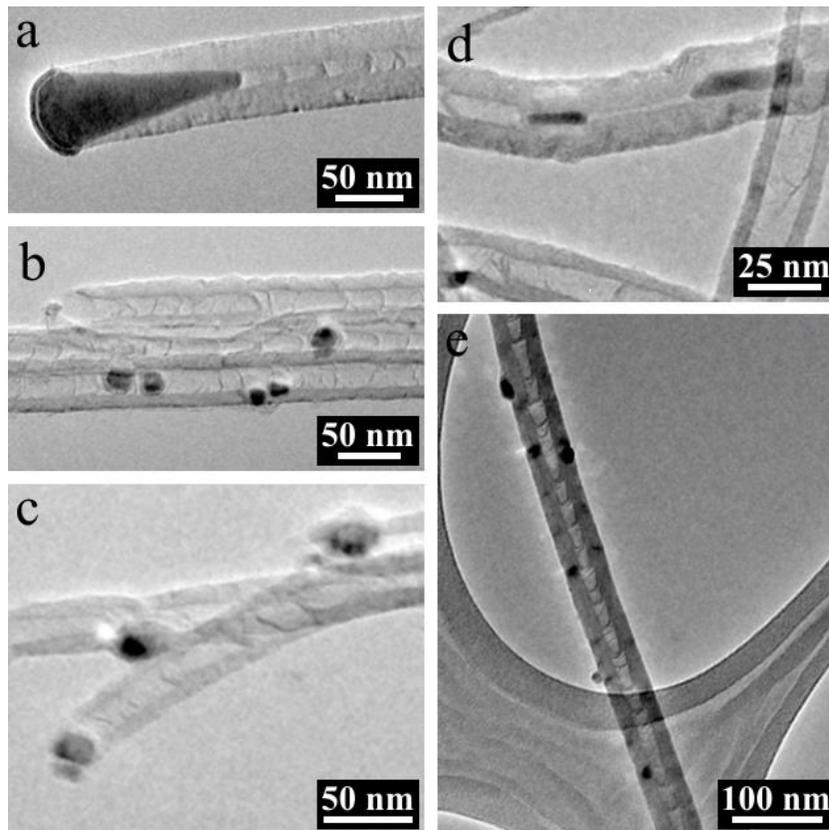
En los resultados TEM se analizaron las tres fases de nanopartículas que fueron encontradas dentro y sobre las paredes los nanotubos de carbono, dos de ellas son fases alotrópicas del hierro ( $Fe-\alpha$ ,  $Fe-\gamma$ ), la otra es  $Fe_3C$ . El  $Fe-\alpha$  tiene una estructura cristalina "*body centered cubic*" (BCC) con grupo espacial  $Im-3m$ , bajo condiciones atmosféricas ambientales no difunde el carbono hasta los 727 °C con una disolubilidad máxima de 0.025 wt. %, presenta carácter magnético hasta los 768 °C, después se transforma a los 912 °C en  $Fe-\gamma$  con estructura cristalina "*face centered cubic*" (FCC) en el grupo espacial  $Fm3m$  y puede disolver hasta el 2 wt. % del carbono a los 1100°C según lo señala el diagrama de fase hierro – carbono.



**Figura 3.3** a) Izquierda, micrografía de SEM de una porción del bosque de nanotubos de carbono, a) derecha muestra una magnificación zoom en la parte de crecimiento en la partícula catalítica; b) perfil del peso obtenido a lo largo del reactor; c) micrografía del espesor de los nanotubos de carbono; d) perfil del espesor a lo largo del reactor; e) micrografía SEM de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno dispersados mediante baño ultrasónico; f) perfil de diámetro de N-MWCNTs a lo largo del reactor.

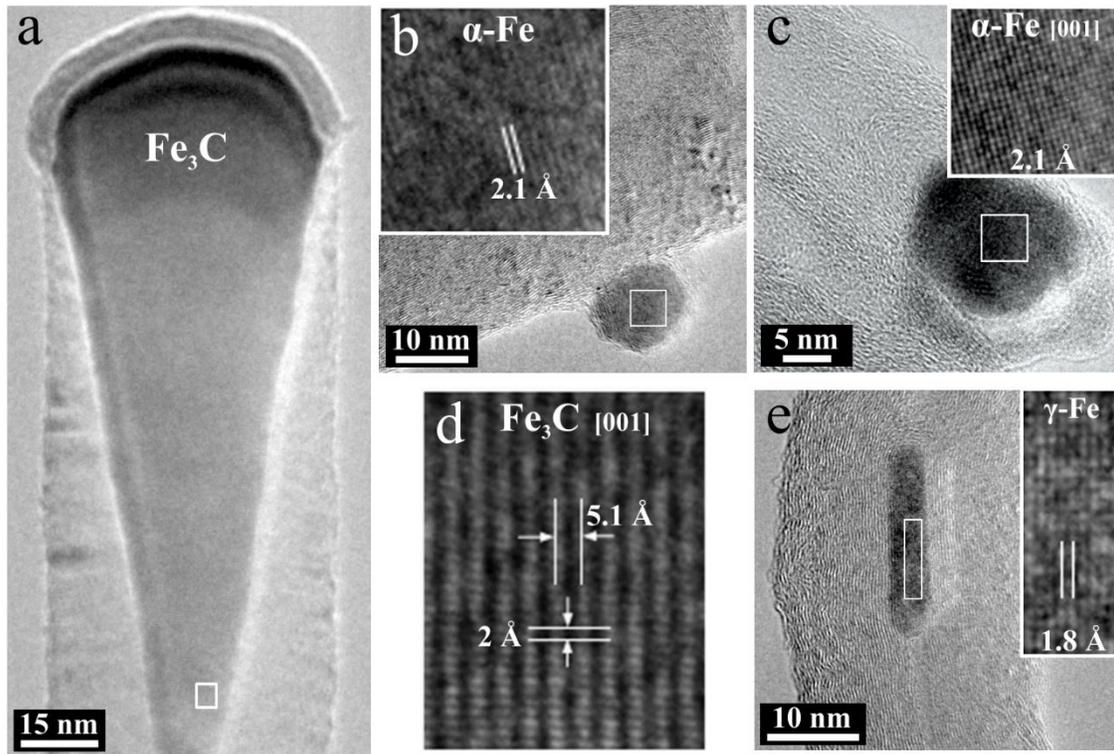
La mayor parte de la caracterización por TEM y HRTEM se hizo con el fin de profundizar en el estudio del cambio de la morfología de los nanotubos y también de las fases químicas presentes en las nanopartículas adheridas o internas. Mediante el análisis de las micrografías HRTEM se observó la composición química y estructura cristalográfica de las nanopartículas que coexisten con los nanotubos de carbono

(sobre o dentro de las paredes). De acuerdo a las micrografías TEM existen nanopartículas catalíticas de hierro o carburo de hierro ( $Fe_3C$ ). Por ejemplo, se encontró  $Fe-\gamma$  en el centímetro 27 y  $Fe-\alpha$  en el centímetro 19 (**Figura 3.4**), cada es analizada mediante HRTEM para determinar su estructura cristalográfica (**Figura 3.5**). La temperatura de formación de estas fases, de acuerdo al diagrama de fase correspondiente, coincide con las temperaturas determinadas por el perfil de temperatura obtenidas en el horno.



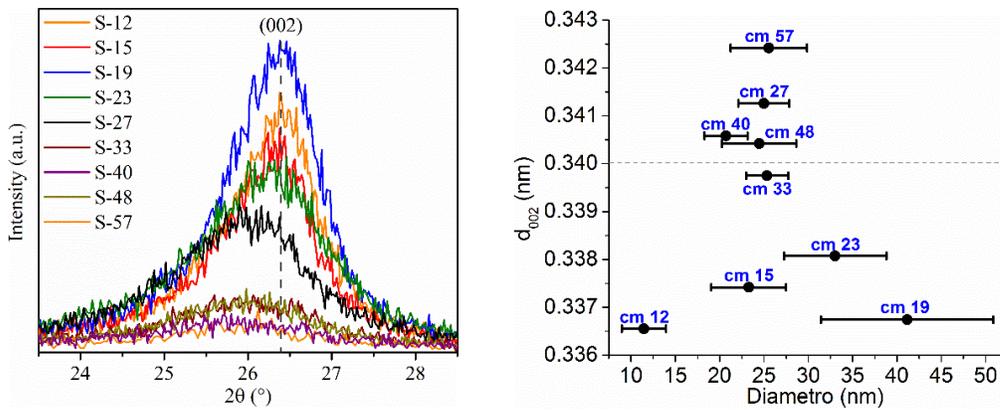
**Figura 3.4** Micrografías TEM para los tres tipos de nanopartículas encontradas a) catalítica con forma cónica en la punta del nanotubo, b), e) esféricas sobre las paredes de los nanotubos, c) catalítica esférica en la punta del nanotubo, d) en la cavidad interna de los nanotubos con forma de barra.

Mediante rayos X se estudiaron el espacio interplanar que presentan las capas gráficas en los nanotubos de carbono de diferentes centímetros. Por esta técnica también se analizaron las fases cristalográficas presentes y que corresponden a las nanopartículas catalizadoras. Se lograron detectar carburo de hierro y fases de Fe-alfa y Fe gama.



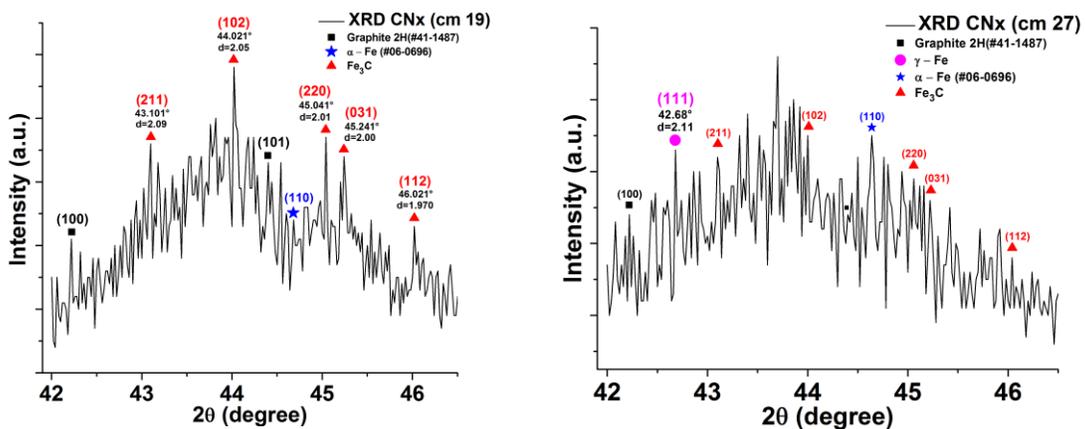
**Figura 3.5** micrografía de alta resolución TEM para diferentes nanopartículas encontradas: a)  $\text{Fe}_3\text{C}$  con forma cónica en centímetro 19, b)  $\text{Fe}-\alpha$  sobre las paredes de los nanotubos, c)  $\text{Fe}-\alpha$  como partícula nucleadora en la punta del nanotubo; d) Zoom de la partícula  $\text{Fe}_3\text{C}$  cónica en la dirección [001] y e)  $\text{Fe}-\gamma$  en la cavidad más interna de los nanotubos de carbono. Las micrografías a), b), c), corresponden al centímetro 19 y e) al centímetro 27.

Los resultados acerca el pico (002) del grafito se presenta en la **Figura 3.6** donde se observa que hay un corrimiento hacia ángulos menores lo que implica que la distancia interplanar entre las capas del N-MWCNT tiene un valor mayor si corresponden a nanotubos recolectados en los centímetros alejados del nebulizador, es decir con números grandes (por ejemplo 40, 45, 57, etc). Se estudiaron también los picos en la región ubicada entre los ángulos  $42^\circ - 46.5^\circ$ . En esta región se encuentran dos picos del grafito correspondientes a los planos (100) y (101) con intensidades menores al 10% con respecto a la intensidad del pico correspondiente al plano (002). En este mismo intervalo, se encuentran otra serie de picos de difracción correspondientes a los compuestos de carburo de hierro,  $\text{Fe}-\alpha$  y  $\text{Fe}-\gamma$ .



**Figura 3.6** Difractogramas de rayos-X para los nanotubos de carbono en el pico 002 para los centímetros 12, 15, 19, 23, 27, 33, 40, 48 y 57. Variación de la distancia interplanar vs diámetro de los nanotubos a lo largo del reactor.

Se hizo un intento de indexar la región que existe entre 42 y 47 (ver figura 3.7) No obstante que el ruido en este intervalo del difractograma es muy grande como para definir las fases existentes. Se hizo un esfuerzo y se indexaron algunos picos que se presentan y que coinciden con las fases que se observaron mediante TEM en el centímetro 19 y 27. Bajo este protocolo se logró indexar Fe- $\alpha$ , Fe<sub>3</sub>C y los picos del grafito correspondientes a los planos (100) y (101). Las fases ubicadas en el centímetro 19 y 27 concuerdan tanto con el perfil de temperatura y posición para poder encontrar las fases del hierro y del carburo de hierro.



**Figura 3.7** Patrón de difracción de rayos X en polvos de la muestra del cm 19 y 27; entre los ángulos  $2\theta = (42 - 46.5)$ , con picos de difracción para nanotubos de carbono (cuadros negros), picos de mayor intensidad para Fe<sub>3</sub>C (triángulos color rojo arriba), Fe- $\alpha$  (estrellas azules) y Fe- $\gamma$  (circulo rosa).

## CAPITULO 4: Análisis de resultados y discusión Raman

### 4.1 Introducción

En el presente capítulo se discuten aspectos relevantes sobre la técnica de espectroscopía Raman para nanotubos de carbono y el efecto que tienen los dopajes n y p en el espectro. Por otro lado, se discute la relación que hay en las hibridaciones  $sp^2$   $sp^3$  junto con la trayectoria de grafitización para materiales nanoestructurados a base de carbón dentro del espectro Raman. Por último, se presentan y discuten los resultados de los espectros Raman para las muestras de CN<sub>x</sub> colectadas a lo largo del reactor y se indaga en el efecto que produce el dopante de nitrógeno sobre las bandas del espectro Raman.

### 4.2 Espectros Raman para los nanotubos de carbono

La estructura de los CNT puede obtenerse de su material alótopo como es el grafeno. Regularmente, el grafeno se considera un sistema de dos dimensiones. Cabe decir que los SWCNTs son considerado como un material nanoestructurado de carbono de una dimensión (1D). Esto es así porque las bandas electrónicas que son responsables de los fuertes enlaces covalentes en el plano de grafeno son de dos dimensiones (2D), mientras que las bandas entre planos en el grafito tridimensional (3D) son de interacción débil Van der Waals y los electrones pueden ser excitados ópticamente de la banda de valencia ( $\sigma$ ) a la de conducción ( $\pi$ ).

El espectro Raman del grafeno y de los nanotubos de carbono de pared simple, proporcionan información acerca sus propiedades como: estructura del nanotubo, numero de capas del tubo o de láminas de grafeno, calidad y defectos. En los CNTs la dispersión Raman se refiere a la dispersión inelástica de la luz que puede dar lugar a un evento de los siguientes tipos:

- Un electrón es excitado desde la banda de energía de valencia a la banda de energía de conducción por la absorción de un fotón.
- El electrón excitado es dispersado por la emisión (o absorción) de fonones.
- El electrón se pasa a la banda de valencia al emitir un fotón.

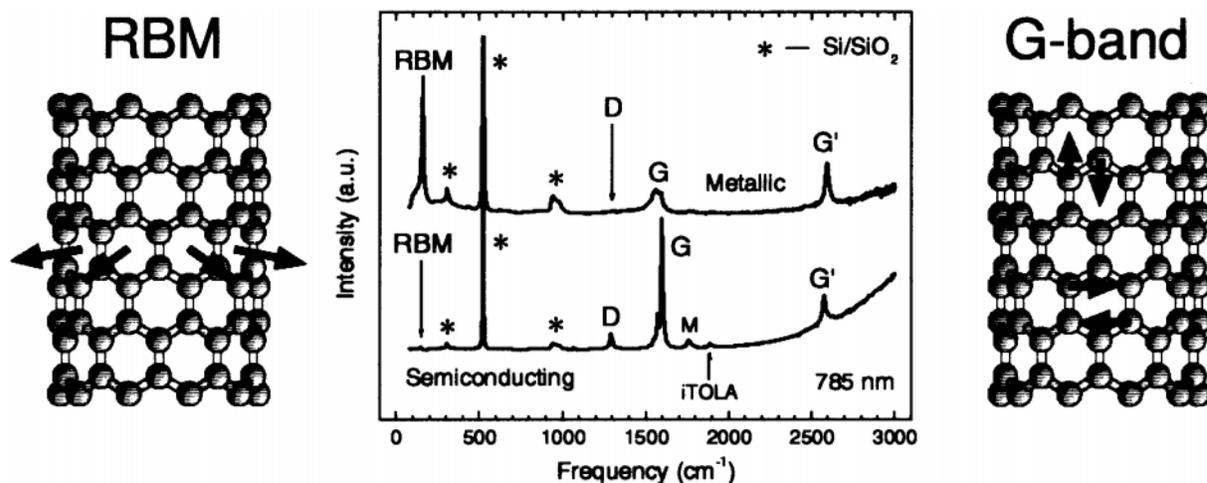
Bajo estas condiciones, el estado final del electrón tiene mayor o menor energía comparado con el estado fundamental en que se encontraba, la diferencia es igual a la cantidad de energía correspondiente a la emisión o absorción de fonones. En este proceso total, debe haber conservación de energía-momento, entonces  $E_i = E_s \pm E_{fonón}$ , donde  $E_i$  y  $E_s$  es la energía incidente y dispersada respectivamente,  $E_{fonón}$  es la energía del fonón; el vector de onda es  $k_i = k_s \pm q$  donde  $k_i$  y  $k_s$  son los vectores de onda incidentes y dispersados, y  $q$  es el vector de onda del fonón. El signo (-) corresponde a Raman Stokes y el (+) a Raman Anti-Stokes [35].

### 4.3 Espectros Raman para SWCNTs

Los nanotubos de carbono han probado ser un sistema idóneo para ser analizados por la técnica de espectrometría Raman [36] [37], por ejemplo, en los CNTs de pared simple debido a que son altamente sensible al diámetro de los nanotubos puede conocerse si presentan comportamiento semiconductor o metálico lo cual está directamente relacionado con la quiralidad del nanotubo, por otro lado, debido a la singularidad que presenta el confinamiento unidimensional de los estados de los electrones y fonones resultantes de las singularidades de Van Hove en la densidad de estados (DOS) del nanotubo. Por otro lado, se toma la característica típica de los nanomateriales de una dimensión, donde su densidad de estados no es una función continua de la energía sino más bien tiene un salto discontinuo al descender y aumentar próxima a la singularidad.

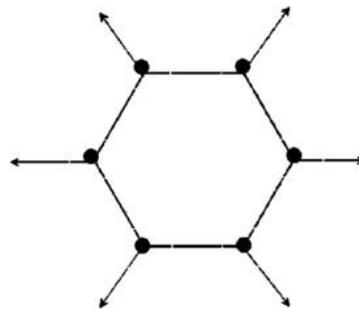
El efecto de resonancia Raman en los SWCNTs es altamente sensible con respecto al diámetro, y en algunos casos, se observa cierta dependencia de la quiralidad. La **Figura 4.3** ilustra los espectros Raman típicos de los distintos materiales de carbono: CNTs (SWCNT, MWCNT), grafito pirolítico de alto ordenamiento o “*Highly Oriented Pyrolytic*” (HOPG) y grafito policristalino (turbostrático). Los CNTs con hibridación  $sp^2$  manifiestan una banda intensa que se desdobra aproximadamente a los  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada  $G$ . Éste modo es de gran simetría es independiente del diámetro y puede originar bandas con distinto perfil espectral.

La banda  $G$  de los SWCNTs tiene dos componentes principales, una próxima a los  $1590\text{ cm}^{-1}$  ( $G_+$ ) y la otra sobre los  $1570\text{ cm}^{-1}$  ( $G_-$ ). La componente  $G_+$  está asociada a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del nanotubo, es decir, es una vibración de modo tangencial (fonón  $LO$ ) y proviene de las vibraciones dentro del plano de las láminas de grafeno en dirección perpendicular a la dirección radial independiente del diámetro y del ángulo quiral. Su posición es sensible a fenómenos de transferencia de carga de posibles dopantes (hacia mayor desplazamiento Raman para el caso de dopantes aceptores y hacia menor, para dopantes donadores). Por otra parte, la componente  $G_-$  está asociada a las vibraciones de los átomos de carbono emitidas a lo largo de la circunferencia del nanotubo (fonón  $TO$ ); la cual, es dependiente del diámetro y del carácter semiconductor o metálico. En la segunda parte del espectro alrededor de los  $2650\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda denominada  $G'$  correspondiente a un sobretono de  $G$  (segundo orden) y se debe a procesos Raman donde intervienen fonones con  $q \neq 0$ , es decir, que no dependen de procesos elásticos que están relacionados a los defectos en las nanoestructuras.



**Figura 4.1** Espectro Raman de un nanotubo metálico y de un nanotubo semiconductor empleando un haz de 785 nm (1.58 eV), donde se muestra el modo de vibración RBM con las bandas D, G y  $G'$ ; por otra parte, se muestra las bandas de doble resonancia M e Itola y los modos de vibración donde se desplazan los átomos en los modos de vibraciones asociadas a las bandas D y G [38].

De manera análoga, cuando se examina el espectro Raman de grafito policristalino se observa una banda intensa en la zona de  $1350\text{ cm}^{-1}$  llamada de desorden inducido o en inglés “*Disorder induced*” (D) producida por la intervención de fonones para  $q \neq 0$  de segundo orden. Esta banda no puede ser permitida en un espectro Raman de una lámina perfecta e infinita de grafeno, pero la presencia de vacantes, defectos y tamaño finito de la red, entre otros, suma la pérdida de simetría traslacional activa cuando existen elementos inductores de desorden como heteroátomos, vacancias, bordes de granos o asimetrías en la red. Dicho de otra forma, la banda D es un indicador de defectos en las paredes; que se manifiesta mediante la relación del cociente de intensidades entre las bandas D entre G ( $I_D/I_G$ ). Su importancia radica en que proporciona información cuantitativa de defectos de las nanoestructuras sintetizadas, además, es el indicador más utilizado para identificar la calidad de los nanotubos.



D breathing mode

**Figura 4.2** Modo de vibración asociado a la banda D debido a la respiración de un anillo de carbonos.

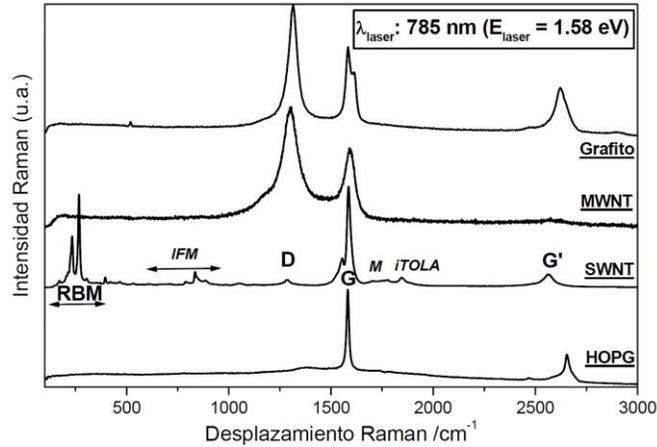
En el espectro Raman de los SWCNTs también se observa la banda  $G'$  aproximadamente a los  $2600\text{ cm}^{-1}$  se trata del armónico de segundo orden de la banda G. Aparece también un grupo de bandas entre las frecuencias  $120 - 350\text{ cm}^{-1}$  llamadas “*Radial Breathing Mode*” (RBM). El valor de su frecuencia es proporcional al inverso del diámetro del nanotubo. En este modo de vibración todos los átomos de carbono se desplazan en fase y dirección radial del nanotubo y depende directamente del inverso del diámetro del SWCNT; para el cual, todos los átomos de carbono se mueven coherentemente en dirección radial [35] (es por esto que toma el nombre de modo de respiración). Éste modo fonónico aparece solamente en nanotubos de carbono de una o dos capas en el espectro Raman significa que la muestra contiene

SWCNTs. La siguiente ecuación RBM ( $\omega_{RBM}$ ) indica que la frecuencia es inversamente proporcional al diámetro del tubo y sirve para caracterizar la distribución de los diámetros en la muestra usando la siguiente relación para SWCNTs o bundles con diámetro típico de  $d_t = 1.5 \pm 0.2 \text{ nm}$ .

$$\omega_{RBM} [\text{cm}^{-1}] = \frac{A}{d_t [\text{nm}]} + B \quad \text{Ecuación (4.1)}$$

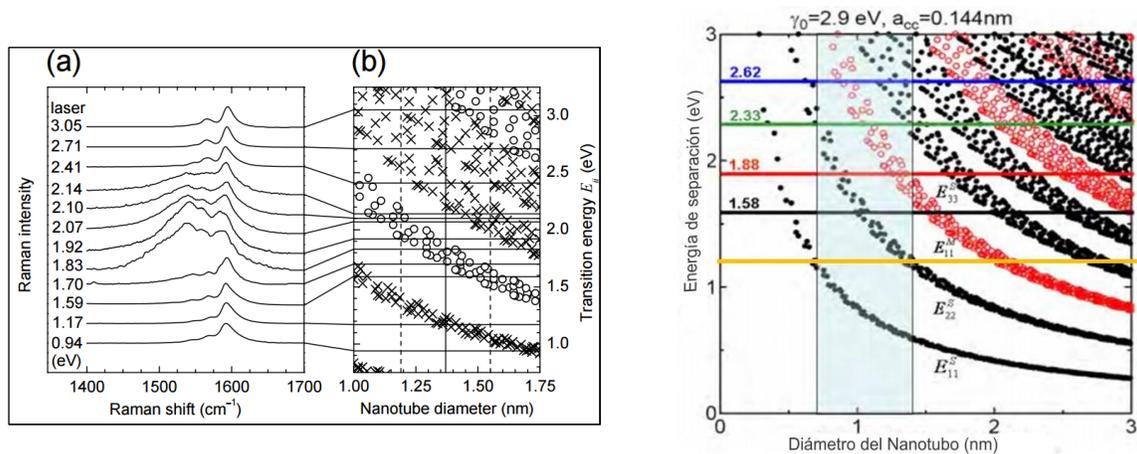
Donde  $A = 234 \text{ cm}^{-1}$  y  $B = 10 \text{ cm}^{-1}$  son parámetros determinados experimentalmente [39] [40]. Usualmente  $B$  se usa para el cambio ascendente sobre las interacciones tubo-tubo en muestras realizadas en nanotubos aislados donde:  $C = 248 \text{ cm}^{-1}$  y  $B = 0$  tomada de pruebas sobre substratos de  $\text{SiO}_2$  [41]. Es importante destacar, que para el habitual intervalo de diámetro de  $1 < d_t < 2 \text{ nm}$ , el parámetro  $d_t$  es similar para  $\omega_{RBM}$ ; pero diferentes consideraciones deben de tomarse para  $d_t < 1 \text{ nm}$  y  $d_t > 2 \text{ nm}$ . Para  $d_t < 1 \text{ nm}$ , donde  $\omega_{RBM} = A/d_t + B$  no se espera que mantenga relación con exactitud, pues por las distorsiones de los nanotubos conducen a una dependiente en la quiralidad de  $\omega_{RBM}$  [42]. Para  $d_t > 2 \text{ nm}$  la intensidad  $\omega_{RBM}$  característica es muy débil y apenas observable.

Existen expresiones similares con pequeñas correcciones, propuestas a causa de las interacciones entre los tubos, con diferentes substratos y por la variación de pequeños valores. En el caso de  $\omega_{RBM}$  para DWCNT las interacciones entre las capas del tubo son estáticas en la capa interior y la exterior, se observan tanto en  $\omega_{RBM}$  respecto a los diámetros de los tubos externos e internos, presentando anchuras de bandas mucho menores en el caso de los internos [43]. Dejando como exploración futura unas pequeñas bandas  $\omega_{RBM}$  que se ven debajo  $\sim 0.25 \text{ cm}^{-1}$  producidas por el tubo interno de los DWCNT [35]. Así pues, parece que el espectro Raman en nanotubos de pared única es bastante simple, con características similares al espectro Raman del grafeno (excepto en la zona de bajas frecuencias de los nanotubos de una capa en el caso de RBM).



**Figura 4.3** Espectro Raman de los CNTs de pared única (SWCNTs) (CNI Technology Co.) y de pared múltiple (MWCNT), comparados con los espectros Raman del grafito HOPG ("Highly Oriented Pyrolytic") y de grafito policristalino [44].

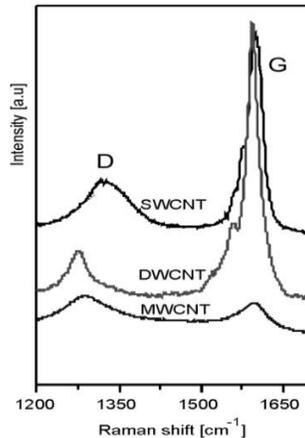
Es posible corroborar las peculiaridades de las estructuras electrónicas de los nanotubos de carbono y el carácter de los SWCNTs con la gráfica Kataura [45] (**Figura 4.4**). Con este instrumento se hace el análisis de todos los efectos de las bandas de energía de transición  $E_{ii}$  en resonancia Raman como función del diámetro  $d_t$ , el cual, varía en un rango poco extenso hasta próximo a los  $2 \text{ nm}$ , pero típicamente es de  $d_t = 1.5 \pm 0.2 \text{ nm}$ , además, utiliza todos los valores de quiralidad  $(n, m)$  que son puntos aislados y con energía definida y discreta. En el caso de los SWCNTs pueden clasificarse en 3 diferentes tipos, sí es que el  $MOD(2n + m, 3) = 0, 1 \text{ ó } 2$ , donde los enteros  $0, 1 \text{ ó } 2$  son el restante de  $(2n + m)$  al ser dividido sobre 3; entonces el  $MOD(2n + m, 3) = 1$  y  $MOD(2n + m, 3) = 2$  correspondientes a nanotubos SWCNTs tienen tres tipos de semiconductores  $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{33}^S$  para el modo  $MOD(2n + m, 3) = 0$ .



**Figura 4.4** Energías de Transición  $E_{ii}$  vs diámetros de nanotubos  $d_t$  calculados para los SWCNTs con un haz de  $\nu_0 = 2.9$  eV y una distancia entre carbonos  $a_{c-c} = 0.142$  nm. La representación de las líneas horizontales indican varias energías del haz, y sobre el área azul vertical las distribuciones de los diámetros; MOD(0) son metálicos  $E_{11}^M$ , MOD(1) y MOD(2)); y semiconductores  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$ ,  $E_{33}^S$  [45], [38].

#### 4.4 Espectros Raman para MWCNTs

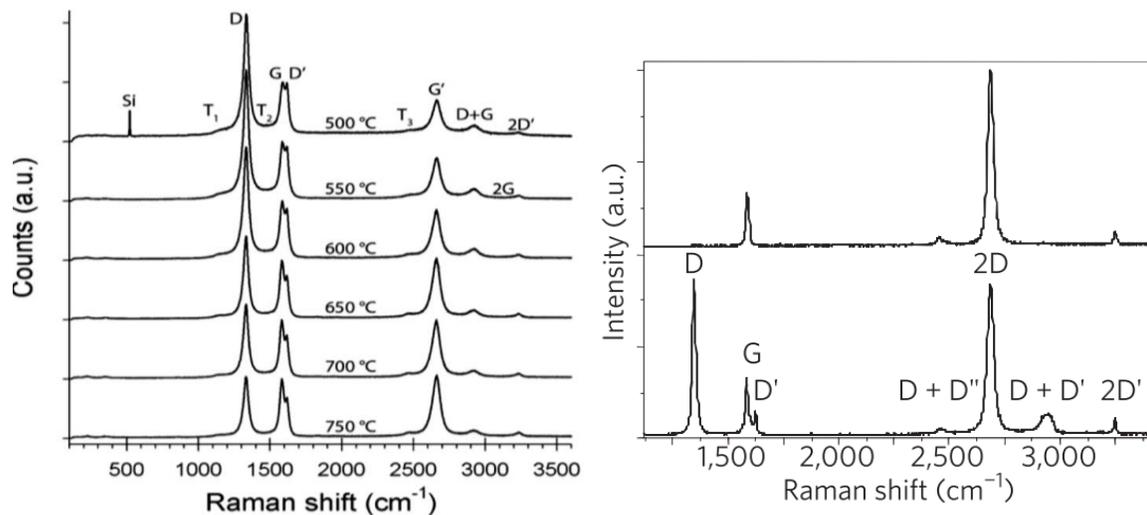
Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) compuestos de varias láminas de grafeno con diámetros de varias decenas de nanómetros en el exterior, contienen un conjunto de nanotubos dentro de sí mismos con diámetros más pequeños enrollados concéntricamente de forma cilíndrica. Las diferentes características que distinguen los espectros Raman en SWCNT a partir de los espectros del grafito no son tan evidentes en MWCNT, pero siguen conservando algo de similitud. La banda  $G$  de primer orden continúa desdoblándose  $\sim 1600$   $cm^{-1}$ , con sus componentes  $G+$  y  $G-$  similares en intensidad debido a las contribuciones de los SWCNT y los DWCNT; en contraste con los MWCNT con menor definición debido al efecto de interacción-distribución en los diámetros internos y la variación radial con los diferentes tubos la forma de la banda  $G$  tiene predominantemente una forma asimétrica (**Figura 4.5**).



**Figura 4.5** Bandas en D y G en el espectro Raman de muestras (SWCNT, DWCNT y MWCNT) con láser de excitación de 785 nm [46].

Las diferentes bandas (D, G, D', G' ó 2D, D+G ó D+D' y 2D') presentes en los espectros de MWCNTs (**Figura 4.6**) están distribuidas principalmente en dos regiones (de primer orden y de segundo orden) [47]. La banda más prominente G' (algunas veces llamada 2D) de la región de segundo orden está próxima a los  $2660 - 2700 \text{cm}^{-1}$ , es causada por el proceso de doble resonancia de fonones inelásticos difractados [48]. Esta banda es indicadora de ausencia de defectos en el material, pues su desdoblamiento es necesario que la red donde difracta del material esté libre de defectos, además, ha sido observada en materiales gráfiticos de alta calidad. En el caso de la banda D' alrededor de los  $1610-1621 \text{cm}^{-1}$  tiene un origen incierto y aún debatible entre varios autores. La banda que ronda los  $2920/2940 \text{cm}^{-1}$  se le llama D+G porque antes se pensaba que era la combinación de los sobretonos de las bandas D y G, sin embargo, Ferrari et al. [49] mostró como en realidad esta banda es la combinación del sobretono de las bandas D y D'. La banda próxima a  $3180 \text{cm}^{-1}$  es atribuida al sobretono de G, por eso es llamada 2G, finalmente, alrededor de los  $3233 \text{cm}^{-1}$  se atribuye un sobretono de la banda D' por lo que se le llama 2D'. Existen otras bandas más débiles de segundo orden cerca de los ( $2460, 2930, 3180$  y  $3235 \text{cm}^{-1}$ ) que pueden observarse tenuemente y un pico cerca de los  $2450 \text{cm}^{-1}$  señalado como  $T_3$ , de éste se desconoce su origen preciso, aunque existen algunas teorías al respecto según Shimada et al. [50].

De la misma manera, la banda de desorden  $D$  continúa desdoblándose cerca de los  $1340\text{ cm}^{-1}$ , pero la dispersión que tiene es mayor por el efecto similar a la banda  $G$ . Esta banda se origina por el intervalo de doble resonancia de fonones difractados elásticamente con defectos próximos al punto  $K$  de la Zona de Brillouin (BZ) [48]. Una cuarta banda se ubica cerca de los  $1620\text{ cm}^{-1}$ , es llamada  $D'$ , también está relacionada con el desorden de los MWCNT, pero por un valor interno de doble resonancia de fonones difractados elásticamente cerca del punto  $\Gamma$  en la BZ [51].



**Figura 4.6** Bandas ( $D$ ,  $G$ ,  $D'$ ,  $G'$ ,  $D+G$  ó  $D+D'$ ,  $2D'$  y  $2G$ ) en espectros Raman para muestras de MWCNT a diferentes temperaturas de crecimiento ( $500 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) normalizadas a la intensidad de la banda  $G$  con un haz láser de  $633\text{ nm}$  [46].

Es importante destacar que las bandas  $D$  y  $D'$  están relacionadas con los defectos y tienen diferentes orígenes. En el caso de  $D+D'$  se produce cuando se altera el apilamiento regular de la capa de grafito por la presencia de un defecto; mientras  $D$  está relacionada con el desorden del parámetro de red o por los efectos del tamaño de partículas finitas [52]. En cuanto al desdoble de la banda  $I$ , en pocas investigaciones se menciona su impacto de cristalinidad. Según Saito et al. [53], la ubican entre los  $1000$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  y le asignan un proceso Raman de doble resonancia al igual que S. Vollebregt et. al. [54].

#### 4.5 Espectroscopía Raman en relación con hibridación: $sp^3$ , $sp^2$ y $sp$ ; dopaje y defectos en las nanoestructuras de carbono.

Las técnicas espectroscópicas son determinantes para detectar la presencia de heteroátomos dentro de la red gráfica de nanotubos de carbono dopados con heteroátomos de tipo n o p, generalmente las técnicas estándar de espectroscopía más utilizadas en la detección de heteroátomos en la interacción con la red hexagonal de carbono es la de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y la de pérdida de energía de electrones (EELS); sin embargo, son limitadas en cuanto a la concentración detectable (típicamente 1 % atómico o mayor, dependiendo del elemento). Varios investigadores hablan sobre la relación de las bandas características del espectro Raman en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, ya que esta espectroscopía es usada para estudiar los defectos de los materiales de carbón  $sp^2$  inclusive puede ser que el espectro típico de los nanotubos de carbono tenga bandas adicionales en la región de segundo orden, tomado especial interés en la banda 2D o  $G'$  para describir la concentración de nitrógeno en los nanotubos de carbono, pues esta banda depende predominantemente de la estructura electrónica del material.

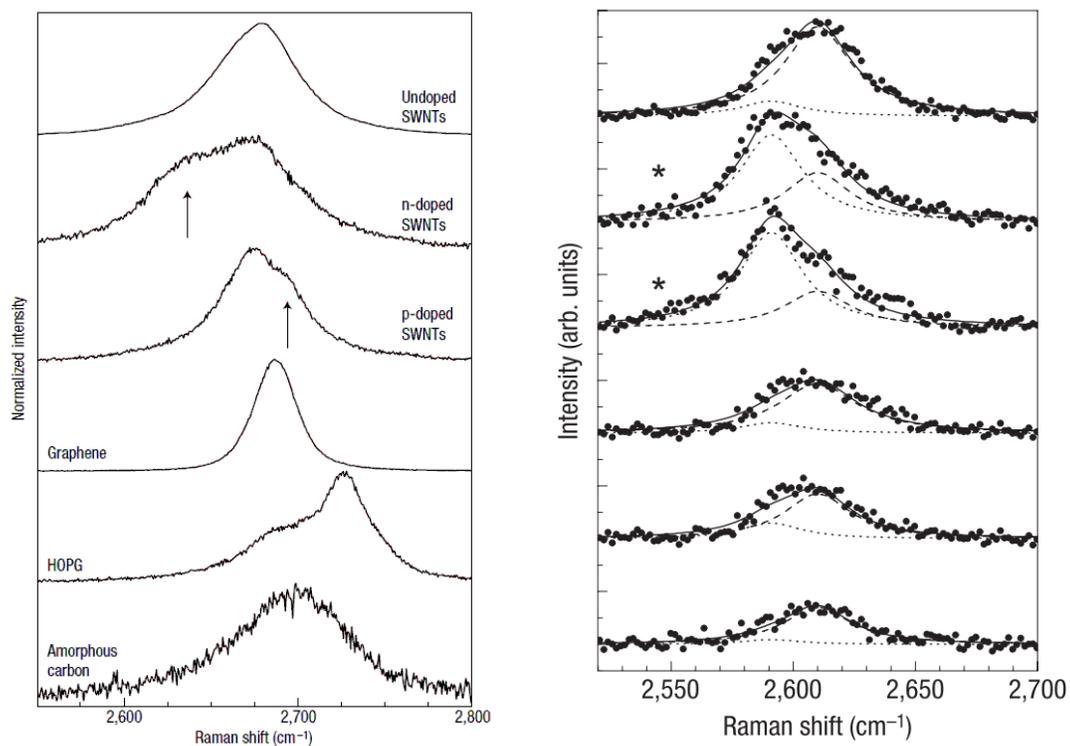
En el año 2008 Bulusheva et al. [55] encontraron que la banda G es sensible al dopaje tipo n en el caso del nitrógeno. Éste trabajo dice que el corrimiento de la banda  $G'$  y la relación  $IG'/IG$  están vinculados con el efecto del nitrógeno en los n-CNTs, porque estas dos bandas aunque tienen diferente origen ninguna de ellas está directamente relacionada con los defectos estructurales, ésto significa que su corrimiento puede ser atribuido al cambio de su configuración electrónica con el dopaje de los nanotubos en los casos de pared simple o multicapa, por último, se ha observado que la relación  $IG'/IG$  decrece en función de la cantidad de composición elemental para nitrógeno. En el año 2013 Wu Mu-Hong et al. [56] demostraron que al aumentar la concentración de nitrógeno en un porcentaje aproximado al 3 % atómico, se da un corrimiento hacia longitudes Raman mayores (blue-shift) sobre la banda G y un corrimiento hacia longitudes Raman menores (red-shift) en la banda 2D o  $G'$ , ello concuerda con la incorporación de heteroátomos de nitrógeno en el parámetro de red del nanotubo tipo

n, además, indica que el dopaje de nitrógeno conduce la banda G a la rigidización y reblandecimiento de fonones en la banda 2D.

En el 2012 Gerge Bepete et al. [57] confirmaron que la incorporación del porcentaje atómico del nitrógeno en los N-CNTs disminuye con el aumento en la temperatura de síntesis en el sistema CVD, y cómo el tipo de especies de nitrógeno incorporado también varía con la temperatura, lo que puede afectar directamente la morfología del nanotubo dopado con nitrógeno. Los resultados de Gerge Bepete señalan que la incorporación de nitrógeno piridínico es factible a temperaturas menores a 850 °C ya que no es estable a altas temperaturas, añade que, ese mismo comportamiento también lo presenta en el nitrógeno tipo molecular. Por otra parte, las curvas de ID/IG muestran una disminución cuando aumenta la temperatura por encima de los 850 °C lo que tendría un efecto en el decremento de la incorporación de nitrógeno, pero un mayor ordenamiento grafítico en la síntesis los nanotubos, así lo confirma el aumento en la relación IG´/G la cual aumenta conforme la temperatura y la cantidad de nitrógeno decrece en composición elemental y composición química.

Según el trabajo de Tiva Sharifi et al. [52] en el año 2012, la banda situada alrededor de los  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  que se presenta como un hombro tenue anterior a la posición de la banda D asocia a los N-CNTs, también agrega que la banda D tiene un corrimiento hacia frecuencias menores; aunque, no puede ser considerado como un parámetro de referencia estándar, pues en otros casos, también se ha observado este comportamiento en el caso de los CNT no dopados. En su trabajo argumenta que los MWCNTs tienen una banda inducida de trastorno para defectos menos definida, en contraste con los N-SWCNTs con picos más prominentes en la banda D al aumentar las concentraciones de dopante, lo que indica que el dopaje de nitrógeno rompe la simetría espacial del parámetro de red del nanotubo, argumenta que el ancho medio de la banda D aumenta con el incremento de nitrógeno, pues este parámetro estadístico puede ser considerado como un indicador de la concentración de defectos y cristalinidad de los nanotubos.

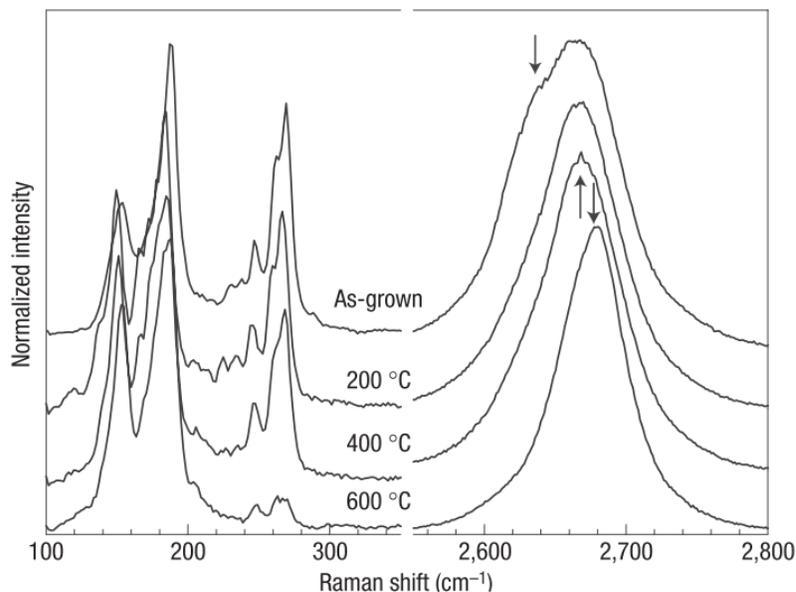
La banda G' se observa en los materiales nanoestructurados con configuración  $sp^2$ , es muy sensible a los cambios de la estructura electrónica  $\pi$  provocando diferencias en el espectro Raman en varios materiales con base de carbono. En la **Figura 4.7** se observa como sobresale una componente que no está relacionada directamente con la configuración  $sp^2$  llamada  $G'_D$  (el subíndice D por defectos) presente en un tenue hombro previo y posterior para el caso de SWCNTs con dopaje n y p respectivamente. Respecto a la posición de la banda G' también se le ha determinado ( $G'_P$  P por "pristine") a la banda observada en los SWCNTs sin dopar con ausencia de hombros [58].



**Figura 4.7** Izquierda: los tres espectros superiores corresponden a los nanotubos de carbono de una pared sin dopar, con dopaje tipo n y con dopaje tipo p, así mismo, se ilustran los espectros del Grafeno, Grafito altamente ordenado y carbón amorfo. Derecha: Ajuste a la banda G' en dos curvas lorentzianas ( $G'_D$  y  $G'_P$ ) del espectro Raman para los nanotubos (9,1) SWCNTs en diferentes posiciones a lo largo del tubo, a un paso de 25 nm con la técnica de campo cercano Raman [58].

Otra evidencia de que la banda G' tiene dos componentes, son los resultados de la síntesis de los SWCNTs sintetizados deliberadamente por CVD sin dopar, los cuales,

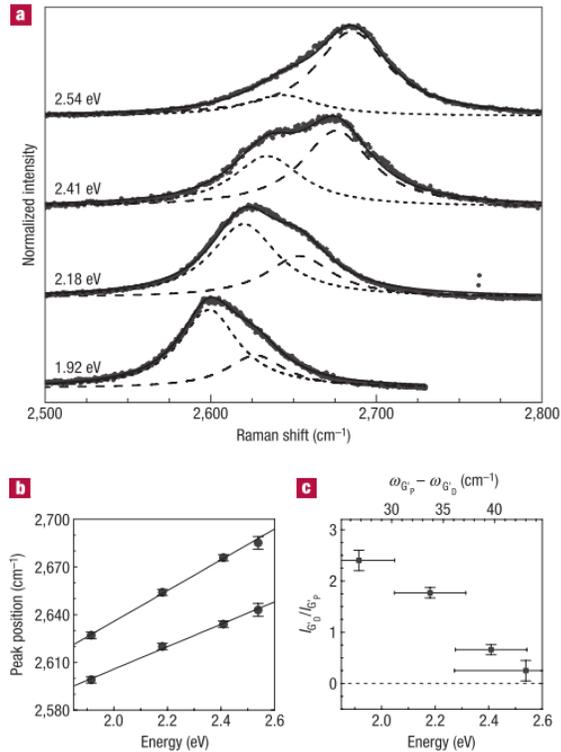
después se les aplico tratamiento térmico en atmosfera inerte de argón a temperatura ambiente de 200 °C, 400 °C y 600 °C, en cada caso se realizó espectroscopía Raman para observar los cambios en la banda G', interesantemente los resultados evidenciaron que a temperatura ambiente se manifiesta el hombro provocado por el pico  $G'_D$ ; pero conforme aumenta la temperatura a partir de 200 °C, la contribución del pico  $G'_D$  desaparece de la banda G'; pero en temperaturas de 400 °C y 600 °C se observa la contribución del pico asociado a  $G'_p$  en los espectros Raman de la banda G' por lo que sólo queda una banda asociada al material gráfico de los SWCNTs (**Figura 4.8**).



**Figura 4.8** Espectros Raman de los SWCNTs sin dopar crecidos por CVD con tratamiento térmico post-síntesis en atmosfera inerte a: *as-grown*, 200 °C, 400 °C y 600 °C; bandas RBM entre 100 – 350  $cm^{-1}$  y G' alrededor de los 2550 – 2770  $cm^{-1}$ . Espectros Raman medidos posterior al tratamiento térmico en condiciones ambientales [58].

En resumen, la banda G' puede ser deconvolucionada al menos en dos bandas lorentzianas. La primera curva está relacionada con el desdoblamiento de la banda G' pristina  $\sim \omega_{G'_p} = 2610 \text{ cm}^{-1}$ , la otra banda adicional se relaciona con los defectos  $\omega_{G'_D} = 2591 \text{ cm}^{-1}$ . Estas dos bandas dependen de la cantidad de energía del haz laser que irradia la muestra; la **Figura 4.9** ilustra la dependencia de las muestras de los n-SWCNTs en función de la energía de irradiación de haz laser, se nota la intensidad del

pico  $I_{G'_D}$  es mayor que el pico  $I_{G'_P}$  para energías menores del láser, ello significa que la relación  $I_{G'_D}/I_{G'_P}$  tiende a cero conforme la energía del láser es mayor.



**Figura 4.9** Dependencia de la banda  $G'$  en relación con la energía laser para n-doped SWCNTs: a) espectros Raman para varias energías laser, b) Posición del pico como función de la energía laser obtenida del ajuste en “a” de dos lorentzianas y c) Intensidad de la relación  $I_{G'_D}/I_{G'_P}$  como función de la energía laser [58].

Por otro lado, se ha realizado el dopaje de muestras de SWCNT con fosforo (tipo n) y se ha visto la misma actuación en el corrimiento de la banda  $G'$  como con el dopaje de nitrógeno hacia un hombro localizado en longitudes de onda menores también (conocido como “*red shift*”) en la banda  $G'_D$ . En resumidas cuentas, estos trabajos dejan en claro que la banda  $G'$  tiene un corrimiento a causa del dopaje tipo n *red shift*, mientras el dopaje tipo p causa un corrimiento *blue-shift* [56] [59]. Otro fenómeno curioso observado en esta investigación es que la intensidad del pico  $G'_D$  relacionado con fosforo incrementaba con tendencia lineal en cantidad proporcional al incremento de su dopaje. Lo anterior contrasta en el caso del nitrógeno, ya que la cantidad de dopaje no incrementa linealmente con su pico de defectos  $G'_D$ , pero sufre un

incremento notorio a mayor cantidad de nitrógeno en la intensidad. Respecto a la banda principal G en los nanotubos de carbono, se puede inferir el tipo de dopaje por la posición del pico G que en el espectro Raman incrementa y su ancho medio (FWHM) decrece, sin embargo, este comportamiento se observa tanto para dopajes tipo n y p.

#### 4.5.1 Hibridación en nanoestructuras de carbono

##### Configuración de los orbitales

Los materiales nanoestructurados con hibridación  $sp^2$  de carbono pueden clasificarse en: 0D (fullerenos), 1D (nanotubos), 2D (grafeno), 3D (Diamante) y carbón amorfo (grafito turbostrático). El carbono es el único elemento en la tabla periódica con esta propiedad fisicoquímica, por eso cuando se pretende analizar un material con base de carbono en el espectro Raman, se recomienda tener nociones del tipo de nanoestructura del material a analizar, así como de las posibles hibridaciones del carbono  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . En el material de carbono es prácticamente imposible clasificar sólo un tipo de hibridación de material a excepción del diamante, por lo que se habla de una mayor proporción de hibridación dominante junto con una mezcla y combinaciones de sus diferentes tipos e hibridaciones restantes en la misma muestra en una proporción minoritaria.

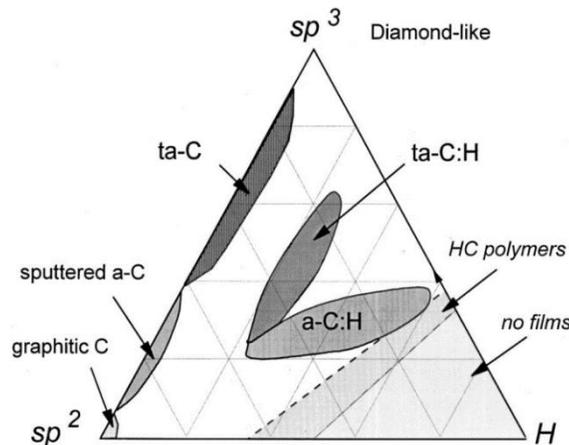
El carbono amorfo tiene sitios  $sp^3$  y  $sp^2$ . Los sitios  $sp^3$  tienen sólo estados  $\sigma$ , mientras que los  $sp^2$  poseen además los estados  $\pi$ . Los dos estados tienen diferente comportamiento; pero en los estados  $\sigma$  los enlaces están centrados entre dos orbitales que corresponden a los átomos adjuntos. En el caso de los estados  $\pi$  es diferente porque un orbital  $\pi$  interacciona con uno de los estados  $\pi$  sobre más de un átomo para formar un sistema conjugado, por ejemplo, el benceno. Ésto significa que los enlaces no pueden ser conjugados ni expresados como una suma independiente de los átomos centrales, pues cada enlace contiene una contribución del enlace adjunto y provoca un rango más largo de fuerzas y polarizabilidades. Un dato curioso e interesante sobre el rango de orden medio o desorden, se debe a los enlaces  $\pi$  en el carbono. El enlace  $\pi$  es máximo cuando los estados  $p_{xyz}$  forman pares en los estados  $\pi$ , es decir, hay seis veces anillos aromáticos en un cluster grafítico.

La espectroscopía Raman es 50 – 230 veces más sensible a los sitios con enlace  $sp^2$  pues los fonones excitan preferencialmente a sus estados  $\pi$ , en contraste con la espectroscopía UV-Raman con energía de excitación laser, por ejemplo, de 5.1 eV donde los estados  $\sigma$  al ser excitados, el espectro entrega información sobre la fracción de enlaces  $sp^3$ . El espectro Raman tiene un hecho inusual en comparación con otras técnicas de caracterización por espectroscopía, porque las bandas características del material a base de carbono con alto o bajo grado de grafitización (bandas D y G) varían en intensidad, posición y ancho, además continúan dominando en la primera Región del espectro en nanocristales o en carbonos amorfos.

Ferrari et al. [60] define los tipos de configuración electrónica de carbono  $sp^2$  y  $sp^3$  con nanoestructuras de carbono como sigue (**Figura 4.10**):

- Carbón tipo diamante (DLC por sus siglas en inglés “*Diamond like carbon*”), es el carbono amorfo con una fracción significativa de enlaces tipo  $sp^3$ .
- Carbón amorfo hidrogenado (a-C:H por sus siglas en inglés “*Hydrogenated amorphous carbon*”), tiene una cantidad más pequeña de contenido  $sp^3$  con enlaces hidrogenados en los carbonos tipo  $sp^3$ .
- Carbón amorfo tetraedral (ta-C por sus siglas en inglés “*Tetrahedral amorphous carbon*”) es el carbono tipo diamante con alta concentración de enlaces tipo  $sp^3$  amorfos.
- Carbón amorfo hidrogenado tetraedral (ta-C:H por sus siglas en inglés “*Hydrogenated tetrahedral amorphous carbón*”), éste tipo de carbono tiene una cantidad más pequeña de contenido  $sp^3$  e hidrogenado.

Es importante aclarar que la clasificación de desorden en la red gráfrica según Ferrari los defectos pueden cambiar de estado, desde el carbón amorfo hasta el diamante y coadyuvan a comprender en la evolución, tendencia y relación de tres estados los resultados del espectro Raman en materiales nanoestructurados de carbono entre hibridaciones  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  ya que su banda de prohibición (band gap) varía entre 0 a 5.5 eV [36]



**Figura 4.10** Diagrama de fases para materiales de carbón con hibridación  $sp^2$  [61].

Una forma de comprender las diferentes hibridaciones del carbono es mediante la siguiente secuencia de procesos:

1. Desde grafito a grafeno nanocristalino:

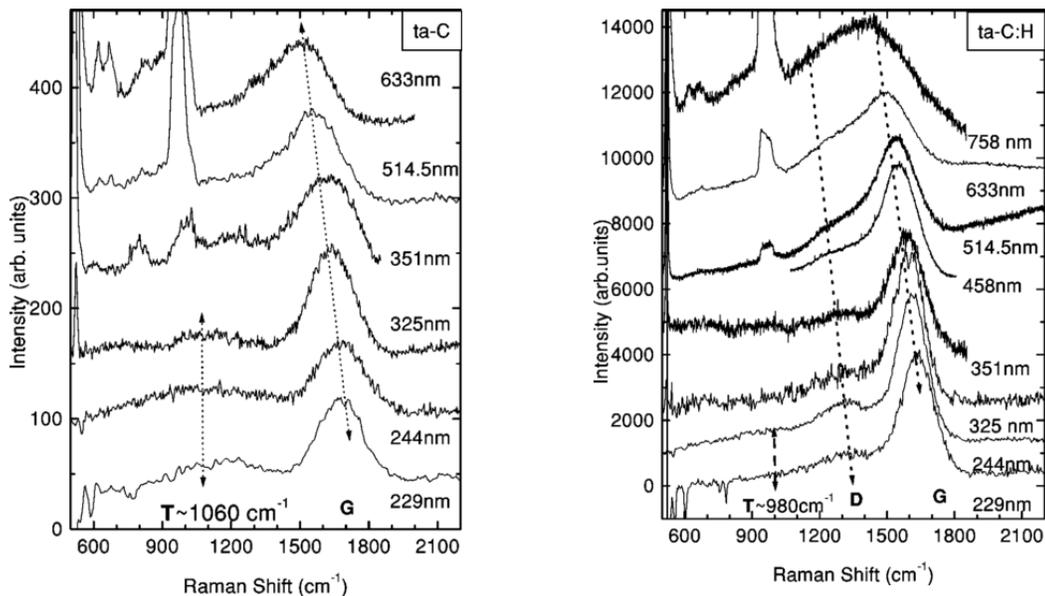
En este estado la banda D aparece y la relación D/G decrece conforme se convierte el material en grafeno nanocristalino, entonces, la banda D' aparece, todos los picos se ensanchan, y la banda D+D' se hace presente, al final de este estado la banda G y D' se traslapan y se les puede considerar como una sola banda o en dado caso cuantificar el corrimiento que tiene en *blue-shift* por encima de los  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

2. Desde grafeno nanocristalino a carbón amorfo tetragonal con bajo contenido de hibridación  $sp^3$ .
3. Desde carbón amorfo tetragonal low- $sp^3$  a carbón amorfo tetragonal con alto contenido de hibridación  $sp^3$  o *diamon like carbon*.

Estos tres procesos comprenden la siguiente sucesión de estados: primero de grafito -> grafito nanocristalino, segundo de grafito nanocristalino -> a-C ( $sp^2$ ) y tercero de a-C -> ta-C (desde bajas concentraciones de  $sp^3$  hasta cerca de 100 %  $sp^3$ ) o diamante defectuoso. El estado 1 corresponde a la reducción dentro de los planos en correlación con su largo para formar un grafito ordenado (HOPG por sus siglas en inglés "*high pyrolytic oriented graphite*"). El estado 2) se da cuando el desorden topológico se reduce en la red gráfitica y crea sitios con  $sp^2$  con concentraciones mayores. En el

estado 3) sucede la conversión de los sitios  $sp^2$  hacia los sitios  $sp^3$  para dejar de ser anillos y convertirse en cadenas. Es necesario mencionar que el carbón de forma tetraédrica  $sp^3$  (ta-C) se forma en altas temperaturas.

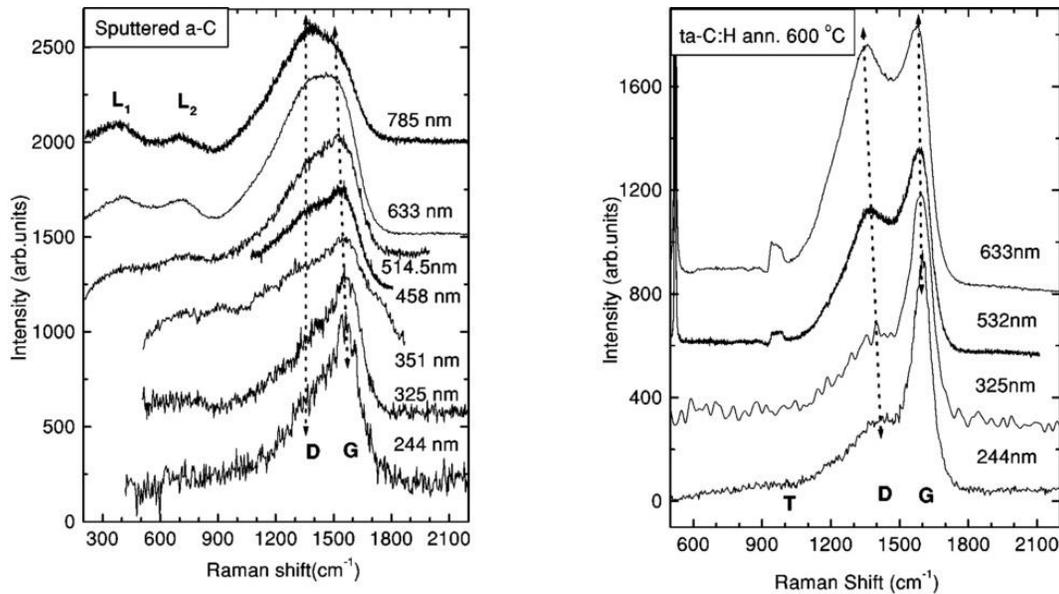
Lo anterior está sustentado en el artículo de Ferrari et al. [61] [36], quienes en su estudio Raman para cada muestra conocida del diagrama de fases ternario de las hibridaciones de las nanoestructuras al ser caracterizadas con diferentes fuentes de excitación en longitudes de onda correspondientes al espectro UV y el visible mediante espectroscopía Raman (**Figura 4.11**), concluyeron que cada sistema de hibridación preferencial exhibe una diferente dispersión del pico G, D y de la relación ID/IG. Por otro lado, los autores proponen una trayectoria de amortización de tres pasos que va desde el grafito o grafito turbostrático hasta el carbono con alto contenido de hibridación  $sp^3$  o diamante.



**Figura 4.11** Espectro Raman para las muestras: ta:C con  $\sim 88\%$   $sp^3$ ; ta-C:H con  $\sim 70\%$   $sp^3$  y  $\sim 30\%$  H [36].

Es fundamental tomar en cuenta los resultados experimentales obtenidos en la dispersión de las bandas D y G con diferentes fuentes de excitación, tal es el caso de a-C ó grafito ordenado con alto contenido de hibridación  $sp^2$  que está en total

concordancia con lo esperado en una red gráfica con pocos defectos, donde la banda D tiene una dispersión nula, igual que la banda G (**Figura 4.12**).



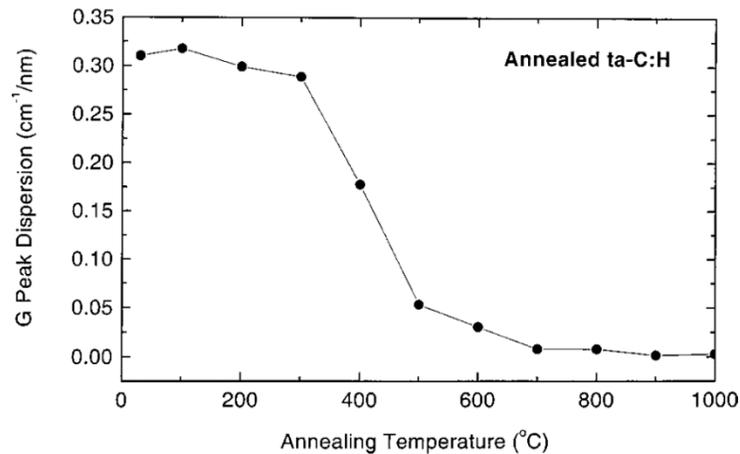
**Figura 4.12** Espectro Raman para las muestras: a-C con  $\sim$  menos del 20%  $sp^3$ , ta-C:H post-deposition en vacío 600 °C; donde el H tiene mayor efusión de  $sp^3$  que de  $sp^2$  [36].

De acuerdo a los resultados citados, se prevé que el corrimiento o dispersión probable de las bandas D y G hacia longitudes de onda menores (downshift) o mayores (upshift) es provocado por los defectos en la red gráfica del carbono; por ejemplo, los tipos de defectos Stone Wales, o bien por los átomos de nitrógeno incorporados a la red (piridínicos, sustitucional, pirrólicos) cuando el material está dopado con nitrógeno.

#### 4.5.2 La banda G del espectro Raman de nanotubos de carbono.

La banda G tiene dos componentes,  $G^+$  y  $G^-$ . Se sabe que la componente  $G^+$  está asociada a la vibración de los átomos de carbono en forma tangencia a la dirección radial del tubo. Éste modo proviene de las vibraciones dadas al interior del plano hexagonal con forma tubular y es independiente del diámetro o a su ángulo quiral. Por otro lado, el comportamiento físico del pico G dispersa la energía cuando se encuentra con el desorden; así, la dispersión de la vibración con sus vecinos  $sp^2$  es proporcional al grado de desorden, esto explica por qué tiene diferente forma la banda G de un material con alto grado gráfico en comparación con otro amorfo, lo anterior puede

observarse al cambiar el nivel de grafitización de un material que originalmente se encuentra con un grado de grafitización menor, después al elevar la temperatura se reordena grafiticamente y se observa un corrimiento de la banda G en función de la temperatura de grafitización (**Figura 4.13**).



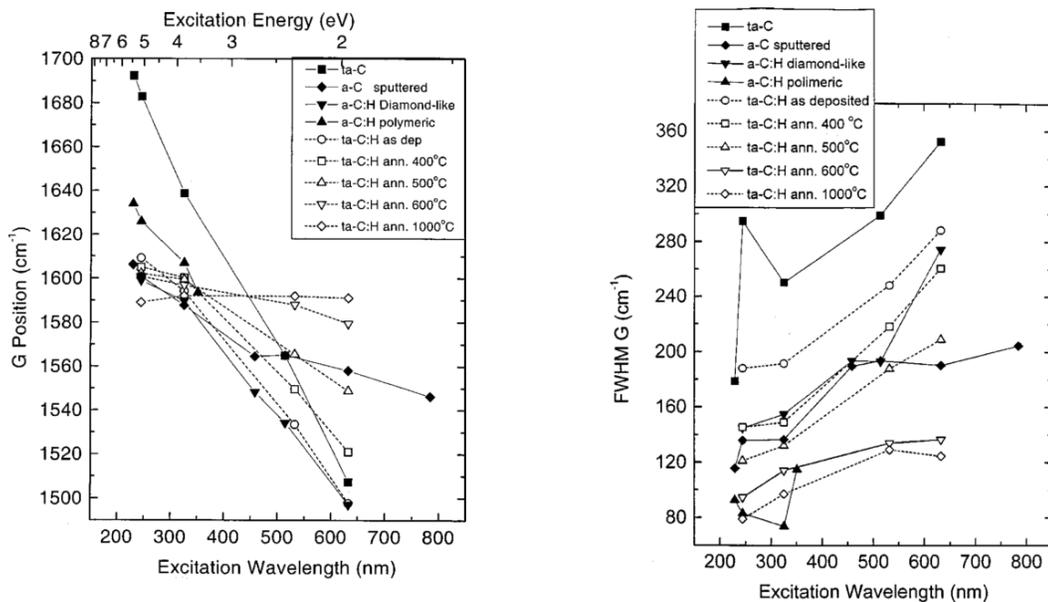
**Figura 4.13** Dispersión del pico G para muestras ta-C:H cuando se está alineando al incrementar la temperatura. El eje Y es la pendiente de del ajuste en la posición de la banda G vs la longitud de onda de excitación usada en la misma muestra [36].

Debe considerarse que un material con mayor o menor grado de grafitización puede tener la misma posición en el pico G en el espectro, cuando se realiza una medición del espectro Raman utilizando diferentes energías de haz laser, ésto es porque existe un rango de configuraciones con diferentes bandas prohibidas locales en diferentes modos del fonón, la dispersión se debe también a una selección de configuraciones de resonancia  $sp^2$ , o a algún monto con una mayor brecha de banda  $\pi$  y por ende, éste corresponde a frecuencias de vibración mayores. En el caso particular de los nanomateriales a base de carbono con concentración mayoritaria de hibridación de anillos  $sp^2$  la dispersión de la banda G en el espectro Raman satura en la posición de  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  (**Figura 4.12**).

Otro aspecto importante, es que la relación casi lineal del corrimiento en el espectro Raman de la banda G en función de la fuente de excitación, ésto es debido a que el límite superior de energía del modo de vibración G está sujeto por la configuración de la banda de energía prohibida por una banda más ancha, por lo que no habrá problema

al aumentar la energía del haz laser. De la misma forma que la dispersión de la banda G es proporcional al grado de grafitización, así también la posición de la banda G tiene menos sensibilidad al incremento de la fuente de excitación, pues la banda de energía prohibida está más deslocalizada de las estructuras  $sp^2$ .

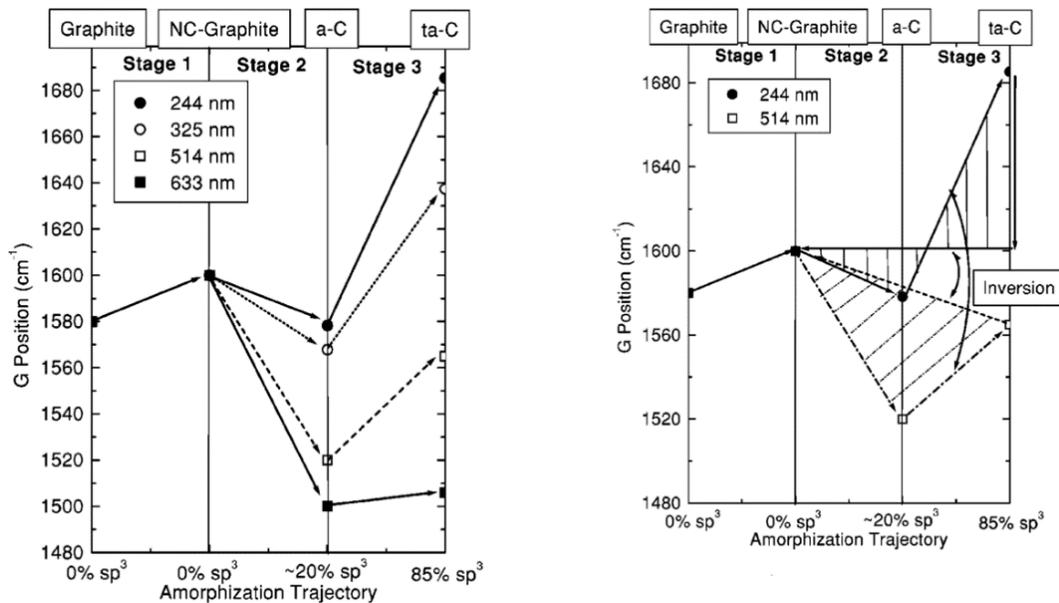
El ancho medio (FWHM por sus siglas en ingles *Full Width at Half Maximum*) de la banda G muestra un decremento conforme la energía del haz de excitación laser cambia hacia longitudes de onda menores, ésto puede comprenderse, si se analiza desde el punto de vista del ancho de la banda prohibida. Se ha observado en los materiales a-C con alto contenido de hibridación  $sp^2$  que tienen una banda prohibida de energía (band gap) de  $\sim 0.5 - 1$  eV, esta banda puede incrementar hasta 3.6 eV cuando adquiere características ta-C con mayor proporción de hibridación  $sp^3$ , significa también que un ancho medio más angosto se debe a mayor band gap en el material  $sp^2 \rightarrow sp^3$  (**Figura 4.14**).



**Figura 4.14** Izquierda: Dispersión del pico G vs la longitud de onda del haz laser (abajo) con su respectiva energía de excitación (arriba); derecha: dispersión del FWHM en el pico G en correlación con la longitud de onda del haz laser (abajo). Los resultados de ambos gráficos fueron medidos en varias muestras con diferente contenido de  $sp^2$  y  $sp^3$  [36].

El trabajo de Ferrari et al, contiene una gráfica de datos sobre el modelo de los tres estados del carbono en función de la posición del pico G, obtenido de sus múltiples mediciones de espectroscopía y hace énfasis en que para clusters de material  $sp^2$  ordenados (a-C); en general, se tendrá un corrimiento en la banda G hacia longitudes de onda menores cuando se aplica la fuente de excitación en el rango visible dentro de los estados 2 y 3. La **Figura 4.15** ilustra la tendencia en la dispersión del pico G de los tres diferentes estados de hibridación preferencial.

El caso del rango de longitud de onda visible es a partir del grafito de baja concentración  $sp^2$  y al final del estado 1, es donde la posición del pico G en materiales con hibridación  $sp^2$  satura en  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  (tanto en longitudes de onda visible y UV); después, al final del estado 2, hay una mayor dispersión de la banda G hacia longitudes de onda más bajas y más altas en materiales de mayor grafitización  $sp^2$  (a-C) y concentraciones del  $\sim 20 \%$  de  $sp^3$ . Al final del estado 2, conforme aumenta el porcentaje de  $sp^3$  desde  $\sim 20 \%$  hasta el  $\sim 85 \%$  al final del estado 3, el corrimiento de la banda G tiene una dispersión hacia longitudes de onda mayores; pero sin sobrepasar la posición inicial de saturación cuando se usa un haz de longitud de onda visible; por ejemplo, si se toma como referencia el haz de 514 nm, entonces se parte de la posición de la banda G al final del estado 1 ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ); después, la dispersión tiene un corrimiento máximo hacia longitudes de onda menores al final del estado 2 ( $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ ), por último, se da una inversión en el corrimiento de la posición del pico G hacia longitudes de onda mayores ( $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ ) hacia el final del estado 3, y en ambos estados la posición del pico G no es mayor a la posición de inicio ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ). Nótese el comportamiento diferente cuando se utiliza un haz en el espectro UV, esto hace que los espectros UV-Raman sean útiles para caracterizar materiales con altos contenidos de hibridación  $sp^3$ .

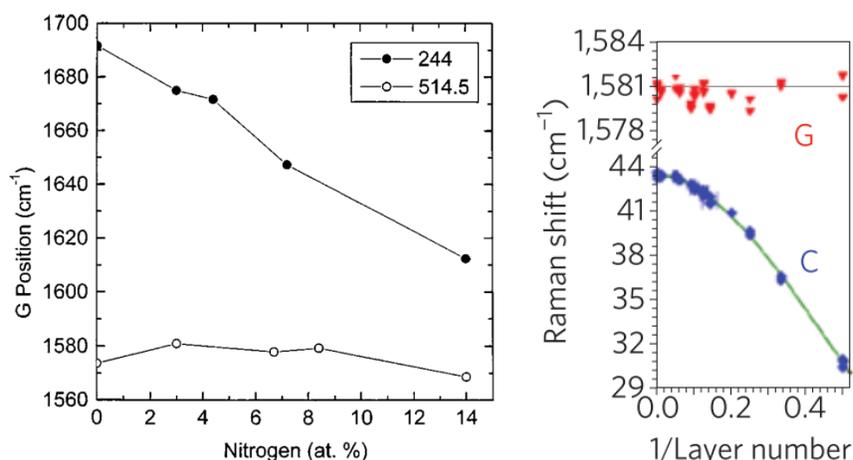


**Figura 4.15** Dispersión del pico G en los 3 diferentes estados en función de la trayectoria de amortización de materiales  $sp^2/sp^3$  con haz de luz en el rango UV y visible [36].

Los Estudios Raman de MWCNTs sin dopar muestran un pico de la banda G en los  $1582\text{ cm}^{-1}$  con un ancho medio de  $12\text{ cm}^{-1}$ . En la cuestión de los N-MWCNTs se localizó la banda G en los  $1585\text{ cm}^{-1}$ , con un ancho medio de  $16\text{ cm}^{-1}$  un hombro en los  $1623\text{ cm}^{-1}$  y un ancho medio de  $23\text{ cm}^{-1}$ , el hombro está relacionado con los grupos nitrilo  $C\equiv N$  [62].

En la figura anterior, se aprecian los espectros Raman en muestras que han sido medidas con una fuente de excitación en el espectro visible, estos espectros pueden tener una posición similar en la banda G en los tres estados de hibridación preferencial, en contraste con el espectro Raman de una fuente de excitación en el rango UV. Otras ventajas posibles al usar Raman en el espectro UV, es la tendencia decreciente en forma casi lineal en la posición de la banda G como función del aumento en el contenido porcentual atómico de nitrógeno, en muestras medidas con dopaje en % atómico de nitrógeno, mientras que el haz laser del espectro visible de 514 nm tiene un cambio no relevante en la posición de la banda con la misma muestra en el aumento de nitrógeno (**Figura 4.16**). Ésto significa que en la banda G los defectos producidos por el dopaje de nitrógeno difícilmente puede verse mediante espectroscopía Raman con un haz de luz visible a bajas concentraciones en la

posición de la banda G, ello en comparación con el haz de luz en el rango UV, donde la dispersión de la banda G es bastante significativa conforme aumenta el grado de incorporación de nitrógeno (at. %).

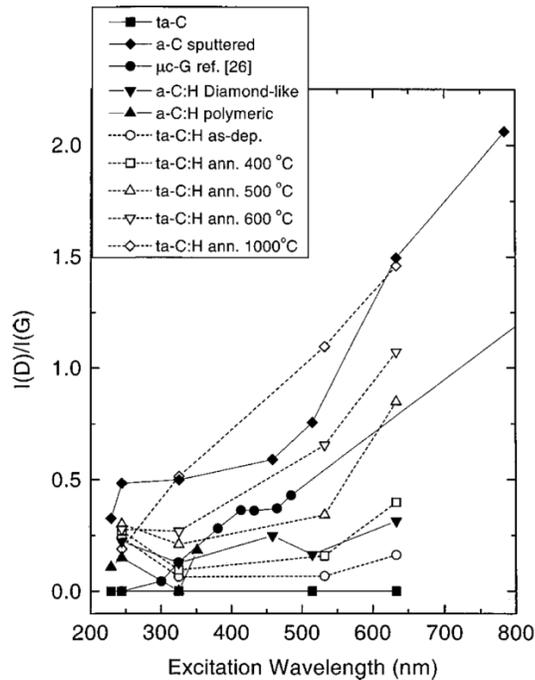


**Figura 4.16** Dispersión de la posición del pico G en función del contenido de nitrógeno con la muestra tipo ta-C:N. Se utilizó haz laser correspondiente al espectro UV (244 nm) y visible (514.5 nm) para medir las mismas muestras con diferentes concentraciones de nitrógeno [36] [49].

### 4.5.3 La banda D y la relación ID/IG

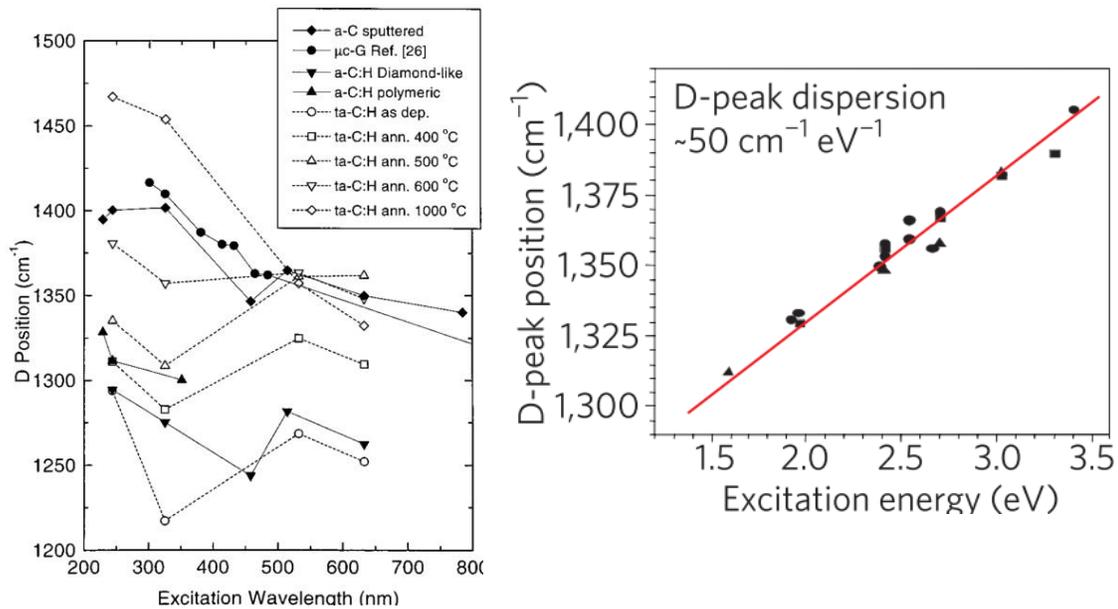
El pico D está asociado a los defectos que están sobre el plano gráfico  $sp^2$ , este modo de vibración se debe al movimiento asimétrico o defectuoso en la respiración de los anillos  $sp^2$  junto con sus anillos de seis hexágonos vecinos, además, este modo es independiente del diámetro y del ángulo quiral. Ferrari et al. identifica una tendencia en la relación ID/IG en función de la longitud de onda del haz de excitación de la muestra (**Figura 4.17**). Sus resultados demostraron que conforme el haz se ubica en longitudes cercanas al infrarrojo, el cociente de la relación ID/IG es más alto y decrece conforme la energía del haz aumenta hacia el ultravioleta.

En la **Figura 4.12** se observa que la intensidad en el pico D se atenúa, cuando la energía es mayor en materiales con baja cantidad de contenido  $sp^2$  (nc-G) y donde la banda D se pierde de vista, lo anterior es coherente porque la baja concentración de material  $sp^2$  es directamente proporcional y da lugar a que exista la banda de defectos D.



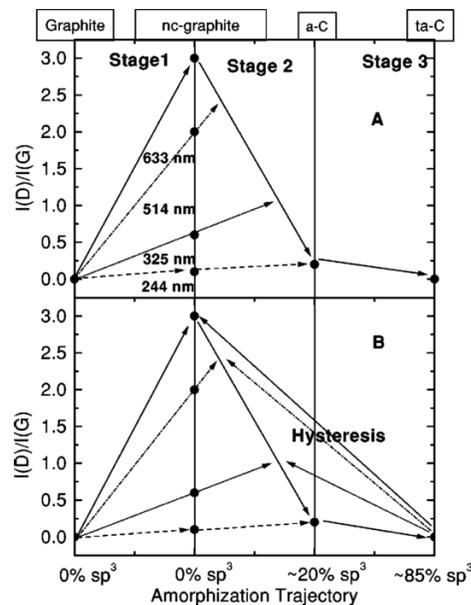
**Figura 4.17** Dispersión del cociente ID/IG en función de la longitud de onda de la fuente de excitación para muestras representativas [36].

La banda D presenta una dispersión en su posición dependiendo de la energía de excitación del haz laser (**Figura 4.18**) en diferentes materiales con hibridaciones mayoritarias. En contraste con la dispersión de la banda G, la banda D y la relación ID/IG tienen su máxima dispersión en materiales de grafito nanocristalino (a-C) y microcristalino ( $\mu\text{c-G}$ ), en estos casos la dispersión decrece cuando aumenta el desorden, ello significa que en materiales con mucho desorden o muy defectuosos, la dispersión de la banda D es menor en proporción al grado de desorden al compararse con la dispersión que tiene cuando manifiesta un grado mayor de ordenamiento o grafitización. Lo anterior indica que el pico D desaparece de la excitación UV para el desorden (grafito) o para el grafito nanocristalino con baja concentración  $\text{sp}^2$ , mas no para materiales como el carbón amorfo (a-C) donde la cantidad de hibridación  $\text{sp}^2$  es mayor. En la **Figura 4.12** se observa como la banda D se atenúa cuando la radiación está en el espectro UV para ta-C:H, en contraste, los materiales a-C al irradiarse con la misma energía. Se sabe que las vibraciones del enlace  $\text{sp}^3$  no deben dispersar por encima de  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  en la banda D [36].



**Figura 4.18** Dispersión banda D en función de la energía de excitación laser en varias muestras con distintas hibridaciones y dispersión de la banda D de grafeno [36] [49].

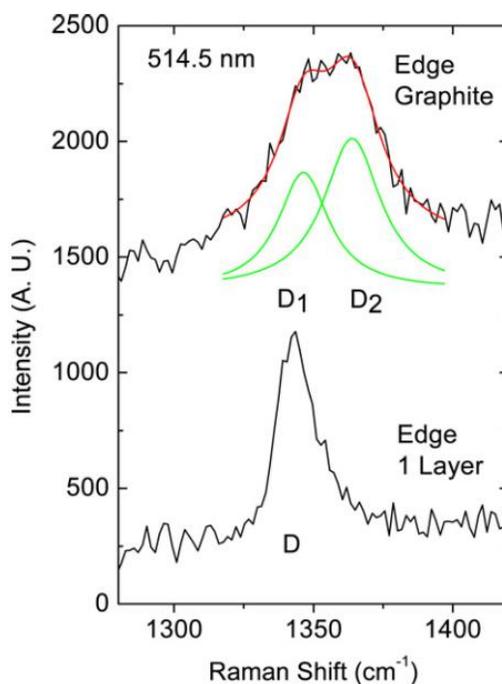
Uno de los resultados más sobresalientes obtenidos de manera experimental en el trabajo de Ferrari et. al. (**Figura 4.19**), fue la relación ID/IG en materiales con diferentes porcentajes de hibridación  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$  y diferentes energías de excitación mostrando una trayectoria de amortización dentro de los tres principales estados.



**Figura 4.19** Trayectoria de amortización que muestra la variación relacionada de ID/IG con diferentes energías de excitación en 3 estados de los materiales  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$  [36].

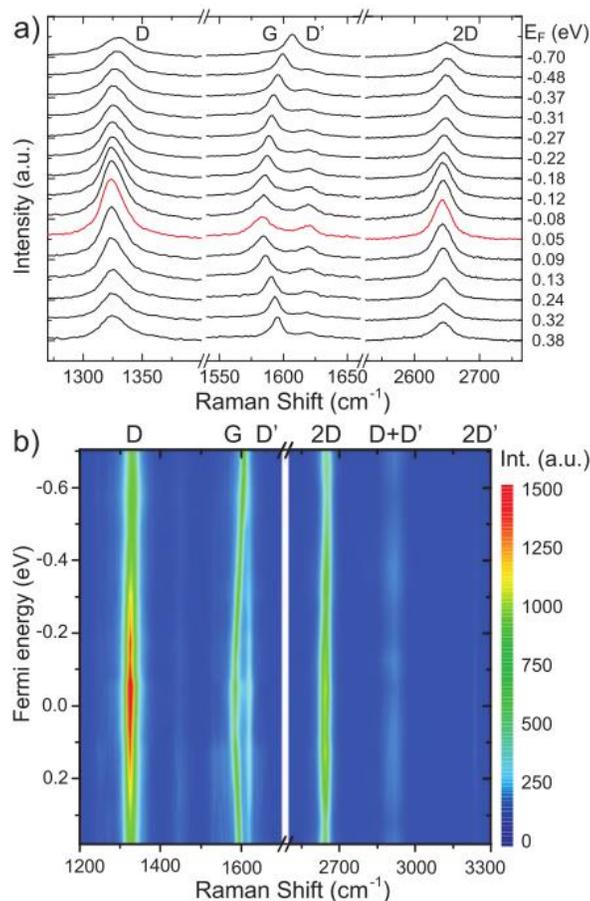
Nótese que los materiales con alto contenido de  $sp^2$  a-C tienen una mayor relación ID/IG; en contraste con los materiales ta-C con el 100% de  $sp^3$ , en ellos la relación ID/IG es  $\sim 0$ , pues carece de bandas G y D por tratarse de una estructura similar al diamante o “*Diamond like carbon*”.

Unos de los aspectos que está en discusión es el desdoble de la banda D, pues tiene más de una componente en todos los demás materiales laminares de varias capas, a excepción de una capa de grafeno con alto ordenamiento, por ejemplo, el grafito o los nanotubos de carbono (**Figura 4.20**) [37]. Ésto es de gran relevancia, porque al menos una componente dentro de la banda D puede tener una dispersión distinta a la componente relacionada directamente con el desorden provocado por los defectos de la red gráfrica, sucede así en los heteroátomos que pueden adherirse al interior de la red en forma de dopaje hexagonal, tal es el caso del nitrógeno piridínico y sustitucional; o incluso en el boro cuando está dentro de la red hexagonal.



**Figura 4.20** Raman espectro en la región de la banda D para grafito y para grafeno [37].

Otro estudio de Ferrari [63], describe un experimento muy ingenioso; en él relaciona el comportamiento de los defectos de una lámina de grafeno, al emularla como si estuviera dopada con huecos o electrones mediante un transistor de efecto de campo (FET), con el transistor controlaba el flujo de electrones o huecos, y al mismo tiempo durante todo el experimento realizó espectroscopía Raman in situ en la lámina de grafeno. Con este experimento demostró el comportamiento en la dispersión de las bandas D y G conforme se aplica un excedente de defectos tipo huecos o tipo electrones, así como las intensidades que estos defectos tienen (**Figura 4.21**); además, con este experimento se puede ver cómo se relacionan las bandas y de qué manera afecta a los defectos con la variación del nivel de Fermi.



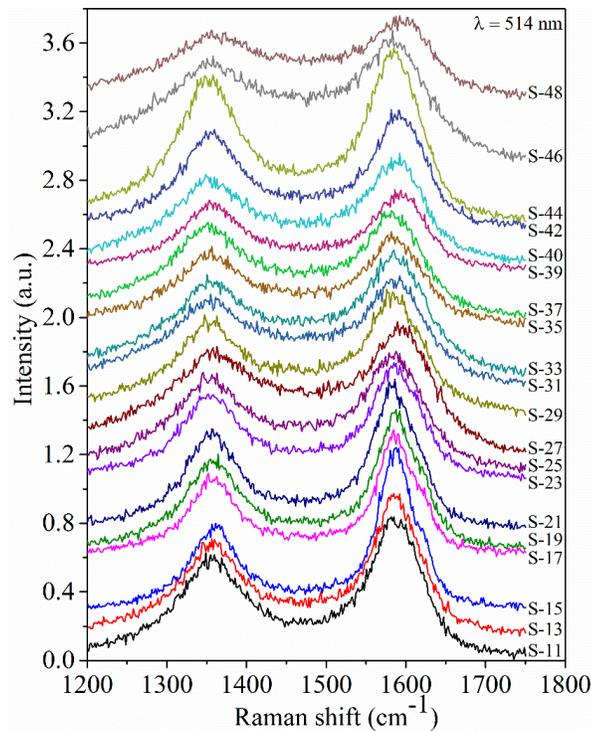
**Figura 4.21** Raman de lámina de grafeno con defectos medidos con haz laser de 633 nm, para diferentes  $E_f$ . Los espectros se normalizan con respecto a Intensidad de la banda G: a) el espectro resaltado en rojo corresponde a la  $E_f$  más baja de los experimentos. Dopaje tipo-h ( $E_f$  negativo) y dopaje tipo n ( $E_f$  positivo), b) Diagrama del contorno de los mismos datos mostrando la intensidad de la señal Raman en función del desplazamiento de  $E_f$  y Raman shift [63].

## 4.6 Experimental

En esta tesis, se analizaron 21 muestras de N-MWCNTs utilizando espectrometría Raman en los centímetros: 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 44, 46, y 48. Se utilizaron dos longitudes de onda como fuentes de excitación de haz laser, uno a 514 nm y el otro a 633 nm, para el rango de señal desde los 100  $\text{cm}^{-1}$  hasta 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Se utilizó el equipo micro Raman InVia-RENISHAW. Cada muestra fue previamente dispersada por sonicación durante 60 minutos en solución de etanol, después, mediante un proceso de filtrado por vacío, se realizaron muestras de CNx sobre membranas de nylon, con poros de  $2\mu$  mediante succión de aire. Las muestras preparadas de N-MWCNTs se encontraban uniformemente dispersadas sobre la superficie de la membrana (**Figura 3.2 a**); por último, se secaron a  $60^\circ\text{C}$  dentro del horno para evaporar residuos de etanol.

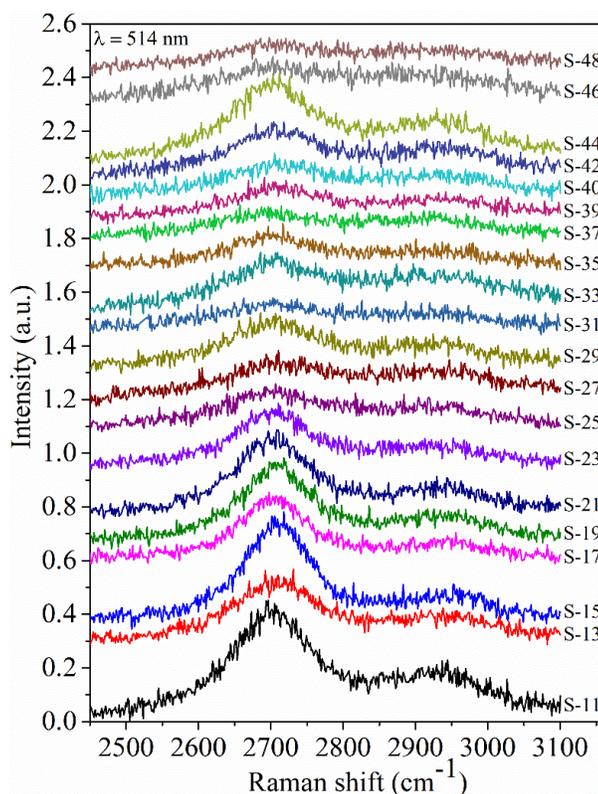
## 4.7 Análisis de resultados de la espectroscopía Raman

En el estudio de los espectros Raman primero se toma en cuenta la primera región  $\sim 1100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  del donde se encuentran las bandas D y G (**Figura 4.22**).



**Figura 4.22** Espectrómetros Raman ( $1200 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ ) en los cm: 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 44, 46 y 48 empleando un haz de 514 nm, cada muestra es llamada sample (S-X).

Nótese que sólo se toman en cuenta las bandas D y G involucradas directamente con los parámetros de defectos y grafitización en la primera región de Raman. En la deconvolución se usaron dos picos con perfil de Lorentzianas 100%. De similar forma se muestra el espectro Raman correspondiente a la segunda región entre  $\sim 2400 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ; en esta región está la banda G', también llamada 2D y una más tenue en longitudes de onda mayores llamada D+D' (**Figura 4.23**).



**Figura 4.23** Espectrómetros Raman ( $2450-3100 \text{ cm}^{-1}$ ) en los centímetros: 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 44, 46 y 48 utilizando haz de 514 nm, cada muestra es llamada sample (S).

#### 4.8 Análisis de resultados Raman dentro de la primera región en las bandas D y G.

Una de las ventajas de este estudio sistemático a lo largo del reactor, es que las muestras tienen una cuasi homologación en posiciones previas y posteriores a lo largo del reactor; es decir, tienen una cantidad similar de hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , cantidad de composición elemental y composición química de carbono, nitrógeno, hierro y oxígeno; por lo tanto, como se conoce a detalle la evolución del sistema por la espectroscopía

XPS, se puede discernir y explicar las dispersiones de las bandas D y G en función de la cantidad de hibridación  $sp^2/sp^3$ , así como el tipo de dopaje de nitrógeno (**Figura 5.9**, **Figura 5.10**).

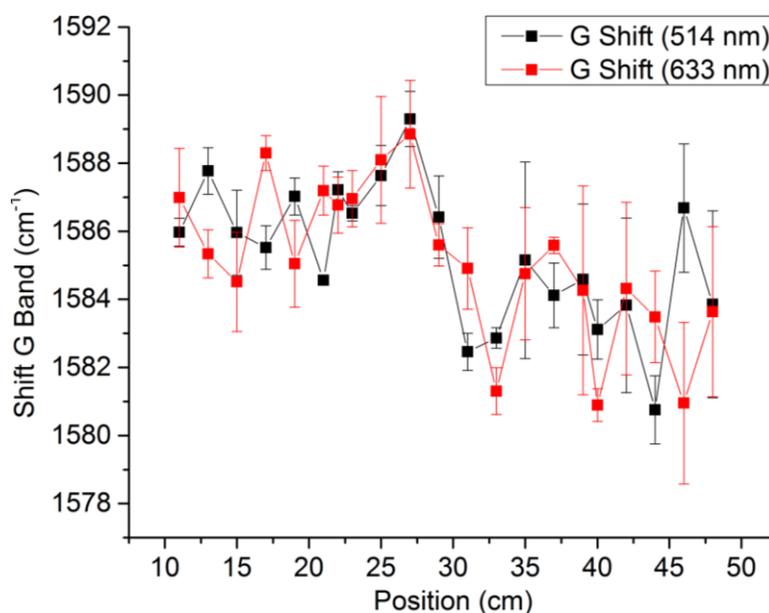
#### 4.8.1 Análisis de resultados de la banda G

Debido a que la banda G responde al comportamiento de vibración tangencial de los átomos de carbono en un anillo hexagonal, su principal moción de movimiento es en los que tienen hibridación  $sp^2$ , en competencia con los defectos o en alguna posible hibridación tipo  $sp^3$  en los defectos de nitrógeno pirrólicos (pentágonos). En el caso del nitrógeno que se incorporado a la red de manera sustitucional o hexagonal, tiene un movimiento similar de forma tangencial dentro de la red y a su vez, el piridínico que por lo general forma un hexágono en el borde de un defecto, por ende, el dopaje de nitrógeno en el material difícilmente puede verse reflejado en esta banda cuando asume un dopamiento hexagonal, por la baja concentración en porcentaje atómico de nitrógeno en la muestra donde típicamente se obtiene  $\sim 1.5 - 2.5$  % atómico del total, del cual, la proporción del nitrógeno tipo hexagonal es menor y varía dependiendo de la posición de la muestra (**Figura 5.10**).

El esquema de Ferrari et al. (**Figura 4.15**) permite comprender la trayectoria de dispersión de la banda G (haz de 514 nm) en materiales a-C  $\rightarrow$  ta-C sin dopar y con alto contenido de hibridación  $sp^3$  proveniente del enlace C-C ( $20\% < X < 85\%$ ), se recorre hasta  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$  pero con menor valor a la dispersión comparado con el grafito en los  $1600\text{ cm}^{-1}$ . En este trabajo, la dispersión de la banda G de los N-MWCNTs en la muestra ubicada en el centímetro 27 con una proporción en composición química de  $\sim 30\%$  con hibridación  $sp^3$  proveniente del enlace C-C (haz de 514 nm) tiene una dispersión de  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ , pero aún se encuentra por debajo del grafito.

En la **Figura 4.24** se observa el corrimiento de la banda G hacia longitudes de onda mayores en el punto 27 que asimila el material ta-C; sin embargo, la tendencia total de dispersión de la banda G en la gráfica de los primeros a los últimos centímetros del reactor, tiende hacia longitudes de onda menores en las dos energías de haz laser. Lo anterior significa que la dispersión de la banda G hacia longitudes de onda menores

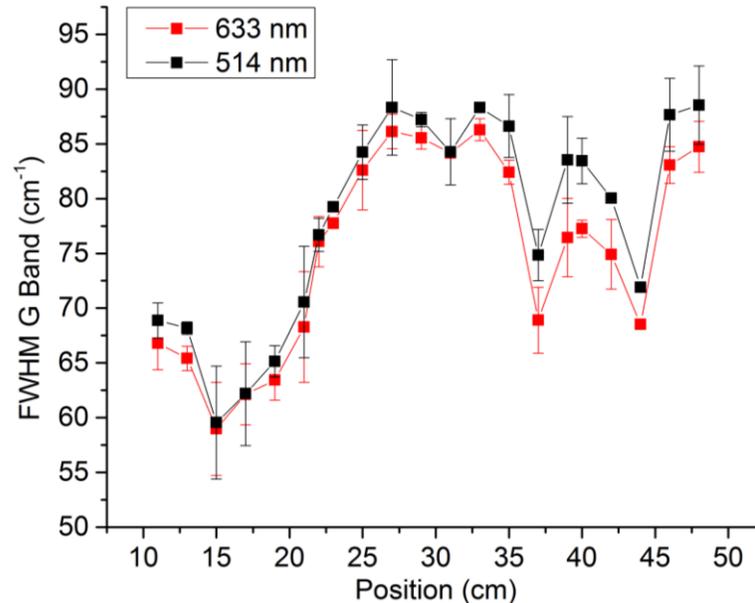
se debe a la presencia de defectos cristalinos en la red, ésto afecta directamente la morfología de los N-MWCNTs y en el diagrama de Ferrari asimilaría al material a-C con baja contribución de  $sp^3$  proveniente del enlace C-C. Finalmente se hace la distinción, aunque el nitrógeno pirrólico tenga coordinación tipo  $sp^3$ , su contribución total al sistema es cuanto más el  $\sim 1\%$  en la composición elemental (**Figura 5.10**), por lo tanto, la dispersión de la banda G se produce principalmente por la proporción de  $sp^2/sp^3$  del enlace C-C; mas esto, no significa que el efecto en la morfología del nitrógeno tipo pirrólico sea indiferente al análisis Raman, como se verá en posteriores apartados referentes al parámetro de grafitización (ID/IG).



**Figura 4.24** Corrimiento de la banda G de los espectros Raman en diferentes muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo del reactor.

Por otro lado, debido a que la banda G responde al comportamiento de vibración tangencial de los átomos de carbono en un anillo hexagonal con hibridación  $sp^2$ , en competencia con los defectos o hibridación tipo  $sp^3$  (enlace tipo tetragonal), el parámetro de ancho medio de la banda G puede verse como el número de eventos con movimiento tangencial en los nanotubos de carbono; es decir, a valores menores de ancho medio, el nivel de grafitización con hibridación  $sp^2$  es mayor y viceversa.

El centímetro 15 tiene el ancho medio menor (**Figura 4.25**) en comparación con los anchos medios de todas las muestras, lo cual, es congruente porque su parámetro de grafitización ID/IG, a la vez tiene el valor más bajo. En caso contrario, está la muestra del centímetro 27 que contiene aproximadamente un tercio de hibridación  $sp^3$  en las paredes de los nanotubos con el valor más alto de ancho medio de todo el reactor. Nótese el caso del centímetro 44 (segundo horno del reactor), allí nuevamente el parámetro de ancho medio vuelve a decrecer debido a una nueva grafitización del material y las últimas muestras ubicadas al final del reactor tienen una contribución mayor de nitrógeno pirrónico, pues los defectos provocan que el ancho medio se incremente nuevamente.



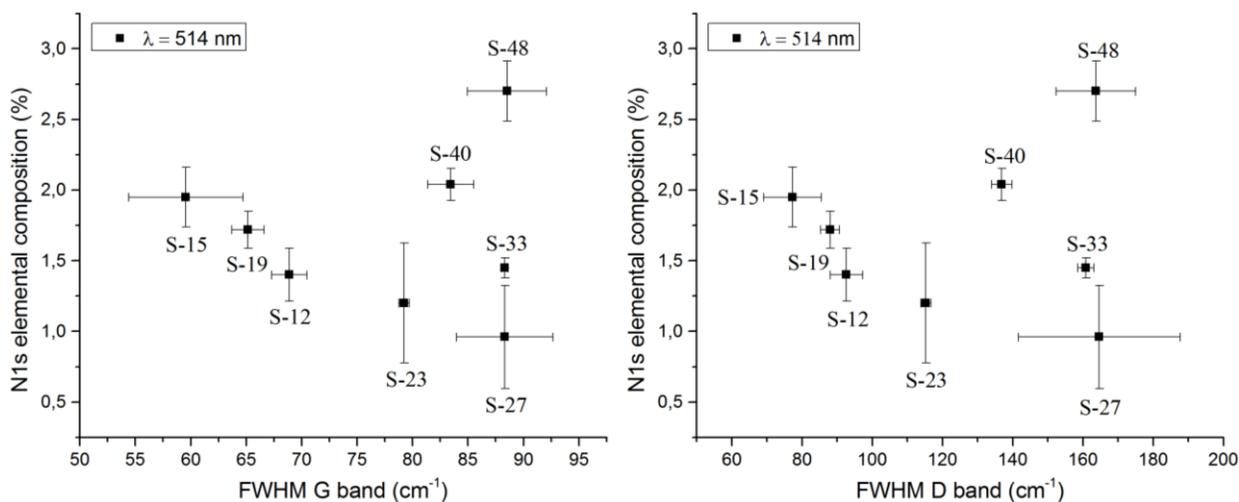
**Figura 4.25** Dispersión del ancho medio de la banda G como función de la posición de las muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Dentro del empleo de haz laser en el rango visible, la banda G del espectro de CN<sub>x</sub> no sede directamente información sobre el tipo de dopaje en la red hexagonal gráfica, en contraste mediante el análisis del ancho medio se puede deducir que a menores anchos medios de la banda G el movimiento tangencial de los nanotubos tiene una moción de vibración más definida, éllo no excluye que la contribución en la dispersión de los heteroátomos o defectos contenidos dentro de la red hexagonal, en el caso del nitrógeno de arreglo tipo hexagonal (cuaternario y piridinico), sea similar a los del

carbono  $sp^2$  e inclusive la forma de bamboo shape favorece la estabilización en las tensiones de los N-MWCNTs, es decir, a mayor cantidad de dopaje tipo hexagonal (cuaternario o piridínico) sobre una red gráfica no precisamente tiene mayor dispersión en el ancho medio de la banda G debido a la coordinación  $sp^2$  que tienen los nitrógenos de arreglo tipo hexagonal, a su vez, esto significa que la banda de defectos tenga una menor dispersión del ancho medio.

Por ejemplo, en la **Figura 4.26** al comprarse la muestra del centímetro 15 se nota una dispersión menor del ancho medio con respecto a todas las demás, a pesar que el la incorporación de nitrógeno N1s es mayor con respecto a las otras muestras localizadas en el interior del primer horno, más sí se toma en cuenta que la proporción de nitrógeno tipo hexagonal en esta muestra es de 0.6 % y 0.5 % del total en el piridínico y cuaternario respectivamente (**Figura 5.10**), se deduce que aun teniendo una proporción mayor de nitrógeno tipo hexagonal, la dispersión de la banda G no precisamente tiene que ser mayor. En caso contrario, tenemos la muestra del centímetro 27, ésta por su alto contenido de contribución C-C  $sp^3$ , la dispersión de la banda G es la mayor, pero con la menor cantidad de incorporación de nitrógeno elemental y también de tipo hexagonal. Por otro lado, si se analiza tomando en cuenta el ancho de la banda prohibida, se observa que los materiales a-C con alto contenido de hibridación  $sp^2$ , tienen una banda prohibida de energía (band gap) de  $\sim 0.5 - 1$  eV que puede incrementar hasta  $\sim 2.5$  eV cuando adquiere características ta-C con mayor proporción de hibridación  $sp^3$ , ello significa que un ancho medio mayor se debe a un mayor band gap en el material  $sp^2 \rightarrow sp^3$  [61].

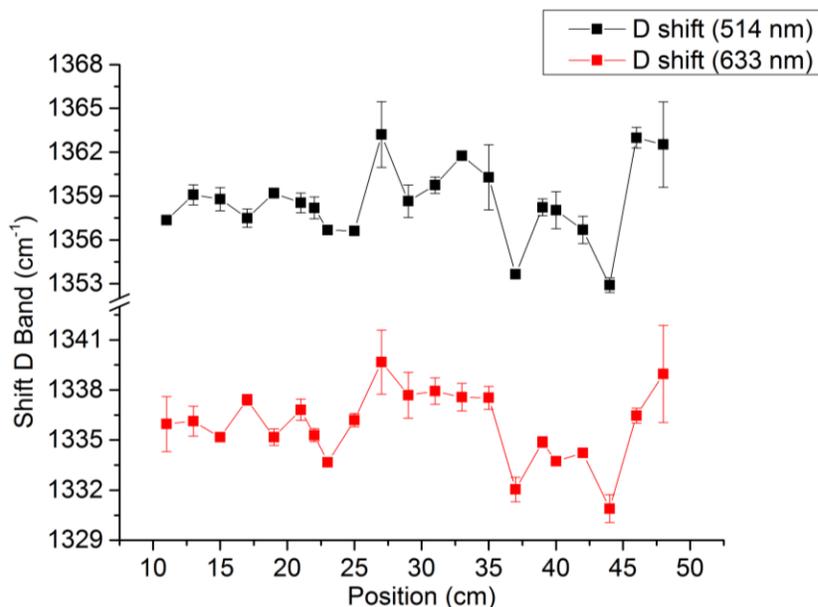
Nótese que la tendencia de la incorporación del nitrógeno elemental sobre las paredes de los nanotubos en función del ancho medio es similar en las bandas D y G, ésto es lógico porque la grafitización  $sp^2$  y el dopaje tipo hexagonal ( $sp^2$ ) tienen una proporción directa sobre los defectos de la banda D; por esa razón, lo que los heteroátomos tipo hexagonal sobre la red gráfica tienen un ancho medio menor en comparación con los de tipo pentagonal.



**Figura 4.26** Contenido de nitrógeno elemental (N1s) como función del ancho medio (FWHM) en las bandas G y D empelando el haz de 514 nm.

#### 4.8.2 Análisis de resultados de la banda D

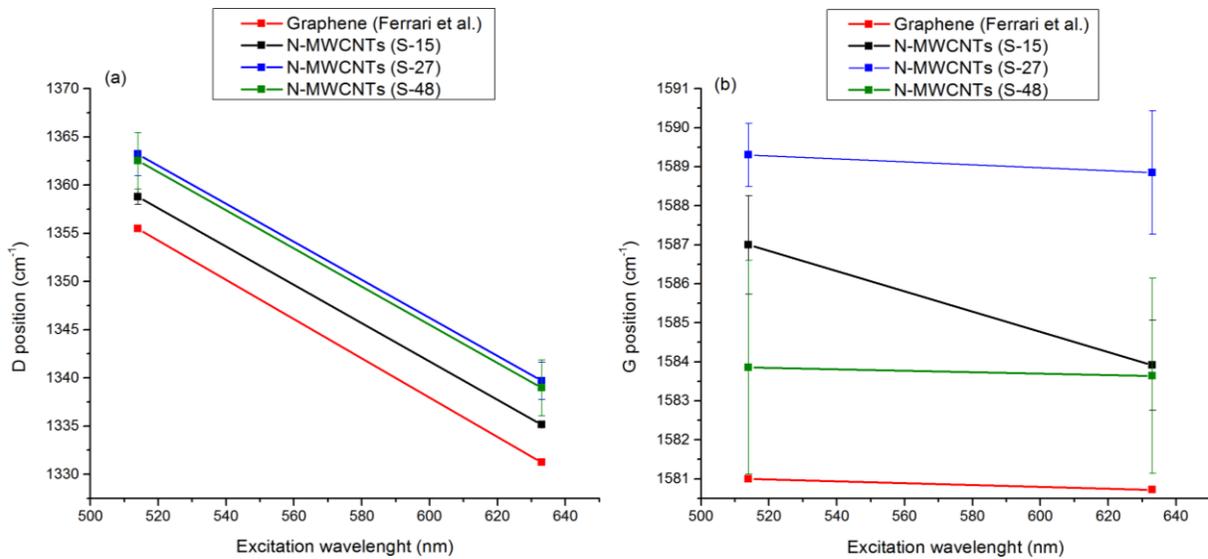
Sí bien los defectos son los causantes directos del desdoble de la banda D, todavía no es posible discernir qué tipos específicos de defectos (torceduras, pares heptágono-pentágono, heteroátomos, impurezas, etc...) producen la mayor intensidad o dispersión de la banda D en el espectro Raman, pues ahora se ha considerado como el mejor indicador de la cantidad de defectos en una red hexagonal  $sp^2$  de una muestra a base de carbono. En el caso de los nanotubos dopados con nitrógeno comúnmente se menciona que esta banda incrementa de intensidad con la presencia de heteroátomos insertados en la red de carbono; sin embargo y dentro de nuestro conocimiento no se encuentran reportados trabajos sobre el estudio sistemático del efecto del dopaje tipo hexagonal comparado con pentagónico que hagan referente al desdoble y dispersión de la banda D para N-MWCNTs. La **Figura 4.27** ilustra la dispersión de la banda D en las muestras de N-MWCNTs colectadas a lo largo del reactor con energías de excitación laser de 514 y 633 nm.



**Figura 4.27** Dispersión de la banda D como función de la posición de las muestras a lo largo del reactor para energías de excitación láser de 514 nm y 633 nm.

Cuando se comparan las posiciones de las bandas de primer orden (D y G) del espectro Raman de los N-MWCNTs con las estudiada por Ferrari et al. [49]; la dispersión de las bandas D y G en grapheno tipo a-C se encuentran corrimientos hacia longitudes de onda mayores con las dos energías de excitación (**Figura 4.28**). Si se toma en cuenta como caso idóneo la banda D no debería presentar dispersión en la posición en materiales con alto contenido de hibridación  $sp^2$  (a-C) con cualquier haz de excitación [36]. Esto quiere decir que la dispersión de la banda D en 514 y 633 nm hacia longitudes de onda mayores es a causa de los defectos sobre la red.

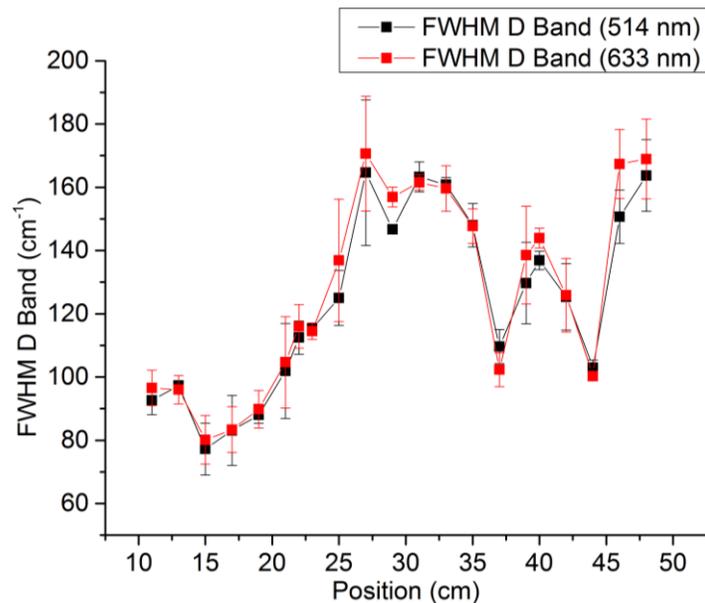
El dopaje tipo hexagonal (muestra S-15) tiene un menor corrimiento hacia longitudes de onda mayores, comparado con los de tipo  $sp^3$  tetragonal C-C de la muestra S-27 y  $sp^3$  pirrónico de la muestra S-48. Lo anterior se comprende, sí asumimos que los dopajes hexagonales tendrán modos de vibración similares a los tangenciales por la hibridación  $sp^2$  en los N-MWCNTs de tal manera que no producen grandes corrimientos en la banda D. La dispersión en la muestra S-27 con ~ 30 % de enlace C-C  $sp^3$  (tetragonal) provoca valores mayores en el corrimiento de la banda D (~ 1363  $cm^{-1}$ ) pero debajo de los que se conoce para el diamante a 1365  $cm^{-1}$ .



**Figura 4.28** Dispersión de la banda D y G como función de la longitud de onda de excitación del haz laser para las muestras de N-MWCNTs: S-15 con mayor porcentaje de nitrógeno tipo hexagonal, S-27 con ~ 30% de hibridación  $sp^3$  en el total de la muestra debido al enlace C-C y S-48, la cual tiene mayor porcentaje de nitrógeno tipo pentagonal  $sp^3$ .

En lo que respecta a la dispersión debido a la mayor contribución de nitrógeno pirrólico está por debajo del tipo tetragonal en el enlace de C-C  $sp^3$ , pero por encima de los nitrógenos tipo hexagonal  $sp^2$ . Ahora bien, cuando comparamos la dispersión de la banda G de grafeno con las muestras S-15, S-27 y S-48, las tres tienen corrimiento hacia longitudes de onda mayores. En el caso de la muestra S-15 con el dopaje tipo hexagonal, se invierte el comportamiento observado de la banda D; es decir, los dopajes tipo hexagonales tienen mayor dispersión en comparación con los nitrógenos tipo pentágonos. Nuevamente el enlace tetragonal de la muestra S-27 conserva la mayor dispersión hacia longitudes de onda mayores, pero también por debajo del diamante.

Otro parámetro que se toma en cuenta es el ancho medio de la banda D, pues también se puede considerar como el número de eventos con movimiento diferente al tangencial en las paredes de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno; es decir, a valores menores de ancho medio el nivel de defectos es menor, ya sea porque tienen hibridación similar al  $sp^2$ , hibridación tetragonal  $sp^3$  C-C o por la mayor cantidad de defectos C-N  $sp^3$ .



**Figura 4.29** Ancho medio de las muestras de N-MWCNTs como función de la posición dentro del reactor de síntesis para energías de excitación laser de 514 y 633 nm.

En la **Figura 4.29** se observa que los anchos medios de la banda D tiene el valor mínimo en la muestra del centímetro 15 (S-15), por el contrario, la muestra del centímetro 27 (S-27) tiene el valor mayor de ancho medio por su alto contenido de  $sp^3$ . Por el lado del segundo horno del reactor, se nota un decremento en el ancho medio de la banda D próximo a la muestra ubicada en el centímetro 40, este decremento indica un proceso de regrafitización del material. Es notorio que la muestra S-15 tiene un ancho medio menor porque cuenta con la mayor proporción de dopaje tipo hexagonal (piridínico y sustitucional).

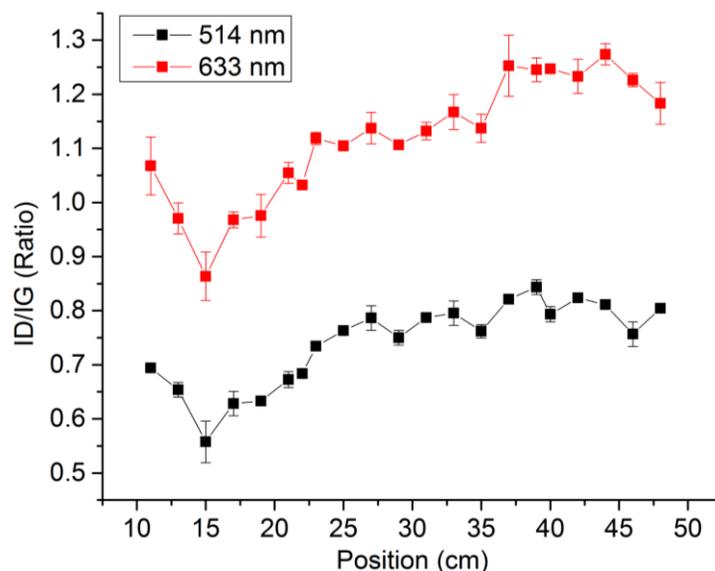
#### 4.8.3 Relación entre bandas D y G del espectro Raman de N-MWCNTs

Para identificar la calidad y nivel de grafitización de los nanotubos de carbono crecidos a lo largo del reactor, se grafica la relación del cociente de intensidades entre las bandas ID/IG, así es posible analizar la evolución en la grafitización de los nanotubos en cada muestra a lo largo del reactor. La **Figura 4.30** muestra los puntos obtenidos del nivel de grafitización en las dos energías utilizadas (514nm y 633nm); lo primero en llamar la atención es el valor inhomogéneo de la grafitización y la calidad de los

nanotubos, la cual, varía dependiendo de la posición donde se localiza la muestra en las dos energías.

En los primeros centímetros (cm 11 y 13) a causa del proceso de calentamiento, vaporización y del efecto termo-catalítico las muestras se encuentran en un punto de nucleación irregular durante el crecimiento de los nanotubos, por ese motivo la relación de grafitización desciende conforme avanza hacia el interior del horno, después, en el centímetro 15 la relación ID/IG tiene el mínimo valor global en el reactor a temperatura donde la temperatura es de  $\sim 850$  °C, esto indica que en este centímetro se localizan los nanotubos con menos defectos en comparación con los demás centímetros del mismo experimento, o que el tipo de dopaje contenido en esta muestra tiene el menor efecto en el desdoble de la banda D y el mayor en la banda G.

Al avanzar después del centímetro 15, paulatinamente se incrementa la relación ID/IG hasta llegar al cm 27, allí la temperatura es la más alta del sistema  $\sim 930$  °C y la proporción de hibridación  $sp^3$  en el enlace C-C es aproximadamente un tercio del total (**Figura 5.9**); ésto indica que conforme aumenta la temperatura, la relación ID/IG aumenta considerablemente desde el cm 15 hasta el cm 27, y no es precisamente porque haya nanotubos de carbono cada vez más defectuosos, sino porque la proporción en cantidad de enlace C-C  $sp^3$  incrementa hasta llegar aproximadamente a un tercio de la contribución total de la especie química del carbono, a su vez propicia que los nanotubos tengan una proporción diferente  $sp^2/sp^3$ , lo cual deriva en el aumento del cociente ID/IG.



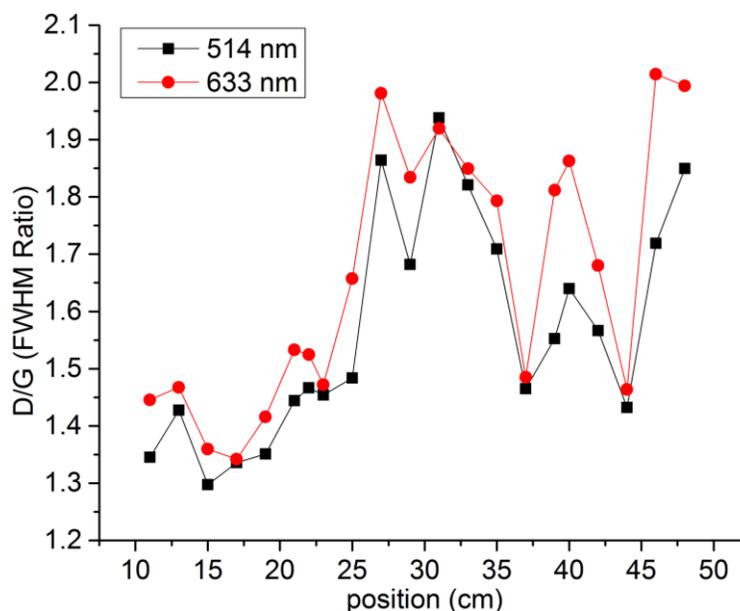
**Figura 4.30** Relación de las bandas ID/IG obtenida de los espectrómetros Raman a lo largo de los centímetros seleccionados (11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 44, 46 y 48).

Después del centímetro 27 en la tercera parte del gráfico, conforme se avanza hacia los centímetros posteriores hasta llegar a la posición del centímetro 37, la temperatura desciende a  $\sim 40$  °C en diez centímetros y la relación ID/IG decrece ligeramente (respecto al cm 27), en general, presentan similitudes a pesar de que el nivel de hibridación  $sp^3$  decae en la posición al centímetro 27 **Figura 5.12**.

En la cuarta parte de los valores de grafitización de los espectros Raman, entre las posiciones del centímetro 37 y 42 ocurre un efecto importante en caso de del haz de excitación a 514 nm. La relación ID/IG tiene tendencia decreciente; en comparación con el haz de energía de 633 nm, allí la misma relación tiene tendencia creciente; puede ser porque los nanotubos crecidos en este rango tienen una respuesta de vibración diferente en las dos energías utilizadas; ésto indica, que por algún tipo de defecto, concentración, tipo de nitrógeno en el dopaje o forma de crecimiento gráfico de la nanoestructura, se está emitiendo una señal en diferente forma dependiendo de la energía de excitación. Para finalizar, entre los cm 44 y 48 los valores de la relación ID/IG de las dos energías continúan con el mismo comportamiento creciente en la relación de grafitización, ello es un indicador de que la morfología es la más defectuosa

en todo el sistema, lo cual, es lógico al considerar que la proporción de nitrógeno tipo pirrólico tiene un porcentaje mayor hacia las últimas posiciones dentro del reactor.

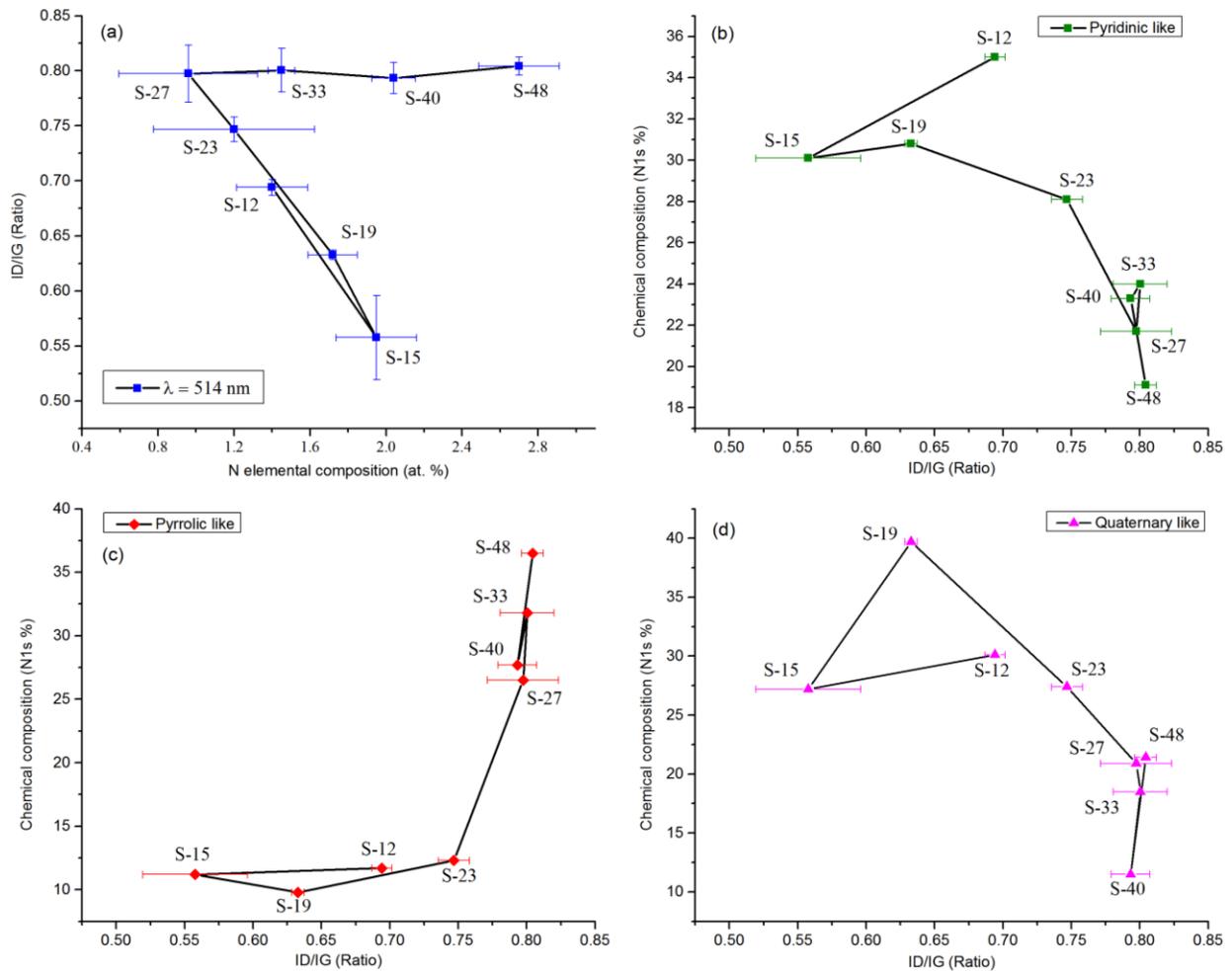
Como se vio anteriormente en los anchos medios de las bandas D y G de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (**Figura 4.25, Figura 4.29**) tienen su menor valor en la posición del centímetro 15, a su vez el cociente de los anchos medios de las bandas D y G (**Figura 4.31**) también tiene su menor valor en la misma posición para el caso de los 514 nm. Es decir que en esta posición los modos de vibración de los heteroátomos de nitrógeno tienen el menor efecto en la dispersión de la banda D y G y a su vez la intensidad de la banda G tiene la diferencia más grande en comparación con la banda D lo que supone que la grafitización y dopaje hexagonal es la mejor dentro de todo el sistema.



**Figura 4.31** Relación de cocientes de anchos medios de las bandas D y G de los espectros de las muestras de N-MWCNTs a lo largo del reactor.

Para terminar, resta hacer la comparación entre el cociente de las intensidades de las bandas D y G como función de la composición elemental y química del N1s en diferentes muestras de N-MWCNTs a lo largo del reactor **Figura 4.32**. Si bien, la relación ID/IG aporta información del grado de ordenamiento y grafitización de los materiales nanoestructurados a base de carbono, cuando se contextualiza la

incorporación de nitrógeno elemental (at. %) y la composición química (%) de los diferentes tipos de dopaje del nitrógeno, se distingue éste, aunque la incorporación del nitrógeno elemental sea mayor y puede suceder que la relación de grafitización sea mejor.



**Figura 4.32** (a) Relación ID/IG como función de la composición elemental del N1s (at. %) para las muestras S-12, S-15, S-19, S-23, S-27, S-33, S-40 y S-48 a lo largo del reactor. Composición química del N1s (%) como función del cociente de la relación ID/IG para los casos de dopaje tipo (b) piridínico, (c) pirrólico y (d) cuaternario en las muestras de N-MWCNTs a lo largo del reactor.

Por ejemplo, la muestra S-15 con cantidad de incorporación de nitrógeno cercano a 2 at. % (**Figura 4.32 a**), tiene la menor cantidad de defectos sobre la red gráfica y la mayor cantidad de incorporación de nitrógeno hexagonal, esa proporcionalidad significa que los modos de vibración de este tipo de dopaje, propician la estabilidad de

las tensiones que hay sobre la red  $sp^2$  y permiten la estabilización de la red con curvaturas típicas de bamboo shape; ello presupone que entre los dos candidatos de acomodo tipo hexagonal, el tipo piridínico (**Figura 4.32 b**) permite la estabilidad en la red creando curvaturas sobre el plano  $sp^2$ . Otro resultado propuesto y derivado de la misma gráfica es que por lo menos entre de los centímetros 12 y 27 se tiene un comportamiento lineal en el aumento de la relación ID/IG conforme la incorporación de nitrógeno disminuye, lo cual es congruente con la relación de cocientes de composición química  $sp^3/sp^2$  (**Figura 5.12**) en el mismo rango, e indica en estas muestras que el incremento en la intensidad de la banda D y la disminución en la banda G, se deben principalmente a la proporción cada vez mayor de hibridación  $sp^3$  que tienen las muestras desde el inicio del horno hasta llegar al centímetro S-27.

Después del centímetro 27 la relación se mantiene aproximadamente constante, lo que significa que la intensidad de la banda D es promovida por los defectos cristalinos de los nitrógenos tipo pirrólico (**Figura 5.11**) pues tiene una mayor proporción de defectos comparado con sus los otros tipos de dopantes, a su vez ésto significa que en los últimos centímetros al interior del reactor, se obtienen muestras con un porcentaje de incorporación de nitrógeno elemental mayor, pero con similar nivel de grafitización. Lo anterior es un indicio de que la incorporación del nitrógeno tipo pirrólico es dependiente de la posición de la muestra dentro del reactor. Éste resultado es consistente con los análisis posteriores del apartado de N1s en el capítulo de XPS.

En lo respectivo a la composición química (%) de los diferentes tipos de dopaje en los N-MWCNTs en función de la relación de grafitización ID/IG (**Figura 4.32 b, c y d**), se aprecia como en los primeros centímetros antes del 27, la variación que tienen los dopajes hexagonales varia conforme cambia de posición, pero a partir del centímetro 27 la variación más significativa es la del tipo pirrólico. Si tomamos como referencia la muestra S-15, se observa que la composición química del tipo de dopante hexagonal tiene el valor menor en la relación ID/IG.

#### 4.9 Análisis de resultados Raman dentro de la segunda Región en las bandas 2D y G+D.

El principal interés de estudiar la segunda región del espectro Raman de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, es poder ver el efecto de dispersión y variación de anchos medios sobre las bandas 2D y D+D' en función de los tipos de dopaje presentes en los nanotubos, que como se conoce, el dopaje tipo n tiene un efecto mayor sobre las bandas de sobretono en comparación con las bandas de primer orden, es porque la banda 2D tiene una dependencia más fuerte en relación con la estructura electrónica.

##### 4.9.1 Análisis de resultados de la banda 2D

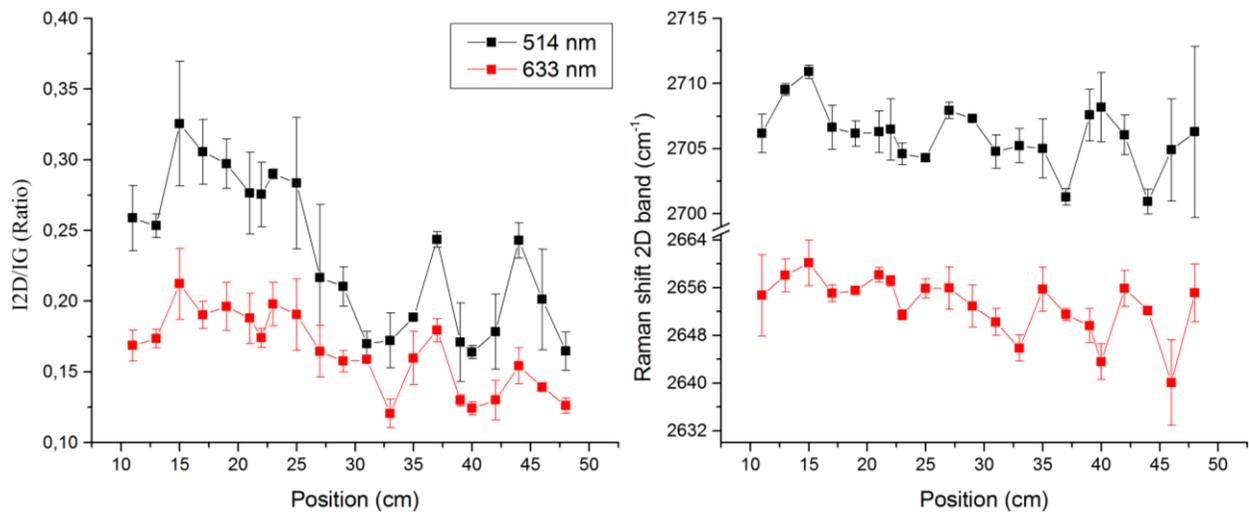
Por lo visto en las **Figura 4.15**, **Figura 4.17** y **Figura 4.18** el uso de las fuentes de haz con longitud de onda más pequeñas (nm) logran excitaciones con mayor energía de excitación (eV), por ende, los resultados con haz de 514 nm manifiestan cambios más pronunciados en la segunda región del espectro Raman de los N-MWCNTs.

Se conoce que la relación de intensidades entre las bandas 2D y G ( $I_{2D}/I_G$ ) se utiliza para cuantificar la cantidad de defectos en los materiales con base en una red  $sp^2$ , a su vez, esa relación tiene la misma tendencia que el cociente entre sus intensidades [64]. Por ejemplo, un haz de 514 nm con un valor menor en la relación 2D/IG, significa la existencia de una mayor cantidad de defectos sobre la red gráfica y un valor mayor en el caso inverso. En el caso idóneo de una red de grafeno sin defectos  $sp^2$ , la amplitud en la intensidad de la banda 2D es aproximadamente cuatro veces mayor con respecto a la banda G, siendo  $I_{2D}/I_G = 4$  el valor más alto posible en el parámetro del nivel de grafitización para materiales  $sp^2$  laminares sin defectos. Por otro lado, la dispersión que tiene la banda 2D en el espectro Raman hacia longitudes de onda mayores (up-shift), se relaciona con una contribución mayor de un tipo de dopaje-p y hacia longitudes de onda menores (down-shift), se relaciona con el dopaje tipo-n [65]. Nótese que en los resultados de este trabajo se mantiene la tendencia con 633 nm.

En la **Figura 4.33** se ilustra como la relación de intensidades entre las bandas 2D y G como función de la posición de las muestras de nanotubos de carbono dopados con

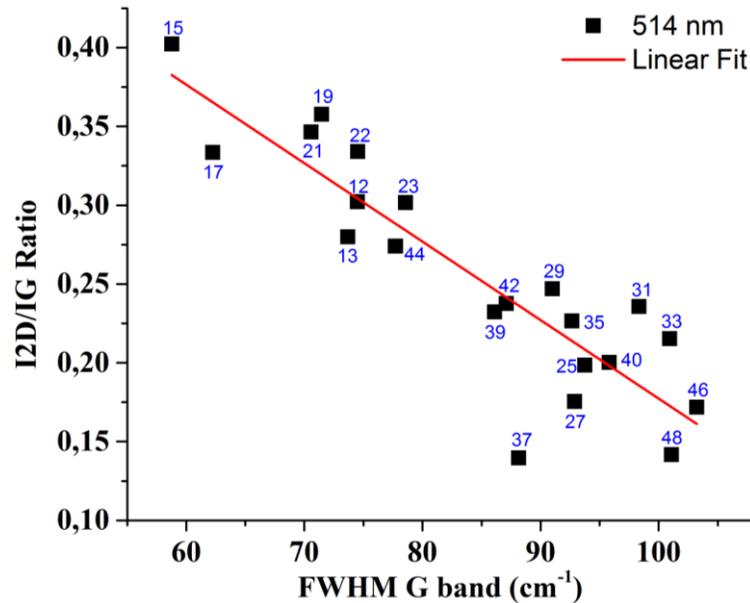
nitrógeno a lo largo del reactor, sobresale el valor de la muestra en la posición 15 la cual tiene el valor máximo en del sistema, y quiere decir que el nivel de defectos es menor en esta posición de la muestra; ésto concuerda con los análisis previos (ID/IG), pero no significa que sea menor la cantidad de dopaje, pues ronda aproximadamente el 2 at. %. Después del cm 15 la tendencia es a decrecer e indica que el nivel de grafitización tiene mayor cantidad de defectos provocados por el dopaje tipo pirrólico.

La dispersión de la banda 2D muestra en los primeros centímetros del reactor el corrimiento de la banda con efecto up-shift; este corrimiento significa que la contribución de dopaje de los nanotubos de carbono es tipo p debido a los sitios piridínicos, los cuales contribuyen con estados por debajo de la energía de Fermi. En los centímetros posteriores donde está la mayor contribución de dopaje sustitucional (S-19) se da un corrimiento con efecto (Down-shift) lo cual pudiera ser por la menor contribución del nitrógeno tipo piridínico, así como se estudió la contribución electrónica del tipo de dopaje sustitucional que es mucho menor en comparación con el piridínico **Figura 1.10, Figura 1.11**. Por último, hacia posiciones de muestras posteriores a la posición del centímetro 27 está un evidente corrimiento de la banda 2D hacia longitudes de onda menores, ello supone que el efecto de la morfología de los nanotubos en los bordes o defectos es la causal que provoca corrimientos hacia longitudes de onda menores; a su vez, esto puede ser por una contribución tipo-n a los CN<sub>x</sub>, no obstante, que el dopaje tipo pirrólico provoque estados por debajo de la energía de Fermi donde hay un corrimiento en los estados de energía característicos tipo n.



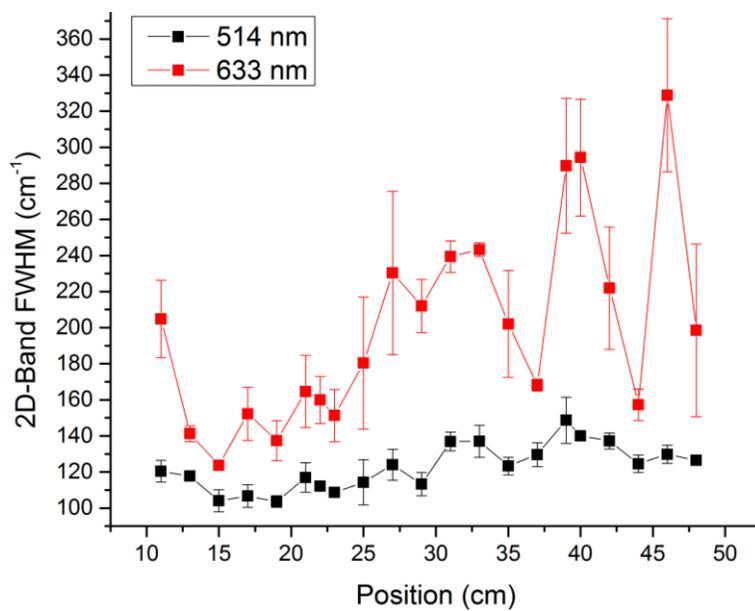
**Figura 4.33** Izquierda) relación del cociente entre las intensidades de las bandas 2D y G como función de la posición de las muestras de N-MWCNTs a lo largo el reactor. Derecha) dispersión de la banda 2D como función de la posición de las muestras a lo largo del reactor.

Cuando se contextualizan todos los parámetros relacionados con la grafitización y/o calidad gráfica del material en una sola perspectiva, se tiene la relación entre intensidades de las bandas I2D/IG como función del ancho medio de la banda de grafitización FWHM G, así se puede apreciar, por ejemplo, en la muestra S-15 que tiene un mejor grado de grafitización y una menor dispersión de banda, a la vez, esta muestra contiene la mayor cantidad de nitrógeno tipo piridínico y sustitucional en una proporción aproximada al 2 at. % en composición elemental de nitrógeno. En contraste, se observa en las muestras de los centímetros 46 y 48 un valor similar en composición elemental de incorporación de N1s, y por composición elemental (at. %) tienen la mayor cantidad de defectos porque la relación entre las bandas I2D/IG tiene valores menores, además; cuenta con la dispersión de la banda G más grande. Inclusive, cuando la cantidad de incorporación de nitrógeno es similar en las muestras, tienen características de grafitización y dopajes diferentes dependiendo de la posición dentro del reactor.



**Figura 4.34** Relación del cociente de las bandas I2D/IG como función del ancho medio de la banda G para las muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo del reactor (número correspondiente a la posición de muestra).

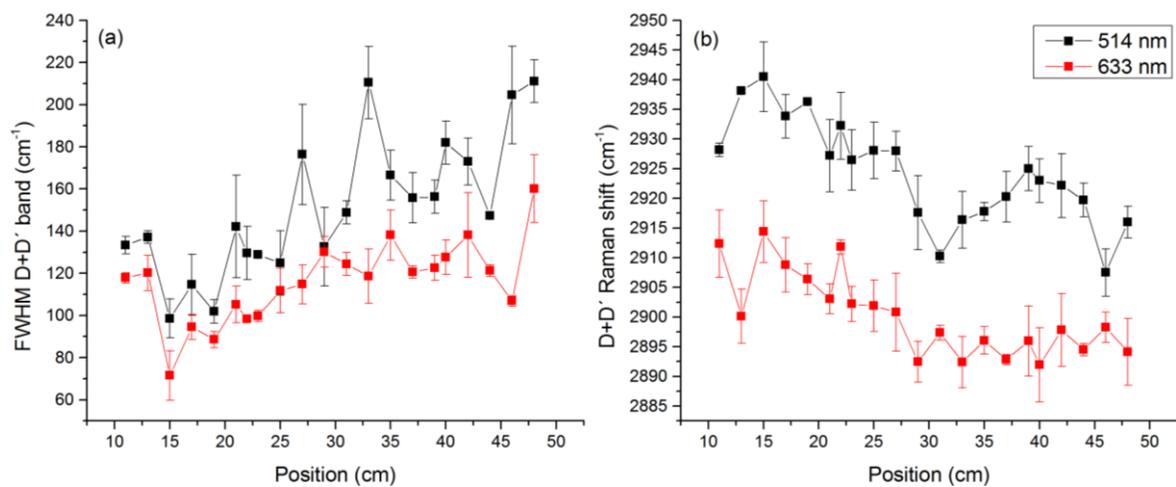
Similar a los parámetros anteriores de anchos medios, el FWHM relacionado con la banda 2D constituye una evidencia sobre los eventos ocurridos en el desdoble de la banda 2D. La muestra de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno de la posición 15, tiene la menor dispersión comparada con todos los anchos medios de las demás bandas 2D de los N-MWCNTs esto significa que los sitios de dopaje piridínicos tienen mejor homogeneidad en las capas de los nanotubos en comparación con sus similares. Después hacia las últimas posiciones al interior del reactor la dispersión del ancho medio de la banda 2D se hace cada vez mayor, es porque los defectos sobre la red gráfica promueven una dispersión aproximada hasta de 2 veces mayor, y concuerda con el fenómeno hacia las últimas posiciones dentro del reactor donde la morfología tiene mayor cantidad de defectos sobre la superficie del nanotubo de carbono.



**Figura 4.35** Ancho medio de la banda 2D de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno como función de la posición de la muestra dentro del reactor.

#### 4.9.2 Análisis de la banda D+D'

Dentro de la segunda región del espectro Raman se encuentra la banda D+D' la cual tiene origen de la combinación en los sobretono de las bandas D y D' que se encuentran en la primera región. La banda D+D' se asocia a los desórdenes de apilamiento en las capas gráficas como por ejemplo cuando se altera el espaciado entre planos de los nanotubos de carbono, Es sorprendente como la dispersión en la banda D+D' (**Figura 4.36 b**) tiene un comportamiento similar al caso de la dispersión de la banda 2D y al inverso de la tendencia en el ancho medio de la banda D (**Figura 4.33, Figura 4.25**), es decir, a pesar que los procesos involucrados en el desdoble de estas dos bandas no se relacionan directamente por sobretono (en el caso de la banda 2D), indirectamente se puede obtener información similar sobre el efecto electrónico proveniente del sobretono de la banda D y D' en la banda D+D' similar a la que tiene el sobretono 2D y ancho medio de la banda G. Por último, los anchos medios de la banda D+G' (**Figura 4.36 a**) tienen comportamiento similar a los anchos medios de la banda D (**Figura 4.29**) lo cual es comprensible debido a que el ancho medio de D' tiene aún origen incierto y la principal contribución es debido al sobretono de los procesos de dispersión de la banda D.



**Figura 4.36** (a) ancho medio de la banda D+D', (b) Raman shift de la banda D+D' como función de la posición de las muestras dentro del reactor para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

#### 4.10 Conclusiones

1. La mayor dispersión de la banda G hacia longitudes de onda mayores en el punto del centímetro 27 (**Figura 4.24**) se debe a la contribución de hibridación  $sp^3$ ; en comparación, la presencia de defectos cristalinos afecta directamente la morfología de los N-MWCNTs con la dispersión hacia longitudes de onda menores de la banda G.
2. Los anchos medios de la banda G tienen el valor mínimo y máximo en las muestras con mayor cantidad de dopaje tipo hexagonal (piridínico y sustitucional) y más grande cantidad de contenido  $sp^3$  respectivamente (**Figura 4.25, Figura 5.10**).
3. El contenido de nitrógeno elemental (N1s) como función del ancho medio (FWHM) en las bandas G y D, usando el haz de 514 nm (**Figura 4.26**) tiene la menor dispersión de ancho medio en el centímetro 15 con respecto a todas las demás, no obstante que el contenido de incorporación de nitrógeno N1s es mayor con respecto a las otras muestras localizadas al interior del primer horno, lo anterior es un indicador de que no importando que se tenga una proporción mayor de nitrógeno tipo hexagonal (**Figura 5.10**), la dispersión de la banda G no precisamente tiene que ser mayor. En sentido contrario está el caso de la muestra del centímetro 27; la cual, su alto contenido de contribución C-C  $sp^3$  provoca que la dispersión de la banda G sea la mayor, con la menor cantidad de incorporación de nitrógeno elemental y la menor cantidad de incorporación de especies de nitrógeno.
4. La tendencia de incorporación del nitrógeno elemental sobre las paredes de los nanotubos en función del ancho medio es similar en las bandas D y G esto significa que la grafitización  $sp^2$  y dopaje tipo hexagonal ( $sp^2$ ) tienen una proporción directa sobre los defectos de la banda D, en contraste, los de tipo pentagonal tienen un ancho mayor (S-48) y mayor porcentaje  $sp^3$  (S-27) (**Figura 4.26**).
5. La dispersión de la banda D para 514 y 633 nm (**Figura 4.27**) hacia longitudes de onda mayores, es a causa de los defectos sobre la red tipo contribución  $sp^3$  C-C. El dopaje tipo hexagonal (S-15) tiene un menor corrimiento hacia

longitudes de onda mayores en comparación con los de tipo  $sp^3$  tetragonal C-C (S-27) y  $sp^3$  pirrónico (S-48). Por lo tanto, los dopajes tipo hexagonal tienen modos de vibración similares a los tangenciales por la hibridación  $sp^2$  en los N-MWCNTs tal que no producen grandes corrimientos en la banda D.

6. La dispersión de la banda D para 514 y 633 nm (**Figura 4.28**) del dopaje tipo hexagonal (S-15) tiene el menor corrimiento hacia longitudes de onda mayores comparada con los de tipo  $sp^3$  tetragonal C-C de la muestra (S-27) y el  $sp^3$  C-N pirrónico (S-48), es porque la incorporación de nitrógeno tipo hexagonal no es linealmente dependiente del corrimiento de la banda D, al menos en cantidades de 2 at. % de incorporación de nitrógeno elemental en los CNx (**Figura 5.10**).
7. En la **Figura 4.29** se observa que los anchos medios de la banda D tiene el valor mínimo en la muestra del centímetro 15 (S-15) y por el contrario la muestra del centímetro 27 (S-27) tiene el valor mayor de ancho medio, lo cual se establece razonable por su alto contenido de  $sp^3$ . Por el lado del segundo horno del reactor, se nota un decremento en el ancho medio de la banda D cercano a la muestra ubicada en el centímetro 40 lo cual indica que existe un proceso de regrafitización del material. Por ende, la muestra S-15 tiene un ancho medio menor debido a que cuenta con la mayor proporción de dopaje de tipo hexagonal (piridínico y sustitucional).
8. La **Figura 4.30** muestra los puntos obtenidos del nivel de grafitización en las dos energías utilizadas (514nm y 633nm); en ellos, el valor del parámetro de grafitización es inhomogéneo y varía dependiendo de la posición donde está la muestra con similar tendencia para las dos energías. Hacia las últimas posiciones después de la mitad del horno, se encuentran los nanotubos con mayor desorden gráfico y en los primeros centímetros del reactor están los nanotubos con mejor calidad gráfica que coinciden con las micrografías del material (**información suplementaria**).
9. Los anchos medios de las bandas D y G de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (**Figura 4.25, Figura 4.29**), tienen su menor valor en la posición del centímetro 15, así mismo, el cociente de los anchos medios de las bandas D y G (**Figura 4.31**) también tiene su menor valor en la misma posición para el caso de los 514 nm. Es decir, en esta posición los modos de vibración de los

heteroátomos de nitrógeno tienen el menor efecto en la dispersión de la banda D y G, a su vez, la intensidad de la banda G tiene la diferencia más grande en comparación con la banda D, lo que supone que la grafitización y dopaje hexagonal son los más estables dentro en todo el sistema.

10. La dispersión en la banda D+D' (**Figura 4.36 b**) tiene un comportamiento similar al caso de la dispersión en la banda 2D; al inverso de la tendencia en el ancho medio de la banda D (**Figura 4.33**, **Figura 4.25**), no obstante, los procesos involucrados en el desdoble de estas dos bandas no se relacionan directamente. Con base en lo antes dicho indirectamente se puede obtener información similar sobre el efecto electrónico proveniente del sobretono de la banda D y D', en la banda D+D' similar a la que tiene el sobretono 2D y el ancho medio de la banda G.
11. En la comparación del cociente de intensidades de las bandas D y G de los espectros obtenidos para las muestras N-MWCNTs como función de la composición elemental y química del nitrógeno a lo largo del reactor (**Figura 4.32**). Los sitios de dopaje tipo hexagonal con los modos de vibración de este tipo de dopaje propician estabilidad de tensiones que hay sobre la red  $sp^2$ . Después del centímetro 27 la relación se mantiene aproximadamente constante lo que significa que la intensidad de la banda D es promovida por los defectos cristalinos de los nitrógenos tipo pirrólicos (**Figura 5.11**) el cual tiene una mayor proporción en comparación con sus homólogos dopantes, entonces se deriva que en los últimos centímetros al interior del reactor obtienen muestras con un porcentaje de incorporación de nitrógeno elemental mayor, con similar nivel de grafitización lo cual indica que la incorporación del nitrógeno tipo pirrólico es dependiente de la posición.
12. La **Figura 4.33** muestra la relación de intensidades entre las bandas 2D y G como función de la posición de las muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo del reactor, sobresale el valor de la muestra ubicada en la posición del centímetro 15; la cual tiene el máximo valor del sistema, allí el nivel de defectos es menor en esta posición de la muestra y concuerda con los análisis previos (ID/IG), pero no implica una menor cantidad de dopaje porque ronda aproximadamente el 2 at. %. Posterior al cm 15, la tendencia es a

decrecer, y es un indicio de que el nivel de grafitización tiene mayor cantidad de defectos provocados por el dopaje tipo pirrólico.

13. La dispersión de la banda 2D muestra como en los primeros centímetros del reactor el corrimiento de la banda con efecto up-shift lo que significa que la contribución del dopaje de los nanotubos de carbono es tipo p debido a los sitios piridínicos los cuales contribuyen con estados por debajo de la energía de Fermi, después en los centímetros posteriores donde se encuentra la mayor contribución del sustitucional (S-19) se encuentra un corrimiento con efecto (Down-shift) lo cual pudiera ser por la menor contribución del nitrógeno tipo piridínico, como se estudió la contribución electrónica del tipo de dopaje sustitucional de la cual es menor en comparación con el piridínico **Figura 1.10**, **Figura 1.11**. Por último, hacia posiciones de muestra posterior a la posición del centímetro 27 se encuentra un evidente corrimiento de la banda 2D hacia longitudes de onda menores, esto supone que el efecto de la morfología de los nanotubos en los bordes o defectos es la responsable de promover corrimientos lo cual supone una contribución tipo n a los CNx en conjunto con la mayor contribución del dopaje tipo pirrólico hacia el final del reactor con estados de energía característicos tipo p.
14. Similar a los parámetros anteriores de anchos medios el FWHM relacionado con la banda 2D nos entrega evidencia sobre los eventos ocurridos en el desdoble de la banda 2D. La muestra de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno de la posición 15 tiene la menor dispersión en comparación con todos los anchos medios de las demás bandas 2D de los N-MWCNTs esto significa que los sitios de dopaje piridínicos tienen mejor homogeneidad en las capas de los nanotubos en comparación con similares. Posteriormente hacia las últimas posiciones dentro del reactor la dispersión de ancho medio de la banda 2D se hace cada vez mayor lo que indica que los defectos sobre la red gráfica promueven una dispersión de hasta aproximadamente 2 veces mayor, esto concuerda con el hecho que hacia las últimas posiciones dentro del reactor la morfología tiene mayor cantidad de defectos sobre la superficie del nanotubo de carbono.

15. La dispersión de la banda  $D+D'$  (**Figura 4.36 b**) tiene un comportamiento similar a la dispersión de la banda  $2D$ , al inverso de la tendencia en el ancho medio de la banda  $G$  (**Figura 4.33**), no obstante que los procesos involucrados en el desdoble de estas dos bandas no se relacionan directamente, e indirectamente se puede obtener información similar sobre el efecto electrónico proveniente del sobretono de la banda  $D$  y  $D'$  en la banda  $D+D'$  similar a la que tiene el sobretono  $2D$  y ancho medio de la banda  $G$ . Por último, los anchos medios de la banda  $D+G'$  (**Figura 4.36 a**) tienen comportamiento similar a los anchos medios de la banda  $D$  (**Figura 4.29**).

# **CAPITULO 5: Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

## **5.1 Introducción**

A continuación, se desarrolla el capítulo donde se analizan diferentes parámetros relacionados con la incorporación de nitrógeno en el dopaje de nanotubos de carbono. La morfología, las características de los N-MWCNTs, las técnicas espectroscópicas más utilizadas en la caracterización de nanotubos de carbono, y varios modelos de incorporación de nitrógeno sobre la red grafitica. Se presentan los resultados de las caracterizaciones de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) a las diferentes muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en distintas posiciones a lo largo del reactor. Se analizan los parámetros de incorporación en diferentes tipos de dopaje de los nanotubos y se compara la incorporación del porcentaje químico y el porcentaje elemental de todas las muestras. Por otro lado, se da a conocer los resultados de las simulaciones por cálculo de primeros principios en diferentes tipos de dopaje de nanotubo de carbono y su relación con la contribución en el nivel de estados DOS y la morfología posterior a la relajación que aporta cada uno de los tipos de dopaje, todo esto, para entender mejor el comportamiento que tiene la morfología de las muestras y los diferentes tipos de dopaje del nitrógeno en la red grafitica.

## **5.2 Morfología característica de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno**

Aunque los dopantes del nitrógeno modifican el comportamiento de los nanotubos, el comportamiento de estos contaminantes está muy influenciado por el cambio de la naturaleza física y electrónica de los nanotubos de carbono, éste se define ampliamente por cuatro categorías: curvatura de los nanotubos, helicidad de los mismos, interacciones entre los tubos o entre paredes de los tubos, e intra tubo o dentro de los tubos en interacción con otros átomos dopantes.

### 5.2.1 **Curvatura de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno**

En muchos casos los nanotubos dopados con nitrógeno exhiben corrugaciones u ondulaciones sobre sus paredes equivalentes a los nanotubos no dopados, pero los MWCNTs dopados con nitrógeno exhiben paredes internas tipo bambú no vistas en los nanotubos de carbono sin dopar. El nitrógeno puede inducir regiones con curvatura en los nanotubos, a diferencia del carbono, el nitrógeno puede adoptar estructuras piramidales estables como la molécula  $\text{NH}_3$ , donde sus dos electrones de valencia restantes ocupan un  $\text{sp}^3$  coordinado, por lo tanto, el nitrógeno es más estable que el carbono en regiones de alta curvatura donde dichas estructuras se observan como pliegues o torceduras.

Cálculos de Miyamoto et al. [66] sobre las hojas laminares de grafito con diferente curvatura, encontraron que la sustitución del nitrógeno ayuda a estabilizar las láminas curvadas. Además, los cálculos semi-empíricos de Hartree Fock et. al. [67] demostraron que la sustitución de átomos de nitrógeno en una red gráfica disminuye las energías de formación del pentágono, esto a su vez, provoca la formación de curvaturas al momento del crecimiento de los nanotubos. Una curvatura más alta también estabiliza los complejos de vacancias del nitrógeno, pues la curvatura del tubo ayuda al desplazamiento fuera del plano del átomo de nitrógeno y facilita la formación de enlace carbono-carbono en los primeros vecinos de la vacante; los cuales, se extienden circunferencialmente para minimizar su longitud.

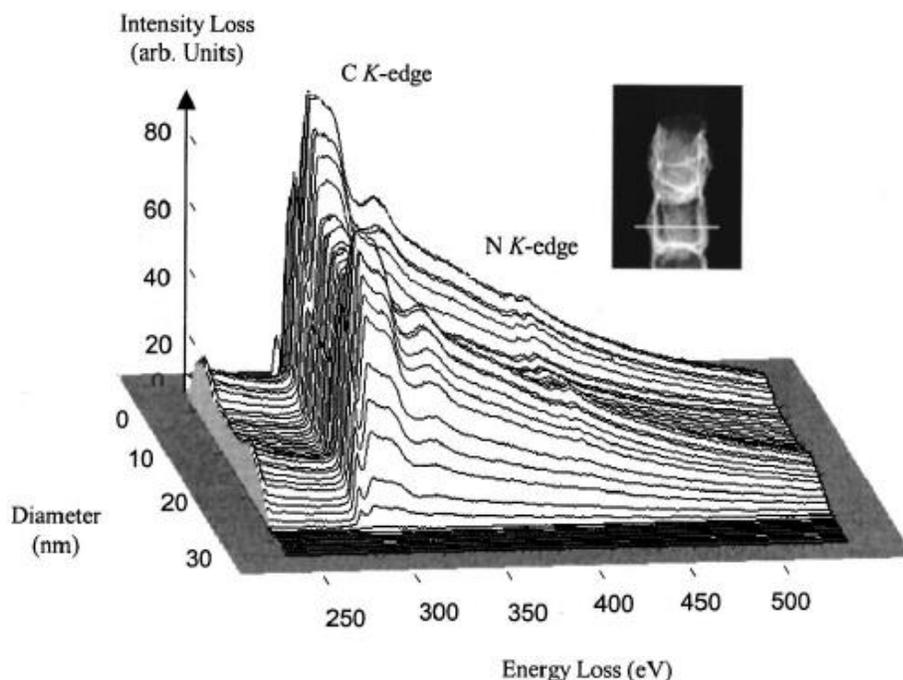
### 5.2.2 **La quiralidad de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.**

La helicidad es un factor determinante en las propiedades electrónicas; por ejemplo, en el caso de los nanotubos pristine puede ser tanto semiconductor como metálico, dependiendo de la quiralidad del nanotubo. Al enrollar un nanotubo se reduce su dimensionalidad, ya que el sistema se hace periódico a lo largo y en la dirección longitudinal del tubo, por ello, la zona de Brouilloun 2D se colapsa en una línea 1D, y si un nanotubo es metálico o semiconductor, significa que está determinado por su vector quiral. El efecto knock-on sobre el nitrógeno dopado lo demostró por Nevidomskyy et al. cuyas densidades funcionales (DFT) en cálculos de nitrógeno sustitucional (0,26% a 1% atómico) en nanotubos de diferentes quiralidades, mostró

cambios significativos en un nanotubo semiconductor (8,0) del estado donante asociado al nitrógeno, el cual, provoca un defecto electrónicamente activo, comparado con los nanotubos (5,5) donde el estado donante es deslocalizado. Es decir, se observó lo que sucede cuando el nitrógeno sustitucional se aproxima a los nanotubos tipo metálico, dependiendo de su interacción y oscilación en el espín cuando coinciden o no. Por su parte, Lammart et al. [68] también observaron como en un dopaje tipo-n de concentraciones y distribuciones apegadas a un escenario realista, los semiconductores y los tubos metálicos se comportan de manera similar en sus cálculos de dopaje. Ésto es porque los tubos metálicos tienen densidad de estados mediante el nivel de Fermi que forma un fondo relativamente inerte comparado con las fuertes variaciones de densidad debido al dopaje tipo-n.

### 5.2.3 Enlace dentro de las capas y enlace entre los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

La concentración de nitrógeno afecta de manera determinante la proporción de  $sp^2$  en los enlaces de carbono-carbono adoptando un comportamiento similar a la hibridación  $sp^3$  en los nanotubos de pocas capas de (N-SWCNT, N-DWCNT). Estudios EELS de N-MWCNTs hablan de menos proporción  $sp^2$  de carbono en el borde K de las paredes internas de los nanotubos donde la concentración de nitrógeno es mayor (**Figura 5.1**) [69]. Si el nitrógeno promueve enlaces tipo  $sp^3$  en la red gráfica, ello implicaría entrecruzamiento dentro del tubo o dentro de las paredes en forma covalente. Esta configuración es más probable en los nanotubos tipo semiconductores donde los nitrógenos sustitucionales se encuentran en sitios químicamente activos.



**Figura 5.1** Secuencia espacial de 64 espectros EELS en intervalos de 0,63 nm. Las señales características de C y N son detectadas. Inset muestra la imagen HAADF del nanotubo analizado y la línea indica la exploración de la sonda durante el análisis EELS [69].

En el caso de enlace entre tubos Nevidomskyy et al. [70] aportaron un estudio sobre dos nanotubos semiconductores separados en dos celdas unitarias, cada nanotubo con un sólo átomo de nitrógeno en forma sustitucional y cada cual ubicado en sitio opuesto respecto al centro de los dos tubos separados por los ejes de los nanotubos, Después de la relajación, encontraron que se produjo una unión espontánea de densidades, por lo menos de un enlace sustitucional entre los dos tubos con concentración de 1,6 % atómico. En forma similar, se han visto modelados en la hoja de grafeno, donde se ve el carbono junto al nitrógeno sustitucional con configuración  $sp^3$ .

Se tiene en cuenta que el contenido total de nitrógeno no es el factor de entrecruzamiento entre tubos dopados con nitrógeno, pero si el contenido de nitrógeno en el área de superposición entre sistemas gráfico, entonces, en principio, se requiere contenido de nitrógeno para el entrecruzamiento de nanotubos entre sistemas

grafíticos y por extensión, el entrecruzamiento inducido por nitrógeno induce formas, curvas, y deformaciones en los extremos externos.

Los defectos dentro del tubo provocados por el dopaje de nitrógeno, tienen un contenido de nitrógeno < 13 % atómico en el caso de los tubos de ~1-5 nm de tamaño en diámetro [69]. Cálculos de simulación DFT sobre nanotubos (5,5) sugieren los nanotubos de radio extremadamente pequeños, son energéticamente favorables y que los átomos de nitrógeno se encuentren en sitios con curvatura, porque el enlace N-N puede romperse y aliviar la tensión de alta curvatura. El caso opuesto es improbable que ocurra en tubos de radio de mayor tamaño, tal es el caso de los nanotubos (10,0) donde el enlace N-N tiene repulsión. También se ha visto el caso donde el vecino del nitrógeno en nanotubos (5,5) tiene carácter repulsivo por la retención de la distancia de enlace entre N-N [71].

### **5.3 Técnicas espectroscópicas y descripción de modelos para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.**

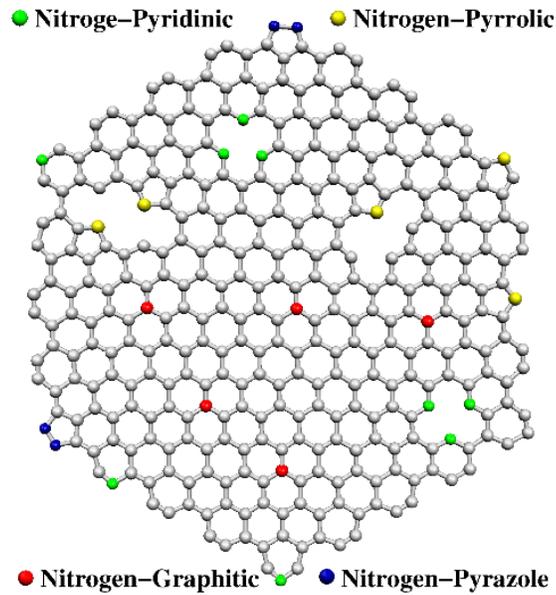
Las técnicas espectroscópicas son cruciales para detectar la presencia de heteroátomos en los nanotubos de carbono, las técnicas estándar más utilizadas en espectroscopía son: la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Ambas son limitadas en las concentraciones detectables (típicamente 1 % atómico o mayor, dependiendo del elemento). para el desarrollo de nuevos métodos de detección o técnicas indirectas para demostrar el dopaje, particularmente correlacionando las propiedades físicas de los nanotubos con la concentración de dopantes.

Una de las principales herramientas espectroscópicas utilizadas para estudiar el nitrógeno en nanotubos de carbono y otros materiales, es el examen de energías de núcleo del nivel (N1s), utilizando XPS o núcleo EELS en una transmisión de exploración con microscopio electrónico (STEM) y absorción de rayos X cerca del borde de la estructura (XANES). En el caso de la espectroscopía EELS, tiene una ventaja en comparación con las demás porque los picos característicos alrededor de 400 eV ubicados en la ubicación exacta de los picos dependen entorno inicial y final

del nitrógeno, especialmente en el estado de carga e intercambio con sus vecinos, así como de la redistribución de electrones; por ello, la energía de pico refleja el ambiente local del nitrógeno similar a XPS, pero de menos coste. Los estudios de concentración del nitrógeno argumentan que el pico de 400,5 eV permanece constante, mientras que la intensidad del pico de 398,2 eV es proporcional al contenido de dopaje. Los picos observados de XPS presentan dos fuertes señales en el N1s a 398 y 400 eV están asignadas a C=N y C≡N respectivamente. En este caso, los dos picos (398,7 y 400,6 eV) se deben a una sustitución en el plano o a un tetraedro de nitrógeno.

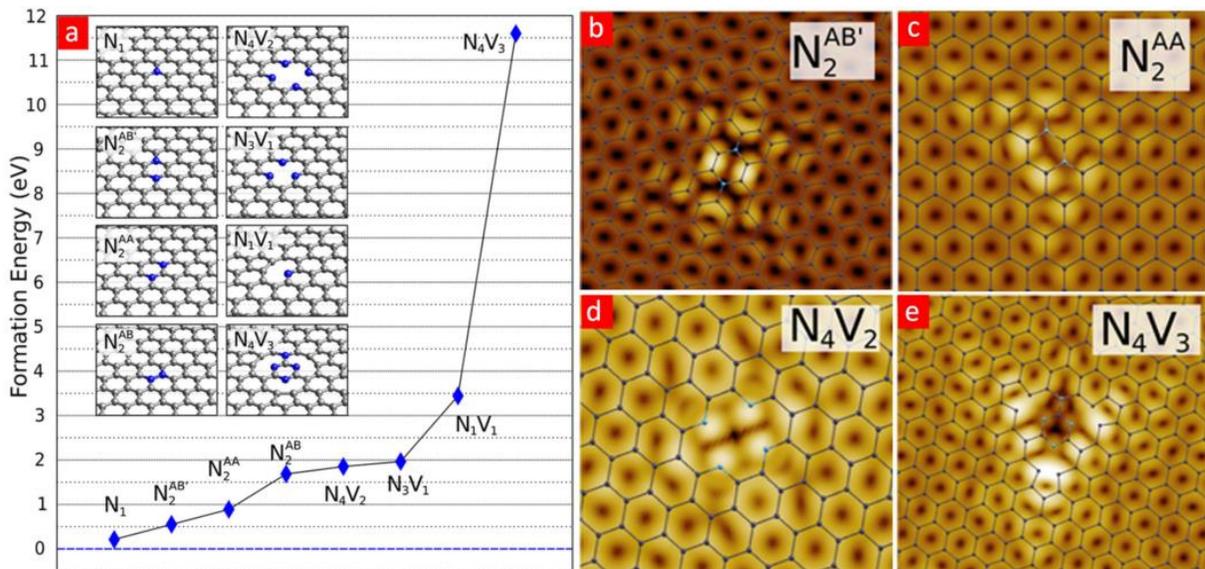
Varios modelos coinciden en los tres principales candidatos de dopaje en el heteroátomo de nitrógeno son (**Figura 5.2**): el piridínico, donde el átomo de nitrógeno está coordinado dos veces; el pirrólico donde es sustituido un átomo de carbono por uno de nitrógeno, pero éste último está enlazado a un pentágono en forma de anillo y el tipo gráfico o sustitucional, allí se reemplaza un átomo de carbono gráfico dentro de la red. Específicamente, la contribución piridínica se usa para referir a los átomos de nitrógeno que aportan un electrón tipo-p al  $\pi$ -sistema. La contribución de enlace pirrólica se refiere a los átomos de nitrógeno con dos electrones tipo-p en el  $\pi$ -sistema; además, éste tipo de nitrógeno tiene coordinación  $sp^3$ .

El nitrógeno gráfico se encuentra en el plano, toma el lugar de un átomo de carbono en la red y en esta configuración actúa como un donante de electrones al sistema (tipo-n). Los dopajes tipo piridínico y sustitucional también son conocidos como dopajes tipo hexagonal, porque continúan formando un anillo hexagonal pero sus contribuciones al sistema son opuestas, a pesar de que ambos están coordinados de forma  $sp^2$



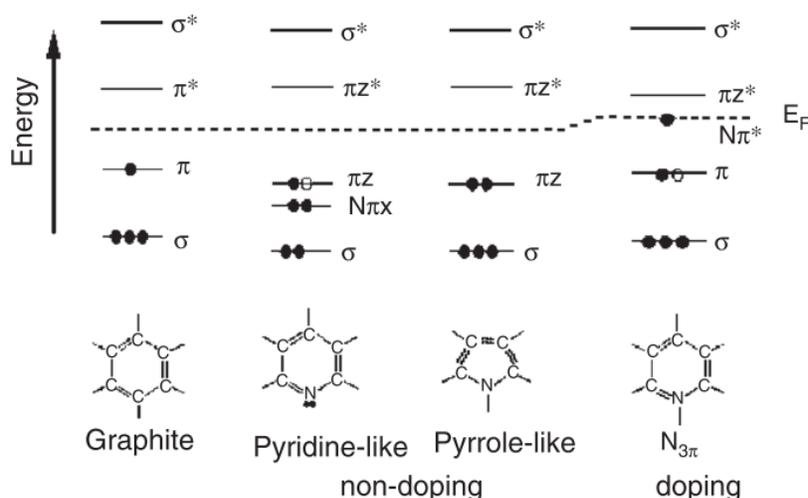
**Figura 5.2** Configuración de nitrógeno tipo piridínico, pirrólico, sustitucional y pirazol dentro de una red gráfica de coordinación  $sp^2$ .

En algunos escritos también se han considerado estructuras compuestas, complejos de vacancias con varias vacancias de nitrógeno de tipo piridínico cerca de una vacante de carbono indicándose con la letra V de vacancia, N de nitrógeno y subíndice de número (**Figura 5.3**).



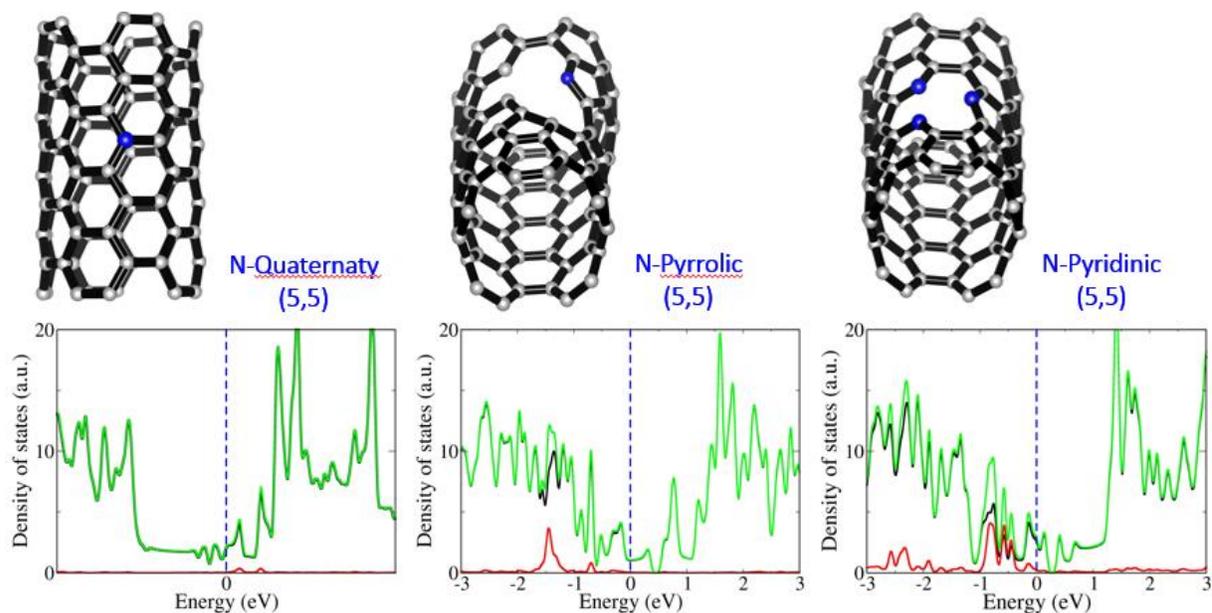
**Figura 5.3** Energía de formación calculada, imágenes STM experimentales y simuladas de diferentes configuraciones de N-dopaje [19].

Roberts and Davis et al. [72] sustenta con argumentos químicos que el enlace tipo piridínico y pirrólico del nitrógeno no proveen dopaje tipo-n en la red gráfica  $sp^2$  mientras que sólo el tipo sustitucional proporciona un estado de donador tipo-n (**Figura 5.4**).



**Figura 5.4** Diagramas orbitales moleculares que muestran estados electrónicos asociados con diferentes configuraciones de enlace del nitrógeno en la red  $sp^2$  del carbono. (Círculos completos y vacíos denotan electrones de N y C respectivamente). Sólo el nitrógeno sustitucional conduce a un estado donante, mientras que el tipo piridínico y pirrólico tienen estados aceptores [72].

Se realizaron cálculos utilizando el método de primeros principios respecto a la teoría funcional de densidad de estados, con el fin de investigar el efecto de dopaje del nitrógeno en las propiedades electrónicas de un nanotubo de carbono (5,5). El modelo de la **Figura 5.5** puede discutirse aún más, en términos de la estructura electrónica de los nanotubos de carbono dopados de forma sustitucional, pirrólica y piridínica. La densidad de estados (DOS) en los grafitos de nanotubos dopados de las tres formas, muestran una diferencia en la contribución por encima o por debajo de la energía de Fermi; sólo el átomo de dopaje tipo sustitucional tiene una contribución por encima de la energía de Fermi en comparación con el dopaje tipo piridínico o pirrólico. En general se sabe que el dopaje heteroatómico crea modificaciones a la estructura electrónica del nanotubo, incluyendo los desplazamientos de puntos de Dirac, apertura de gap de banda y aumento de DOS, etc. En conclusión, esto provocará cambios, por ejemplo, en propiedades eléctricas como la capacitancia



**Figura 5.5** Presentación esquemática de los nanotubos dopados con nitrógeno sustitucional, pirrólico, y piridínico. Sumatoria densidad de estados DOS (línea verde) de nanotubo (5,5) sustitucional, pirrólico y piridínico N-dopado. Contribución DOS del átomo de nitrógeno (línea roja), contribución de carbono (línea roja).

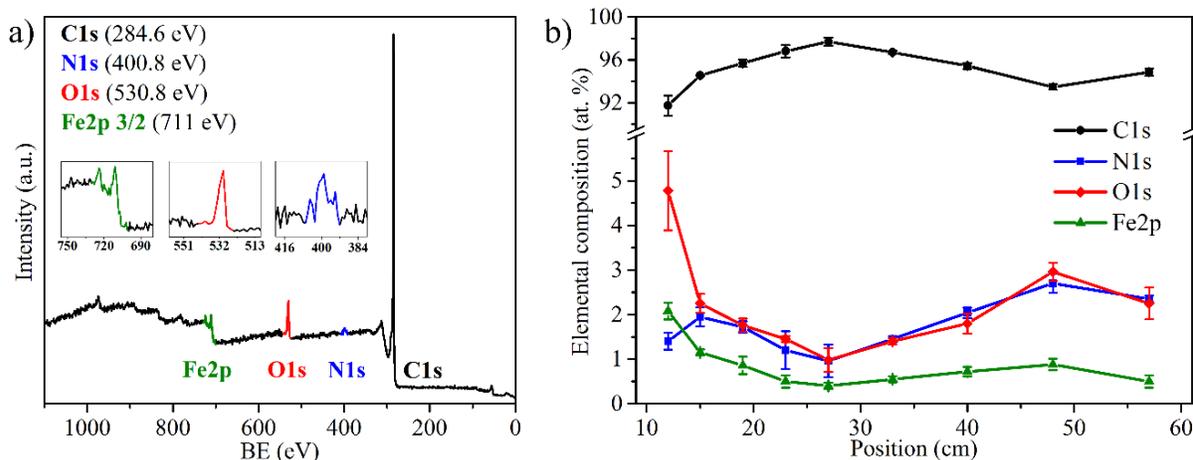
La asignación de valores en los picos espectroscópicos se realiza a menudo mediante la comparación con moléculas pequeñas bien caracterizadas. Sin embargo, muchos espectros están disponibles en la bibliografía con pequeñas discrepancias, incluyendo energías de unión de N1s en la composición elemental. Siempre se debe tener en cuenta que las diferentes configuraciones de unión tienen un ambiente químico diferente e inclusive si se trata de algún arreglo de sitios con vacancias de nitrógeno-carbono (NVx) pues crea pequeñas variaciones, entonces, hablaremos de rangos de enlace preferencial para cada tipo, especialmente en matrices de carbono. Desafortunadamente con la variedad de modelos disponibles produciendo energías calculadas de unión similares y es difícil realizar una asignación teórica inequívoca de los picos de energía de unión (N1s) observados. El enlace piridínico se encuentra a  $\sim 399,0$  eV, pirrólico a  $\sim 400,3$  y el gráfico a  $\sim 401-403$  eV.

#### 5.4 Experimental

En este estudio, se analizaron 9 muestras usando espectrometría de electrones fotoemitidos por rayos X en los centímetros: 12, 15 ,19, 23, 27, 33, 40, 48 y 57. Se utilizó el equipo PHI 5000 VersaProbe II con rayos-X Al-Ka (1486.7eV) de haz monocromático, con tamaño de spot a 9  $\mu\text{m}$  para los análisis de composición química y 200  $\mu\text{m}$  para los de composición elemental a voltajes de 15kV. El quipo consta de una sensibilidad de hasta 0.1 % atómico con detección de todos los elementos a excepción del Hidrógeno. La profundidad del análisis roda entre los 9 mm y los 200 mm, por debajo de la superficie superior de la muestra. Cada muestra fue analizada sin tratamientos previos, montada en cinta de cobre de ultra alto vacío, con un barrido largo de adquisición de datos en dos puntos de adquisición de datos. En el análisis de resultados se empleó el software SDP v4.

#### 5.5 Análisis de resultados de composición elemental XPS

En la composición elemental de las muestras se cuantificaron los porcentajes atómicos de los elementos C1s, N1s, O1s y Fe<sub>2p</sub> de las muestras 12, 15 ,19, 23, 27, 33, 40, 48 y 57 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo del reactor (**Figura 5.6**). Los porcentajes del C1s como era de esperarse se encuentra por encima de los demás componentes para el caso de nanotubos de carbono, aunque es de notarse la variación a lo largo del reactor entre ~ 92 – 96 % atómico de contribución, después, debajo del 5% atómico se encontró al nitrógeno, oxígeno y hierro, los cuales, tienen cambios significativos en el porcentaje de incorporación a lo largo del reactor. En el caso del oxígeno (O1s), la proporción en la muestra del centímetro 12 es hasta ~ 5 veces mayor en comparación con la muestra de la posición 27.

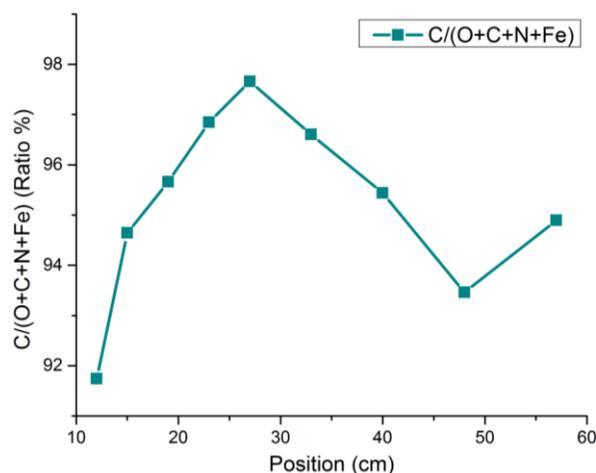


**Figura 5.6** a) Espectro de inspección representativo survey de los componentes elementales C1s, N1s, O1s, Fe2p (% atómico) de la muestra de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, b) composición elemental (at. %) en función de la posición de las muestras 12, 15, 19, 23, 27, 33, 40, 48 y 57 a lo largo del reactor.

Los resultados de la composición elemental del oxígeno tienen similitud con los del hierro (Fe2p), esto indica que es posible que el hierro tenga algún tipo de oxidación, ya que tiene una proporción similar a la variación con respecto al porcentaje atómico a lo largo del reactor entre el oxígeno y el hierro. En el caso del nitrógeno (N1s) los porcentajes de composición elemental tienen un comportamiento desigual en los primeros centímetros 12 – 15 dentro del reactor y opuesto al oxígeno. Después continúa ese comportamiento con una trayectoria de composición elemental similar a la del Fe2p y el oxígeno; es decir, durante las primeras posiciones dentro del reactor la incorporación de nitrógeno viene en aumento hasta que supera la temperatura de pirólisis y se adentra en el reactor, después en la posición del centímetro 15 es la suficiente para incorporar los heteroátomos en la red gráfica.

Nótese que el comportamiento en proporción a la curva del carbono, tiene una tendencia opuesta en comparación con la del hierro y del oxígeno, esto nos da una pista de la interacción que tienen estos elementos con el carbono a lo largo del reactor; es decir, no se podría tener una mayor proporción atómica del hierro-óxido a la misma vez que la de carbono, lo anterior es razonable, si se tiene en cuenta la interacción del hierro-carbono en las partículas catalíticas, la cual se encuentra dentro de la misma disolución del ferroceno disuelto en bencilamina. Por ejemplo, en la muestra del

centímetro 27 donde la temperatura es  $\sim 950$  °C la porción de hierro-oxígeno es la menor lo cual resulta en una mayor proporción del carbono. En los apartados siguientes se realizará el análisis de composición química para conocer el ambiente químico de cada elemento. Por último, el cociente de la composición elemental  $C/(O+C+N+Fe)$  es similar al C1s, de donde se concluye que la principal contribución a los CNx se da por el carbono  $sp^2/sp^3$  con variaciones hasta un  $\sim 6$  % según la posición de la muestra (**Figura 5.7**).



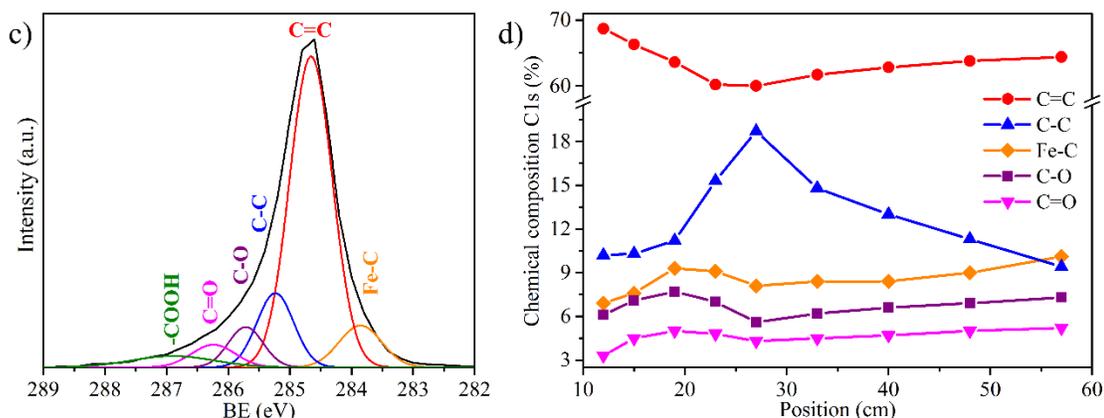
**Figura 5.7** Relación de composición elemental C/O y  $C/(O+C+N+Fe)$  como función de la posición de las muestras dentro del reactor.

## 5.6 Análisis de resultados de composición química XPS

Las asignaciones en la composición química y los componentes de las diferentes especies atómicas, se hicieron con base en predicciones de espectros reportados en trabajos científicos similares que incluyen grupos funcionales particulares y grupos funcionales generales. El perfil de ajuste se realizó con las deconvoluciones de los espectros con perfiles Gaussianos del 100 % después de restar la línea base de Shirley + pendiente. Durante la deconvolución se mantuvieron como límites los anchos medios (FWHM) en el criterio de 0.5 – 1.0 eV para metales, 0.9 – 1.3 eV para óxidos metálicos, y para valores mayores a 1.6 eV se añadió un nuevo pico. Por otro lado, las deconvoluciones se mantienen en un rango del  $\pm 10\%$  de tolerancia en relación con los anchos medios de todos los picos de la deconvolución.

### 5.6.1 Composición química del Carbono 1s

En la composición química del espectro del carbono 1s (**Figura 5.8**) están las contribuciones del enlace hierro carbono (Fe-C ~ 283.8 eV) y carbono-carbono con coordinación  $sp^2$  (C=C ~ 284.6 eV), carbono-carbono con coordinación  $sp^3$  (C-C ~ 284.6 eV). Después cerca de los (285.7 eV), están los oxígenos unidos con enlace sencillo en forma alifática al carbono (C-O) tal es el caso de las configuraciones del hidroxilo, después ~ 286.2 eV se le atribuye al grupo carbonilo (C=O) donde el oxígeno está doblemente unido al carbono y además coincide con el enlace C-N tetragonal, por último, encontramos ~ 287 eV al oxígeno perteneciente al grupo grupo carboxilo (O-C=O, COOH).

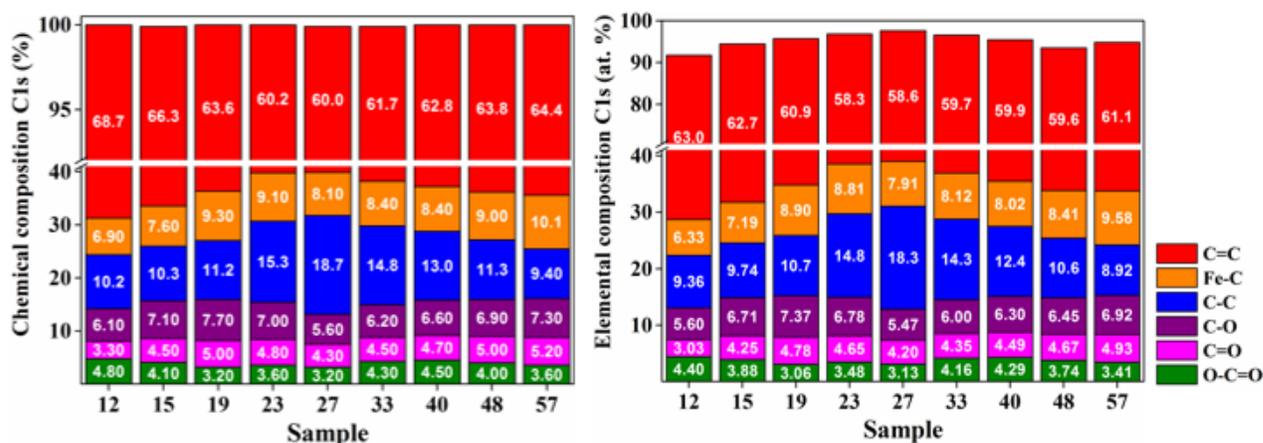


**Figura 5.8** c) Espectro de alta resolución XPS del C1s, d) Espectro de composición química de C1s de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

La composición química del carbono 1s muestra que la coordinación  $sp^2$  tiene una proporción mayor a todas las muestras entre ~ 60 – 70 %, con variaciones en porcentaje de hasta un ~ 15% en la red gráfica. En el caso de la coordinación  $sp^3$ , los valores de la composición química varían entre ~ 9 - 18 %, lo cual, representa una variación hasta ~ 50 % dependiendo de la posición de las muestras. Por ejemplo, en la muestra del centímetro 27 donde la temperatura máxima dentro del reactor ronda los 950 °C, la proporción de  $sp^3$  se aproxima al tercio de la contribución total del sistema y por el contrario, en muestras de menor contribución a la composición química, ronda escasamente la sexta parte de contribución al sistema en su totalidad.

Otro aspecto interesante, es el enlace Fe-C con valores alrededor de ~ 6 – 9 % en composición química que implica una variación hasta ~ 33 % dependiendo de la posición dentro del reactor. En la posición del centímetro 19 se encuentra la proporción mayor de enlace Fe-C, ésto reafirma los resultados observados del perfil de crecimiento del ancho y largo de los nanotubos, pues una mayor proporción de enlace entre hierro-carbono, significa que las nanopartículas tienen una fase de Fe<sub>3</sub>C en las partículas catalíticas (ver el apartado de **Antecedentes del trabajo**), por último, los enlaces con el oxígeno de enlace sencillo y enlace doble con variación límite de hasta ~ 30 % dependiendo de la posición del reactor los cuales tienen un comportamiento similar al hierro a lo largo del reactor.

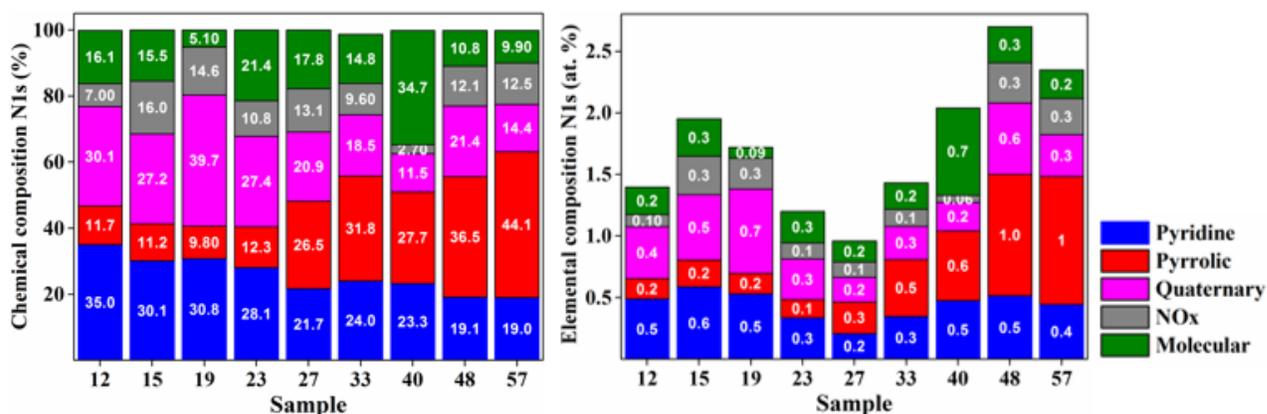
Después de conocer la contribución de composición química en los diferentes tipos de enlace del C1s, se compara está, con el porcentaje total de la composición elemental obtenido de los espectros; de esta manera, podemos ver la contribución de cada tipo de enlace en todo el sistema (**Figura 5.9**), y a causa de que la proporción del carbono es mayor al 90 % atómico en todas las muestras, las diferencias proporcionales de la composición química son pequeñas respecto al porcentaje atómico de la composición elemental.



**Figura 5.9** izquierda) porcentajes de las diferentes especies de enlace dentro de la composición química del C1s, derecha) porcentajes totales de las diferentes especies de enlace en la composición elemental del carbono.

### 5.6.2 Composición química del Nitrógeno 1s

En la composición química del espectro del nitrógeno 1s (**Figura 5.10**), están contenidos en la deconvolución del espectro: el enlace piridínico ~ 398.6 eV, el pirrólico ~ 400.5 eV, y el sustitucional o cuaternario ~ 401.3 eV, posteriormente el nitrógeno oxidado entre los 402 – 404 eV, por último, el molecular el cual tiene la energía de enlace más alta entre los 404 – 406 eV.



**Figura 5.10** Izquierda) porcentajes de las diferentes especies de enlace dentro de la composición química del N1s, derecha) porcentajes totales de las diferentes especies de enlace en la composición elemental del nitrógeno.

La composición química del nitrógeno 1s tipo piridínico ronda ~ 20 – 35 %, por ello, las variaciones del contenido de este tipo de enlace rondan aproximadamente el 40 % dependiendo de la posición donde se encuentre la muestra. En las primeras posiciones de las muestras tiene valores mayores, pero conforme se aleja en el reactor disminuye la incorporación depende de la posición, ello concuerda con la temperatura de pirólisis de la bencilamina que ronda los 700 °C. Hacia el final del horno, llegan moléculas en menos proporción que no se hayan pirolizado y depositado previamente. En contraste, la tendencia de la composición química del nitrógeno piridínico respecto a su total contribución en la composición elemental del nitrógeno dentro del sistema, se observa, que la proporción difiere hasta ~ 3 veces más y tiene comportamiento similar a la temperatura del horno, además de la posición, las temperaturas por encima de los 850 °C provocan que disminuya la incorporación de nitrógeno tipo piridínico dentro del reactor.

En el caso del nitrógeno pirrónico tiene una composición química ~ 11 – 44 %, ésto significa una variación hasta de ~ 75 % dependiendo de la posición de las muestras a lo largo del reactor. En los primeros centímetros del reactor la proporción tipo pirrónico es menor, pero a medida que se adentra tiende a incrementarse hasta llegar a las últimas posiciones dentro del reactor donde se da la mayor proporción; además, cuando se compara la composición química con respecto a la composición elemental del nitrógeno en las últimas posiciones al interior del reactor se nota una tendencia a aumentar hasta ~ 5 veces dependiendo de la posición, ello significa que la proporción de incorporación de este tipo de dopaje depende directamente de la posición dentro del reactor, pues tiene la misma tendencia en composición elemental y química.

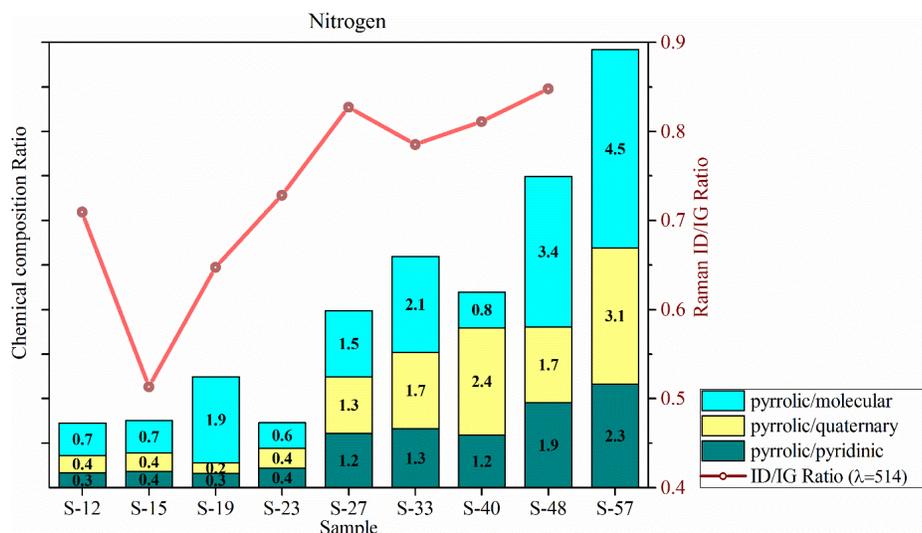
Después encontramos el nitrógeno tipo cuaternario o sustitucional con composición química entre ~ 14 – 35 %, porcentaje que representa una variación hasta en un ~ 60 % dependiendo de la posición de las muestras al interior del reactor. En los primeros centímetros del reactor la proporción de enlace tipo sustitucional es mayor en comparación con los últimos centímetros, en ellos la proporción de incorporación es menor a excepción de la posición del centímetro 48, donde parece que hay nuevamente un incremento de incorporación de dopaje sustitucional. Cuando se compara la porción del nitrógeno sustitucional con respecto a la contribución de composición elemental del nitrógeno, se observan variaciones hasta ~ 3 veces más en la incorporación del dopaje sustitucional en las primeras posiciones dentro del reactor, allí se encuentra la mayor proporcionalidad de incorporación con respecto a las últimas muestras contenidas al interior del reactor.

En el caso del nitrógeno tipo molecular con composición química entre ~ 5 – 35 %, representa una variación hasta en un ~ 85 % dependiendo de la posición de las muestras dentro del reactor. La proporción de enlace tipo molecular ( $N_2$ ) tiene un valor estable excepto en las posiciones de los centímetros 19 y 40 que tienen valores mínimos y máximos respectivamente. Es importante mencionar que en el centímetro 40 se da la unión de los dos hornos de temperatura al interior del reactor, pero en el perfil de temperatura se refleja una ligera disminución de temperatura, ésto puede ser

un cuello de botella por los gases que se encuentran en esa posición dentro del arrastre. Cuando se compara la composición química con la contribución de la composición elemental del nitrógeno, se observan variaciones hasta ~ 2 veces más respecto a la incorporación del dopaje sustitucional promedio además se observa una incorporación mínima en la muestra situada en la posición del centímetro 19.

Para continuar, el nitrógeno tipo oxidado con composición química entre ~ 3 – 16 %, puede decirse que representa una variación hasta en un hasta ~ 81 % dependiendo de la posición de las muestras dentro del reactor. La proporción de enlace tipo oxidado (NOx), tiene un valor mayor dentro en las primeras posiciones del reactor con valores máximo y mínimo en las posiciones de los centímetros 15 y 40 respectivamente, éste tipo de enlace se relaciona en la unión con el oxígeno. Cuando se compara la composición química con la contribución de composición elemental del nitrógeno, se observan variaciones hasta ~ 3 veces más respecto a la incorporación del dopaje sustitucional promedio, también se observa una incorporación mínima en la muestra ubicada en la posición del centímetro 40.

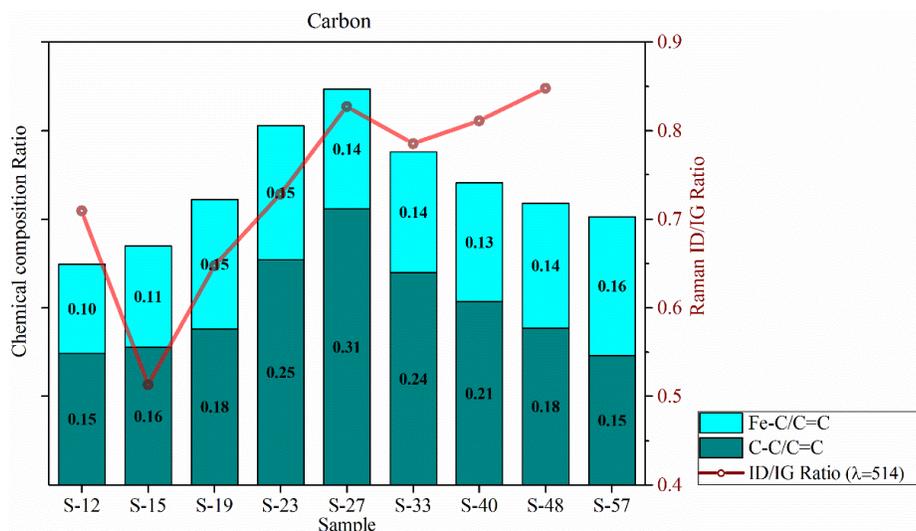
La literatura sobre el tema en cuestión, argumenta que una mayor concentración de la incorporación de nitrógeno en la relación entre bandas ID/IG crece por lo que los materiales tienden a ser menos gráficos [52] [73] [74] [55]. En contraste, los resultados obtenidos en este trabajo indican que la relación ID/IG crece por la incorporación del nitrógeno pirrólico (**Figura 5.11**), mientras el dopaje tipo piridínico y cuaternario tiene el valor del cociente de intensidad de las bandas de defectos y grafitización con el valor mínimo (ver **Figura 5.10**), pues se consideran dopajes hexagonales dentro de las primeras posiciones donde la incorporación de nitrógeno en composición elemental ronda el 2 %.



**Figura 5.11** Relación de valor del cociente entre los porcentajes de composición química en los tipos de incorporación del nitrógeno en comparación con el tipo pirrólico. Comparación del valor de la relación ID/IG de los espectros Raman correspondientes a las muestras a lo largo del reactor.

Para finalizar, es necesario considerar que la incorporación del nitrógeno pirrólico, mantiene una relación similar en el incremento de la composición química y en la composición elemental, por lo tanto, la misma tendencia observada en los cocientes de los tipos de dopaje, ha de manifestarse si se toma en cuenta el total de nitrógeno en el sistema.

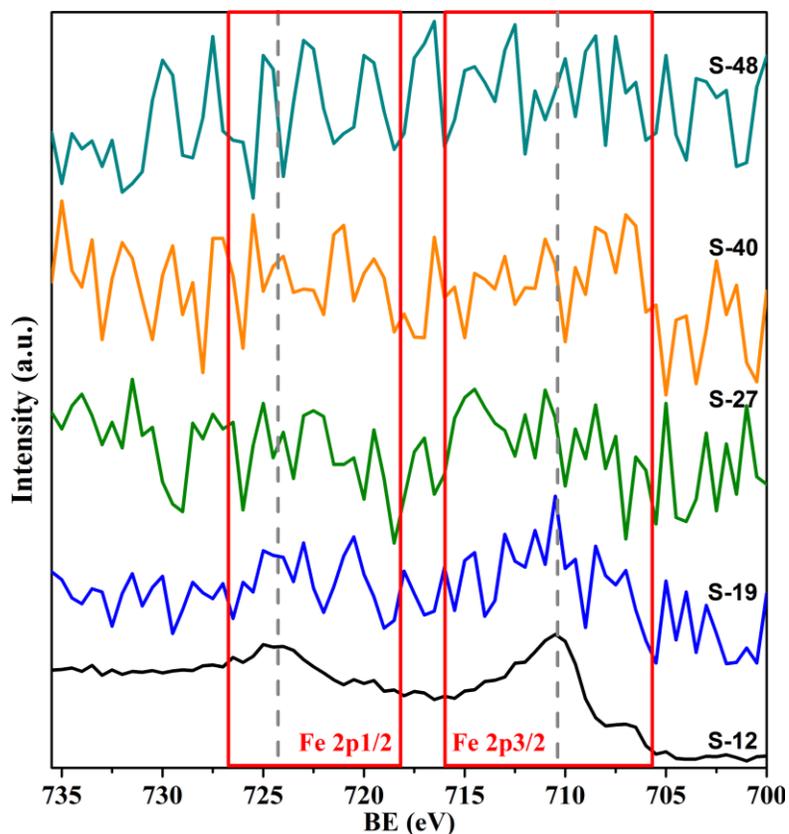
Previamente a la posición de la muestra del centímetro 27 la proporción de incorporación del nitrógeno pirrólico es menor en comparación con los otros tipos de incorporación de dopaje; por lo tanto, el aumento en la relación de grafitización es por la relación de composición química  $sp^3/sp^2$  (**Figura 5.12**), posterior a este centímetro, la relación continúa con valores de poca grafitización; aunque la relación  $sp^3/sp^2$  decrezca, ello indica que la amorficidad es causada principalmente por la incorporación de nitrógeno pirrólico.



**Figura 5.12** Relación de valor del cociente entre los porcentajes de composición química del carbono con respecto al enlace de coordinación  $sp^2$ , en comparación con la coordinación de enlace  $sp^3$  y Fe-C. Comparación del valor de la relación ID/IG de los espectros Raman correspondientes a las muestras a lo largo del reactor.

### 5.6.3 Composición química hierro Fe2p

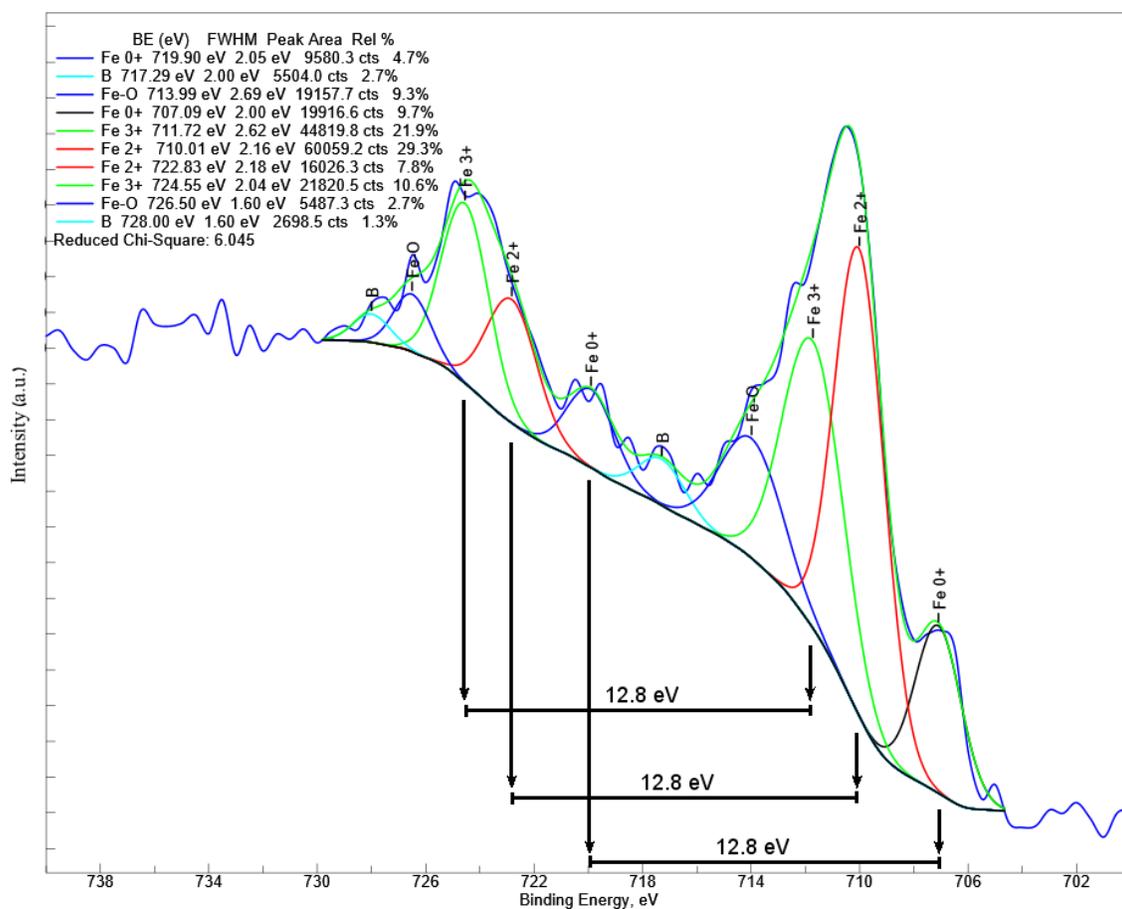
El espectro de alta resolución para la región del Fe2p en diferentes muestras a lo largo del reactor se ilustran en la **Figura 5.13**. Cada espectro tiene dos conjuntos de picos con energías de enlace  $\sim 710.7$  eV y  $724.6$  eV que se atribuyen a la contribución  $Fe2p_{3/2}$  y  $Fe2p_{1/2}$  respectivamente. En las primeras posiciones dentro del reactor, el espectro tiene una definida forma curva, pero conforme se aleja de la posición al interior del reactor, la señal parece confundirse con el ruido, por la alta contribución de carbono y del enlace Fe-O; el cual, tiene una mayor proporción comparado con los demás enlaces. Por otro lado, los sitios piridínicos en las primeras posiciones del reactor provocan la adhesión de partículas metálicas en la superficie de los nanotubos de carbono.



**Figura 5.13** Espectro XPS para la región del hierro (Fe2p) en las muestras S-12, S-19, S-27, S-40 y S-48.

En el espectro de alta resolución de la muestra del centímetro 12, las dos principales regiones de los componentes Fe2p3/2 y Fe2p1/2 tienen un conjunto de picos causado por los estados de valencia del hierro. Para realizar esta deconvolución del espectro de alta resolución del Fe2p **Figura 5.14**, se mantiene constante el valor los anchos medios en los picos localizados en cada región, de la misma forma, se mantiene la diferencia de enlace en la componente contigua. Para la contribución del hierro Fe<sup>0+</sup> (también conocido como hierro metálico) sus picos se encuentran en 707.09 eV y 719.9 eV respectivamente en cada componente, tienen una diferencia de separación entre sus picos de 12.8 eV. Después encontramos los picos asociados al Fe<sup>2+</sup> y el caso del compuesto óxido ferroso (FeO) los cuales, se ubican en 710.01 eV y 722.83 eV respectivamente, con una diferencia de separación entre sus picos de 12.8 eV. En el caso del estado del Fe<sup>3+</sup> del óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), los picos se sitúan en los 711.72 eV y 724.55 eV respectivamente, tienen una diferencia de separación entre sus picos de 12.8 eV. Nótese que la valencia en la magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es fraccionaria (8/3), es decir,

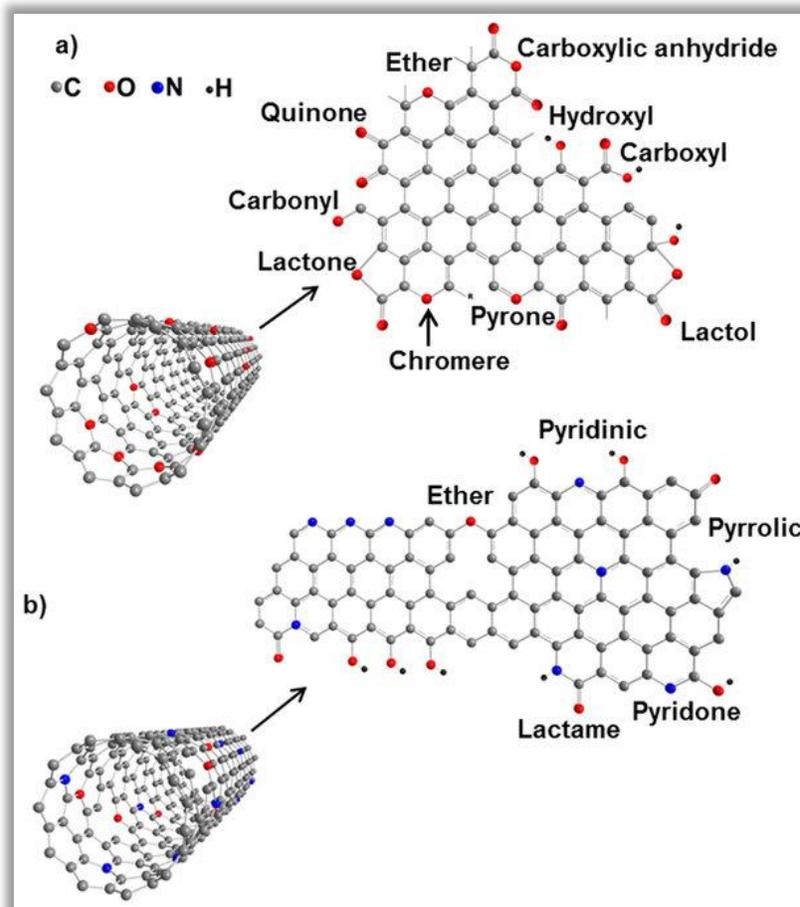
se encuentra entre la divalente y la trivalente, considerada como óxido de hierro ferroso-férrico. La contribución que puede tener en los picos  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se considera en proporciones similares. Después se encuentran los picos relacionados con el enlace del Fe y los grupos oxidrilo ( $\text{Fe-OH}$ ) ubicados en los 714 eV y 726.6 eV. Para terminar, están los picos satélites en los 717.29 eV y 728 eV respectivamente.



**Figura 5.14** Espectro de alta resolución XPS para la región del Fe2P de la muestra en el centímetro 12.

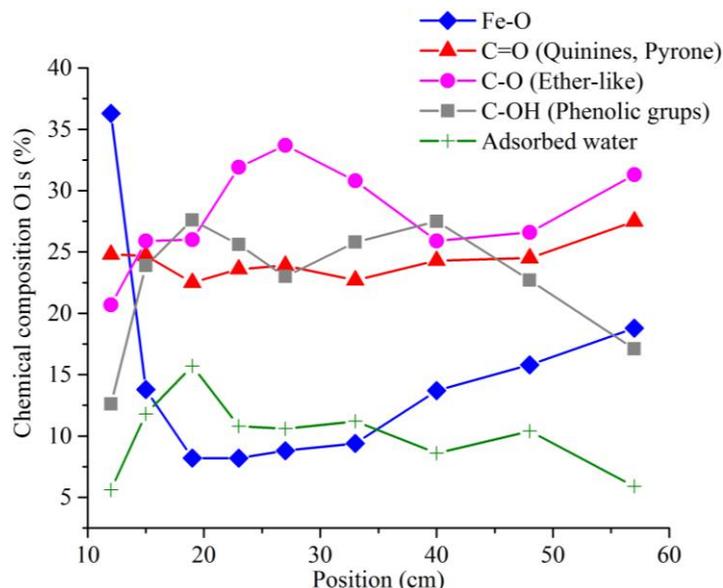
#### 5.6.4 Composición química del Oxígeno 1s

Sobre la superficie de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, se encuentran diferentes grupos funcionales oxigenados y nitrogenados. En este apartado se discuten los relacionados con las diferentes incorporaciones de oxígeno sobre la red gráfica de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.



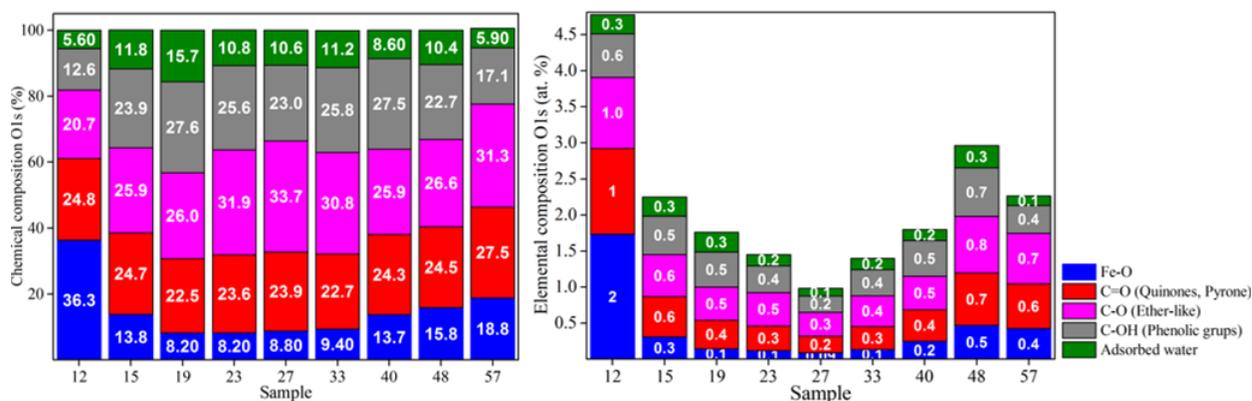
**Figura 5.15** Diferentes grupos funcionales sobre las paredes de los nanotubos pristine y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno [75].

En el espectro de especies químicas del oxígeno se encuentra el enlace Fe-O ~ 530.4 eV, después está el carbono enlazado doblemente al oxígeno (C=O) de manera aromática, es el caso de las quinonas o pironas en ~531.4 eV. El carbono enlazado de manera sencilla al oxígeno (C-O) en los grupos alifáticos, por ejemplo, los de tipo éter están aproximadamente en los ~532.4 eV. Después, está el enlace relacionado con los grupos fenólicos tal es el caso del carboxilo en ~ 533.4 eV y por último, el enlace relacionado con el agua absorbida en el medio ambiente en ~ 534.3 eV. En la **Figura 5.16** se presentan los porcentajes de las diferentes especies de oxígeno como función de la posición de las muestras dentro del reactor.



**Figura 5.16** Composición química (%) de las diferentes especies de grupos oxigenados que se encuentran sobre la superficie de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en función de la posición de las muestras dentro del reactor.

La composición química de enlace Fe-O ronda en  $\sim 15 - 35$  % con una variación del  $\sim 57$  % dependiendo de la posición de la muestra al interior del reactor. En las primeras posiciones de las muestras tiene valores mayores, pero cuando llega a la posición del cm 19 se da su valor mínimo y conforme se aleja dentro del reactor tiene un aumento paulatino, con menor valor que la primera posición de la muestra. La contribución de este enlace está directamente relacionada con la cantidad de nanopartículas de hierro adheridas en los nanotubos. En contraste, la tendencia de la composición química de enlace Fe-O en la contribución total con respecto a la composición elemental del oxígeno en el sistema (**Figura 5.17**), se observa que la proporción difiere hasta  $\sim 5.5$  veces más, a excepción de la muestra del centímetro 12, en la cual, la proporción difiere hasta  $\sim 22$  veces (**Figura 5.17**). El comportamiento que tiene este tipo de enlace evidencia cómo en las primeras posiciones dentro del reactor, la incorporación es alta; pero hacia las altas temperaturas del centímetro 27, tiene la menor cantidad de enlace Fe-O. Hacia el final del reactor después del centímetro 27, nuevamente se incrementa la proporción total de enlace de los óxidos de hierro, provocado fundamentalmente por las nanopartículas adheridas a las paredes de los nanotubos.



**Figura 5.17** Izquierda) porcentajes de las diferentes especies de enlace dentro de la composición química del O1s, derecha) porcentajes totales de las diferentes especies de enlace en la composición elemental del oxígeno.

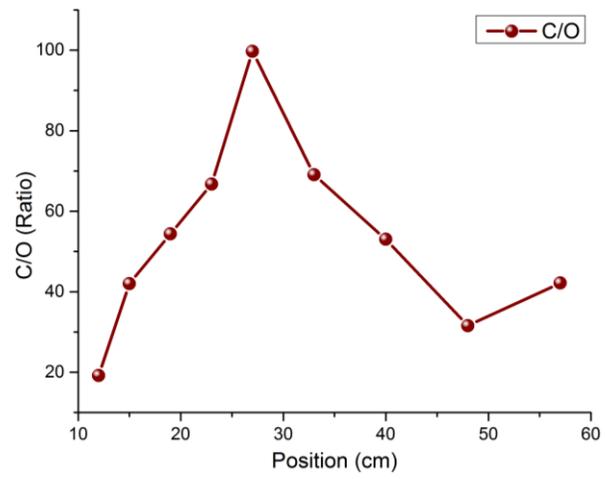
El enlace doble del carbono con el oxígeno ronda en composición química ronda en ~ 22 - 26 %. Esta especie tiene menor variación de incorporación dentro de la red gráfica a lo largo del reactor de hasta un ~ 15%, aunque en las últimas posiciones al interior del reactor tiene la mayor proporción de incorporación, lo cual, sucede porque hacia el final del reactor las estructuras tienen una menor grafitización que propicia este tipo de enlace sobre sus bordes. Cuando se compara la composición química con la composición elemental del oxígeno, se observan variaciones hasta ~ 5 veces más dependiendo de la posición de la muestra, la tendencia de incorporación similar al Fe-O y el valor mínimo en la posición de mayor temperatura del centímetro 27.

Después, el enlace sencillo del carbono con el oxígeno en composición química ronda en ~ 20 - 33 % ello representa una variación hasta un ~ 40 % dependiendo de la posición dentro del reactor. Se nota que la incorporación de este tipo de enlace aumenta hacia la posición del centímetro 27, allí tiene una proporción mayor de incorporación con respecto a las demás especies, esto significa que a temperaturas mayores dentro de la síntesis (950 °C), este tipo de enlace se favorece, significa también que sobre la red gráfica con una mayor proporción de enlace  $sp^3$  C-C, la incorporación de oxígeno adopta una hibridación  $sp^3$  de éter, después, conforme avanza en la posición hacia el cm 40 dentro del reactor, decrece la proporción de incorporación, y al continuar hacia las posiciones posteriores al cm 40 al final del reactor, nuevamente aumenta la proporción de enlace tipo éter, lo cual supone que se

encuentra sobre los bordes de los nanotubos que tienen menos grafitización. Nótese que después del centímetro 40 tiene similar comportamiento la incorporación de C=O y C-O, tal comportamiento indica que las morfologías de los nanotubos hacia las últimas posiciones, tienen una mayor proporción de incorporación de estas especies sobre la superficie. Lo anterior concuerda con las micrografías hacia el final del reactor. Cuando se compara la composición química con la composición elemental del oxígeno, se observan variaciones de hasta ~ 3 veces más dependiendo de la posición de la muestra con tendencia de incorporación similar al Fe-O, además, se observa un valor mínimo en la posición de mayor temperatura del centímetro 27.

Por otro lado, el porcentaje de composición química de los grupos fenólicos (C-OH) ronda en ~ 12-27 %, es decir, tiene variación del 55% dependiendo de la posición de las muestras dentro del reactor; además, a partir de la posición del centímetro 15 se da un comportamiento opuesto en comparación con la incorporación de enlace tipo éter. Cuando se compara la composición química de los grupos fenólicos con la composición elemental del oxígeno se observan variaciones hasta ~ 3 veces más dependiendo de la posición de la muestra con tendencia de incorporación similar al enlace Fe-O, con un valor mínimo en la posición de mayor temperatura del centímetro 27. Para terminar, se puede decir que todas las muestras presentan enlace relacionado con la absorción de agua del medio ambiente con valores similares cuando se compara la composición química con la contribución de composición elemental del oxígeno.

En la variación de las especies químicas del oxígeno, cuando se compara la composición química con la composición elemental del oxígeno, se observa que las tendencias de todas las especies tienen variaciones similares dependiendo de la posición dentro del reactor, lo cual, evidencia que el perfil de temperatura-posición-morfología son los causales en la variación de incorporación de los diferentes grupos funcionales. Tomando en cuenta la variación de los diferentes tipos de contribución de los enlaces del oxígeno en la red gráfica, se presenta la relación del oxígeno con la proporción de carbono en el enlace elemental de las muestras a lo largo del reactor (**Figura 5.18**).



**Figura 5.18** Relación de composición elemental C/O de las diferentes muestras a lo largo del reactor.

## 5.7 Conclusiones

1. Los porcentajes del C1s tienen la mayor contribución en la proporción de los elementos en los CNx entre el 92 – 96 % atómico, en contraste, por debajo del 5% atómico, se reparte entre el nitrógeno, oxígeno y hierro. Estos elementos tienen cambios significativos en el porcentaje de incorporación a lo largo del reactor (**Figura 5.6**). La incorporación de nitrógeno a los CNx ronda entre el ~ 1-2 %.
2. El cociente de la composición elemental C/(O+C+N+Fe) es similar al C1s, por lo tanto, la principal contribución a los CNx se debe al carbono con hibridación  $sp^2/sp^3$  con variaciones de hasta un ~ 6 % dependiendo de la posición dentro del reactor (**Figura 5.7**).
3. La proporción del carbono en composición elemental es mayor al 90 % en todas las muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y cuando se compara con la proporción de la composición química en los diferentes tipos de enlace del C1s (**Figura 5.9**) con proporciones diferentes  $sp^2/sp^3$ , ésto significa en el caso de la muestra 27, que la proporción de  $sp^3$  constituye un tercio de contribución total, tal deducción concuerda con los análisis Raman en el efecto de dispersión de las bandas D y G (**Figura 4.24, Figura 4.27**).
4. La composición química del nitrógeno tipo piridínico ronda en ~ 20 – 35 %, por tanto, tiene una variación de ~ 40 %, esta variación depende de la posición donde se encuentre la muestra. En el nitrógeno piridínico, la contribución total con respecto a la composición elemental del nitrógeno difiere hasta ~ 3 veces dependiendo de la posición, tiene un comportamiento similar al perfil de temperatura del horno; y además de la posición, las temperaturas por encima de los 850 °C causan su disminución (**Figura 5.10**).
5. La composición química del nitrógeno tipo pirrólico ronda en ~ 11 – 44 %, por tanto, tiene una variación de ~ 75 % dependiendo de la posición donde se encuentre la muestra. En el nitrógeno pirrólico, la contribución total con respecto a la composición elemental del nitrógeno difiere hasta ~ 5 veces dependiendo de la posición, ello significa que la proporción de incorporación de este tipo de

dopaje, depende directamente de la posición dentro del reactor, pues tiene la misma tendencia en composición elemental y composición química.

6. La composición química del nitrógeno tipo sustitucional ronda en ~ 14 – 35 % con una variación del ~ 60 % dependiendo de la posición donde se localiza la muestra. Éste tipo de enlace, en la contribución total respecto a la composición elemental del nitrógeno difiere hasta ~ 3 veces más la incorporación del dopaje sustitucional, además, en las primeras posiciones al interior del reactor está la mayor proporción de incorporación en las últimas muestras del reactor.
7. La composición química del enlace oxígeno – hierro (Fe-O) ronda en ~ 15 – 35 % con una variación de ~ 57 % dependiendo de la posición donde se encuentre la muestra, éste tipo de enlace en la contribución total con respecto a la composición elemental del oxígeno, difiere hasta ~ 5.5 veces más la contribución. Está directamente relacionado con la cantidad de nanopartículas de hierro que están en los nanotubos. El comportamiento de este tipo de enlace muestra cómo dentro de las primeras posiciones del reactor la incorporación es alta, pero hacia las temperaturas altas (centímetro 27) tiene la menor cantidad de incorporación de Fe-O y hacia el final del reactor, después del centímetro 27 nuevamente se incrementa (**Figura 5.17**).
8. El enlace doble del carbono con el oxígeno en composición química ronda en ~ 22 - 26 %, esta especie tiene la menor variación de incorporación dentro de la red gráfica a lo largo del reactor de ~ 15%, pero hacia las últimas posiciones al interior del reactor tiene la mayor proporción de incorporación; la razón es porque hacia el final del reactor, las estructuras tienen una menor grafitización y una mayor cantidad de defectos lo que propiciándose este tipo de enlace sobre sus bordes. Cuando se compara la composición química con la composición elemental del oxígeno, se observan variaciones hasta ~ 5 veces más dependiendo de la posición de la muestra y tendencia de incorporación similar al Fe-O y un valor mínimo en la posición de mayor temperatura del centímetro 27.
9. El enlace sencillo del carbono con el oxígeno en composición química ronda en ~ 20 - 33 %, esta especie tiene la menor variación de incorporación dentro de la red gráfica a lo largo del reactor, un ~ 40 %. La incorporación de este tipo

de enlace se favorece cuando aumenta hacia temperaturas mayores (950 °C), esto significa que sobre la red grafitica con una mayor proporción de enlace  $sp^3$  C-C, la incorporación de este tipo de oxígeno adopta hibridación  $sp^3$  de tipo éter. Cuando se compara la composición química con la composición elemental del oxígeno se observan variaciones hasta ~ 3 veces más dependiendo de la posición de la muestra.

10. El porcentaje de composición química de los grupos fenólicos (C-OH) ronda en ~ 12-27 %, es decir, tienen una variación del 55% dependiendo de la posición de las muestras dentro del reactor. A partir de la posición del centímetro 15 tienen un comportamiento opuesto comparado con la incorporación de enlace tipo éter. Cuando se compara la composición química con la composición elemental del oxígeno, se observan variaciones hasta ~ 3 veces más dependiendo de la posición de la muestra con tendencia de incorporación similar al enlace de Fe-O y un valor mínimo en la posición de mayor temperatura del centímetro 27.
11. Todas las muestras de N-MWCNTs presentan pico en el espectro de composición química por causa de la absorción de agua proveniente del medio ambiente, con valores similares de composición química a lo largo del reactor y cuando se compara la composición química con la contribución de la composición elemental del oxígeno.
12. La variación de las especies químicas del oxígeno cuando se compara la composición química con la composición elemental del oxígeno, se observa que las tendencias de todas las especies tienen variaciones similares dependiendo de la posición dentro del reactor, esto evidencia que el perfil de la temperatura-posición-morfología son los causantes de la variación de incorporación en los diferentes grupos funcionales en las diferentes muestras al interior del reactor.

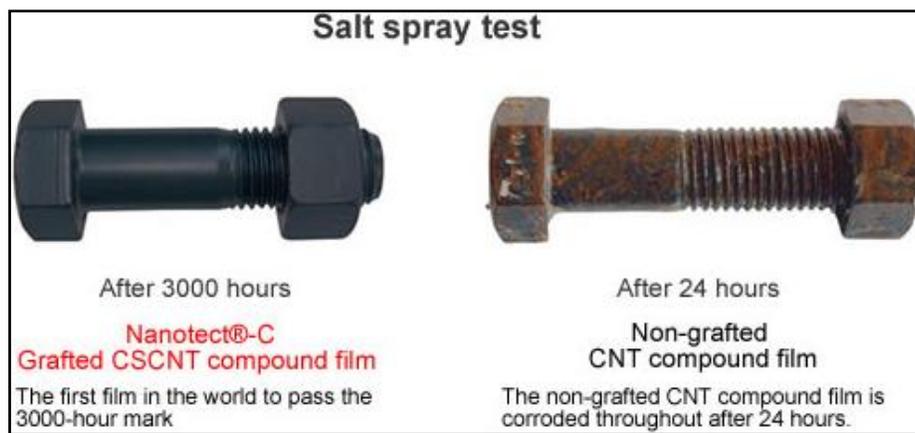
# CAPITULO 6: Análisis termogravimétrico de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

## 6.1 Introducción

En este capítulo se discuten los resultados de las caracterizaciones del análisis termogravimétrico (TG) y diferencial (DTG) de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno colectados en diferentes posiciones a lo largo del reactor. Se analizan los parámetros de grafitización/oxidación de los nanotubos y su variación en el cambio de temperatura de oxidación en función de la posición dentro del reactor. Por otro lado, mediante la caracterización espectroscópica FTIR de las muestras se hace el análisis de los distintos grupos orgánicos contenidos sobre las paredes gráficas de los CNx; por último, se concatenan los resultados con el análisis termogravimétrico en función de los resultados morfológicos obtenidos previamente, además, se trata sobre la influencia de grupos funcionales en los termogramas de las muestras.

## 6.2 Análisis termogravimétrico TGA para CNTs

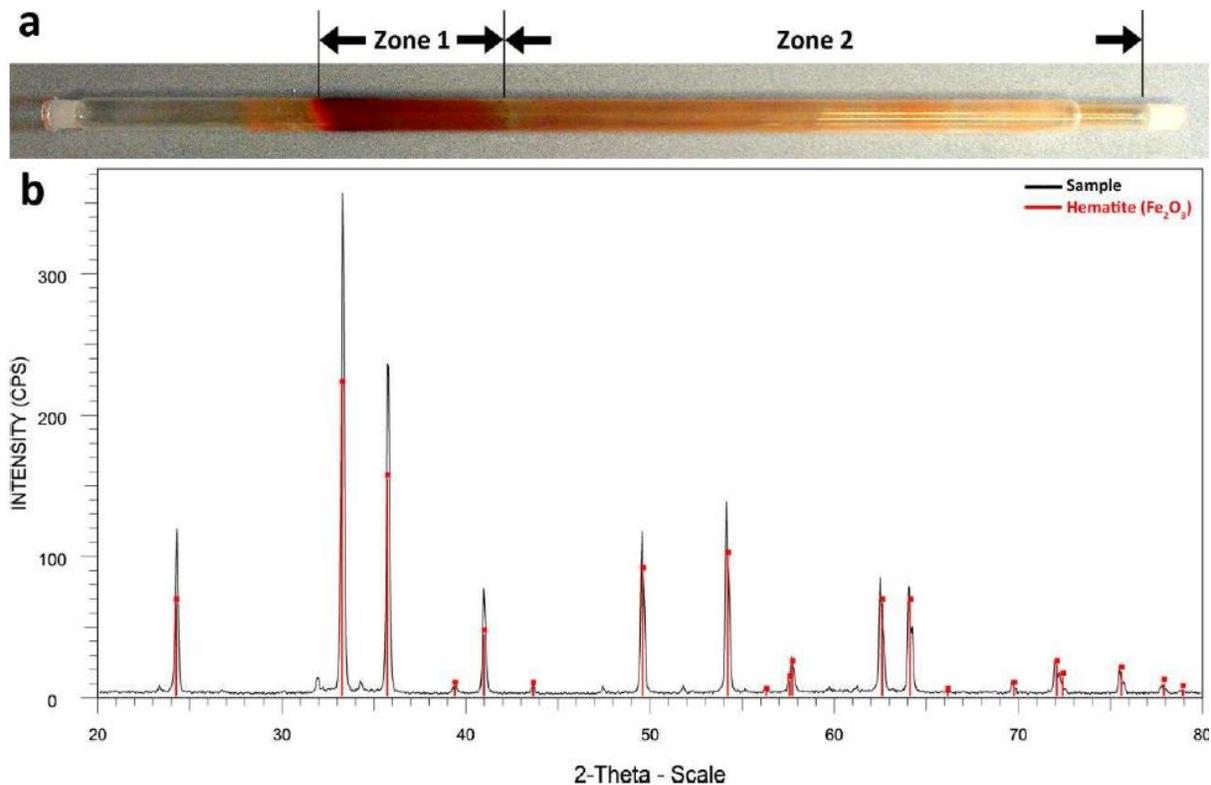
Una aplicación vigente en el mercado de compósitos a base de nanotubos de carbono, es su alta resistencia a la oxidación en condiciones ambientales hostiles como altas temperaturas y salinidad, inclusive cuando se encuentran en ambientes ácidos o con cloración [76].



**Figura 6.1** Recubrimiento de capas de compuesto Grafted CSCNTs a base de CNTs para la prevención de oxidación/corrosión de materiales metálicos (prueba de 3000 horas) [76].

El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza comúnmente para determinar características de los materiales que presentan pérdida o ganancia de masa causada por la descomposición, oxidación o pérdida de sustancias volátiles (como la humedad) en temperatura dinámica. En la literatura científica se encuentra que la pérdida de peso en CNTs ronda los 400 - 600°. En el caso de los CNx cristalinos (tanto las tapas como las paredes) pasan a dióxido de carbono CO<sub>2</sub>. Éste análisis se basa en la combustión del carbono amorfo tiene lugar a temperaturas inferiores a la de los carbonos grafitizados cuando se aplica un calentamiento controlado, así las muestras con un mayor contenido de carbono amorfo producirán un pico de combustión en la curva de TGA más pronunciado a temperaturas inferiores, de manera análoga, se espera que la combustión de los nanotubos de carbono a temperaturas cada vez más elevadas cuanto mejor sea el grado de grafitización de la estructura, es decir, los resultados obtenidos por TGA pueden utilizarse para evaluar cualitativamente el contenido de carbono amorfo en los nanotubos de carbono y su grado de grafitización estructural. Después mediante los análisis DTG se obtiene las temperaturas de oxidación en los CNx.

Posterior a la oxidación del material gráfitico correspondiente a los nanotubos de carbono, se encontrarán residuos provenientes de las nanopartículas que estaban adheridas de diferentes maneras las cuales estaban cubiertas por varias capas gráficas y poco a poco se encontrarán expuestas al oxígeno para posteriormente formar óxidos de hierro al quedar expuestas al oxígeno. Seyyed et al. [77] presentó un estudio sobre nanotubos de carbono sin dopar usando ferroceno como catalizador (igual que en esta tesis); Lo interesante fue que posterior a la síntesis “*as-grown*” permitió el paso del oxígeno dentro del sustrato de cuarzo a temperaturas de 900 °C haciendo que se formaran los óxidos de hierro provenientes de las nanopartículas metálicas dentro del tubo, después, por difracción de Rayos X concluyó que los óxidos formados por las partículas metálicas Fe/Fe<sub>3</sub>C adheridas a los nanotubos son óxido de hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con fase hematita (**Figura 6.2**), nótese que el resto de los nanotubos de carbono se oxidó en dióxido de carbono pues las temperaturas típicas de oxidación de éstos rondan ~ 700 °C.



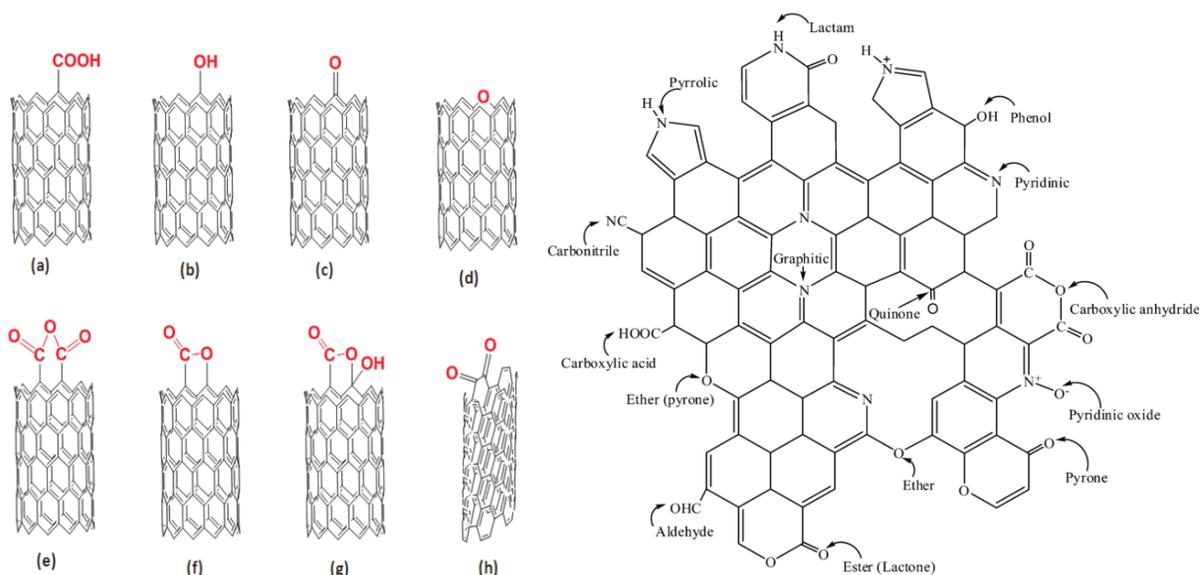
**Figura 6.2** a) Residuos de óxidos de hierro después de la oxidación de nanotubos de carbono CNTs *as-grown* dentro del tubo de cuarzo a 900 °C (zona 1: parte más oscura, zona 2: parte más clara); b) Patrón de Rayos X en los residuos de nanotubos de carbono el cual corresponde a hematita Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub> con un contenido de 70.8 wt. % de hierro y un 29.2 wt. % de oxígeno [77].

### 6.3 Funcionalización de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Es común encontrar trabajos científicos que buscan la actividad química sobre matrices gráficas, por ejemplo, la de los nanotubos de carbono para mejorar la actividad química, generalmente se modifican con heteroátomos en sus paredes, en particular sobresalen los átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo, sulfuro y boro. Para el caso del carbono se ha visto que las distintas funcionalidades del nitrógeno (piridínico, pirrólico, sustitucional) tienen diferentes propiedades catalíticas y químicas para los CN<sub>x</sub>. En el caso de la síntesis de nanotubos de carbono sin la incorporación de heteroátomos también llamados *pristine* sus propiedades catalíticas o químicas son escasas, aunque siguen conservando sus demás propiedades, por eso los investigadores buscan la funcionalización. Los grupos funcionales pueden ser añadidos en la superficie de los CNT e inclusive en los n-doped CNT o b-doped CNT;

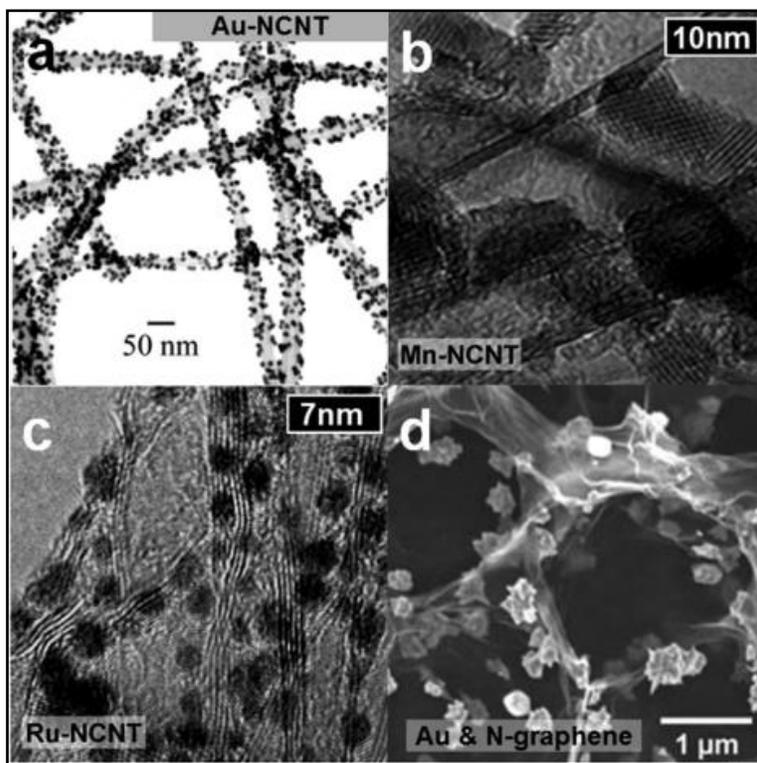
tanto en el caso de los nanotubos pristine o n, b doped es más común encontrar investigaciones relacionadas con tratamientos post-síntesis (*ex - situ*) y tratamientos de compuestos orgánicos que permiten la incorporación de varios grupos funcionales [78]. Por otra parte, los CNT pristine tienen baja dispersabilidad en medios acuosos y la adición de grupos funcionales permite su dispersabilidad.

Los grupos funcionales oxigenados como: los carboxilos, carbonilos, lactonas y quinonas (**Figura 6.3**) permiten la actividad química en de los CNT. Comparado con los nanotubos pristine, los n-doped CNTS han mostrado mejores resultados en el anclaje de nanopartículas metálicas (Au, Pt, Ru, Ag y Mn) [79] (**Figura 6.4**) con buena dispersión en medios acuosos, mejor estabilidad, actividad catalítica y selectividad. Como resultado de las funcionalizaciones de oxígeno los CNx prometen ser materiales inteligentes para aplicaciones catalíticas.



**Figura 6.3** Posibles grupos funcionales en las puntas de los nanotubos de carbono b) grupos hidroxilos en los bordes de las paredes gráficas con un posible carácter fenólico, d) tipo éter cuando se sustituye un oxígeno por un carbono en el borde, a) grupos carboxilos pueden resultar en grupos anhidridos carboxílicos e). Los grupos carbonilos pueden condensarse en grupos lactona f) desde los grupos lactol g). Existen los grupos carbonilos c) o en arreglos como la estructura de quinones h). Los grupos (a, b, e, f y g) presentan ligero carácter ácido [80]. Representación gráfica de los posibles grupos funcionales nitrogenados y oxigenados presentes en la red gráfica de CNx [78].

Los CNT dopados con nitrógeno son significativamente más reactivos que sus homólogos no dopados. Prueba de esto es que la temperatura donde empieza la oxidación de los CNx  $\sim 370$  °C, en comparación con los CNT pristine con temperatura de comienzo de oxidación  $\sim 450$  °C; al final la destrucción del tubo oxidativo ocurre alrededor de  $\sim 540$  °C para tubos dopados y no dopados e incluso se sabe que los nanotubos de una sola pared dopados con nitrógeno (N-SWNT) se dañan más fácilmente bajo el haz de electrones en los análisis de TEM y TEM que los nanotubos de carbono puros de pared simple. Por otro lado, es bien conocido que los CNx tienen mejor dispersabilidad en varios solventes en comparación con los pristine. Ha habido varios estudios de los grupos funcionales que se pueden añadir a N-CNTs Después del tratamiento ácido con  $H_2SO_4-HNO_3$ , creando grupos -OOH superficiales debido a que son de interés la activación de los sitios nitrogenados permitiendo por ejemplo la fijación de proteína a las paredes del tubo o por atracción electrostática, de manera similar con un revestimiento superficial de algún polielectrolito catiónico. Como en el caso de partículas de oro de la **Figura 6.4(a)** [81].



**Figura 6.4** Partículas metálicas adheridas sobre la superficie de N-CNT y N-grafeno [79].

## 6.4 Experimental

Se realizaron las caracterizaciones termogravimétricas en el aparato Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000. Cada muestra de CN<sub>x</sub> fue a oxidación con un gas de oxígeno 98 wt. % de pureza a un flujo de 20.0 ml/min y velocidad de temperatura de calentamiento constante desde los 20 °C hasta 950 °C a 10 °C/min sin rampas de temperatura.

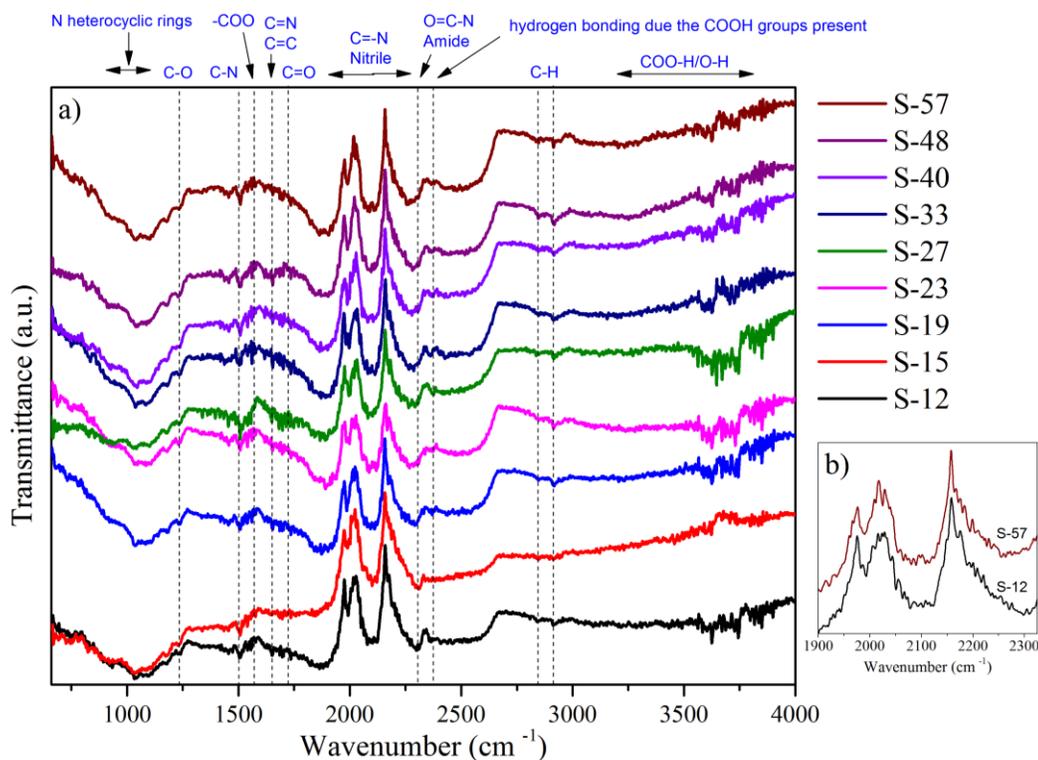
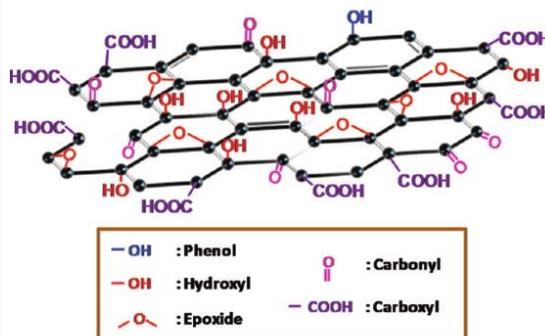
Las caracterizaciones respectivas a la técnica de espectroscopía infrarroja IR empleando el módulo ATR-IR se realizaron con el equipo FT-IR NICOLET NEXUS 670-870 en el rango de longitud de onda para los 800 – 4000 cm<sup>-1</sup>. El equipo pertenece al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) dentro de las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Ciencia y Tecnología (IPICYT).

### 6.1 Análisis de resultados mediante espectroscopía infrarroja ATR-IR

Las muestras caracterizadas por esta técnica no recibieron tratamiento funcional exitu para la incorporación de grupos oxigenados sobre la red gráfica, sin embargo, no se descarta su incorporación. La **Figura 6.5a** muestra el espectro infrarrojo ATR-IR (660 cm<sup>-1</sup> 4000 cm<sup>-1</sup>) para las muestras S-12, S-15, S-19, S-23, S-27, S-33, S-40, S-48 y S-57. En general, no se aprecian cambios significativos cuando se comparan los diversos grupos funcionales oxigenados que contienen los nanotubos dopados con nitrógeno a lo largo del reactor, se identifica la presencia de grupos de anillos heterocíclicos de nitrógeno entre ~ 900 cm<sup>-1</sup> - 1100 cm<sup>-1</sup>, C-O ~ 1220 cm<sup>-1</sup>, C-N ~ 1500 cm<sup>-1</sup>, -COO ~ 1578 cm<sup>-1</sup>, C=C/C=N ~ 1639 cm<sup>-1</sup>, C=O ~ 1713 cm<sup>-1</sup>, C≡N entre los 2000 cm<sup>-1</sup> - 2350 cm<sup>-1</sup>, O=C-N ~ 2400 cm<sup>-1</sup>, COOH ~ 2430 cm<sup>-1</sup>, C-H ~ 2920 cm<sup>-1</sup>, 2841 cm<sup>-1</sup> y COO-H/O-H ~ 3200 cm<sup>-1</sup> - 3800 cm<sup>-1</sup> (**Tabla 3**). Sin embargo, en ciertos grupos se distingue fácilmente la disminución de la intensidad de banda en la transmitancia, inclusive, el corrimiento en la longitud de onda conforme la posición de la muestra se encuentre más alejada en comparación con las que se ubican al principio; por ejemplo, dentro del rango del nitrilo la intensidad de la banda ~ 2017 cm<sup>-1</sup> decrece (**Figura 6.5b**); o el caso de la banda ~2250 cm<sup>-1</sup> que tiene un corrimiento hacia longitudes de onda menores hasta llegar a la amida ~2400 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 3** Asignación de longitud de onda para grupos funcionales de los materiales de nanotubos de carbono funcionalizados con etanol y para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Material	Absorption wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Functional group
E-CNTs	3429	O-H stretching
	2921, 2841	C-H stretching
	1713	C=O stretching
	1578	-COO asymmetrical stretching
	1382	C-H in-plane bending
	1219	C-O stretching
N-CNTs(P)	3478	O-H stretching
N-CNTs(P)	2000-2400	C≡N stretching
N-CNTs(B)	1639	C=N stretching
N-CNTs(B)	900-1100	N heterocyclic ring modes



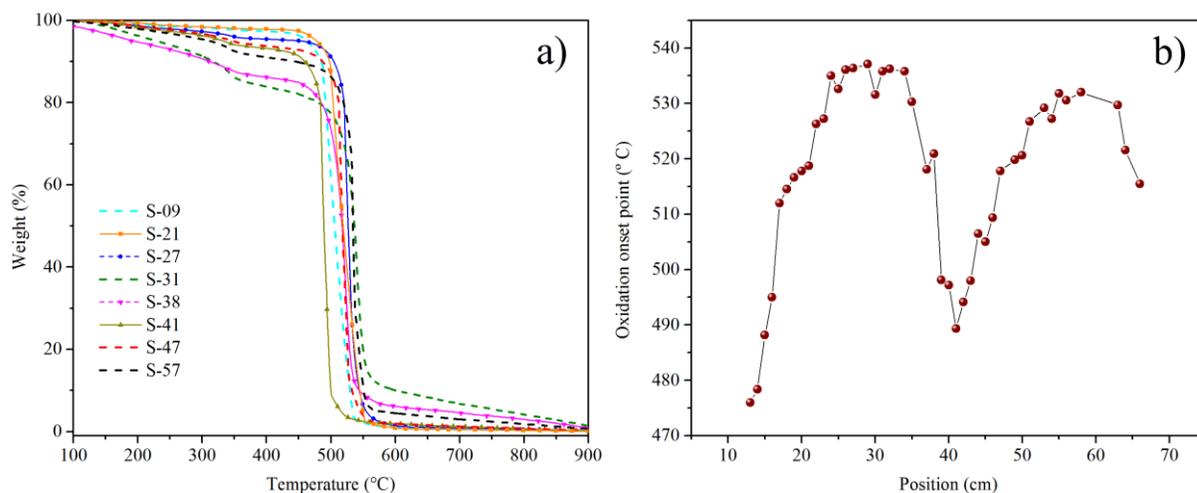
**Figura 6.5** a) Espectros ATR-FTIR de muestras de CNx (S-09, S-21, S-27, S-31, S-38, S-41, S-47, S-57), b) inset comparación de muestras S-12, S-57 entre los 1900 cm<sup>-1</sup> – 2300 cm<sup>-1</sup>.

El espectro IR de las muestras de nanotubos es una clara evidencia de que los nanotubos dopados con nitrógeno son buenos candidatos para la actividad catalítica;

además, puede ser dispersables en medios acuosos, en especial los situados en posiciones más alejadas dentro del reactor, pues muestran bandas con mayor transmitancia en el rango  $C\equiv N$ , el cual, coincide con las micrografías SEM de las muestras en posiciones más alejadas (**Suplementaria 3**) esto es por porque debido la incorporación de nitrógeno tipo pirrólico promueve los defectos sobre la red y hace que los defectos gráfiticos queden expuestos a las funcionalidades deseadas, pues se encontraron con la funcionalización del nitrógeno donde sobresalen los asociados a anillos heterocíclicos del nitrógeno ( $900\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), nitrilo ( $2000\text{ cm}^{-1}$  -  $2350\text{ cm}^{-1}$ ) y amida ( $2400\text{ cm}^{-1}$ ). Estudios preliminares en colaboración con la Dra. Claudia Cristina Quintero González, indican que existe la incorporación de nanopartículas de plata sobre la superficie de los CNx, preferentemente donde se encuentran los sitios piridínicos.

## 6.2 Análisis de resultados curvas TG y DTG para CNx

Se realizó el análisis termogravimétrico a todas las muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo de reactor (**Suplementaria 2**). En la **Figura 6.6** se presentan algunas curvas representativas del análisis termogravimétrico de las muestras S-09, S-21, S-27, S-31, S-38, S-41, S-47, S-57, además, se muestran los puntos de oxidación obtenidos de las curvas DTG a lo largo del reactor.



**Figura 6.6** a) Curva TG de CNx (S-09, S-21, S-27, S-31, S-38, S-41, S-47 y S-57); b) puntos de oxidación de los nanotubos de carbono VS posición de la muestra a lo largo del reactor (todas las muestras).

Las curvas TG y DTG (**Figura 6.6 a, b**) de las muestras de CNx indican, por una parte, que el nivel de grafitización es diferente dependiendo de la posición a lo largo del reactor; por otra, el punto de oxidación de los nanotubos es inhomogénea, lo cual, coincide con los análisis de espectroscopía Raman y XPS. Por ejemplo, en la posición de la muestra del centímetro 27 (S-27) hay una mayor proporción de enlace  $sp^3$  reflejado en un punto de oxidación debido a que cuesta más energía oxidar los CNx con grafitización  $sp^2/sp^3$  (grafitización  $sp^3$  ~25%). Otro ejemplo para explicar los diferentes puntos de oxidación, es la muestra S-15 con gran proporción de nitrógeno tipo piridínico el cual fácilmente se oxida y por sí mismo crea defectos en una red gráfica por lo que su punto de oxidación es inferior en comparado con las demás muestras, inclusive, nótese que en la junta de los dos hornos existe una temperatura de oxidación inferior.

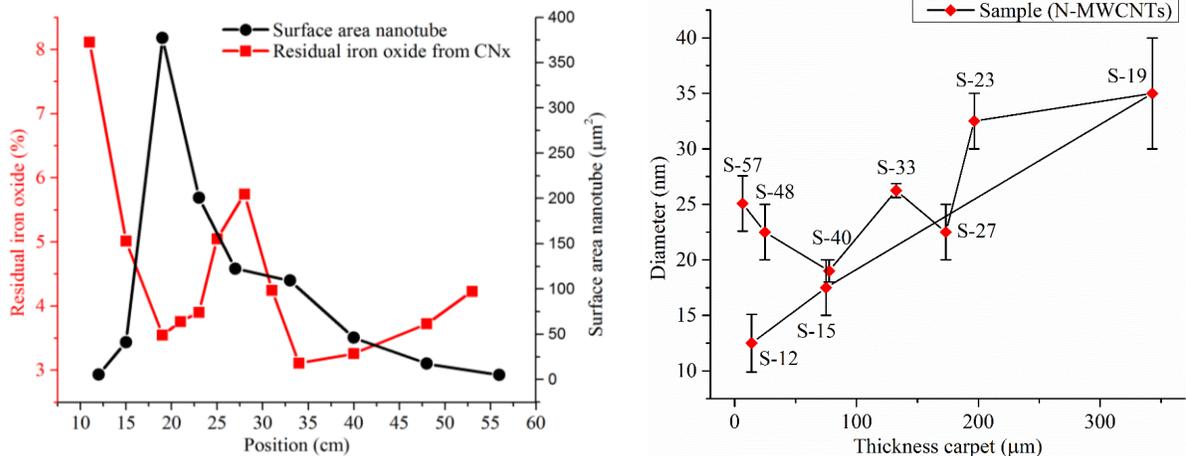
Otro punto a distinguir son las diferencias en la trayectoria de oxidación a lo largo del análisis TG. Por ejemplo, para el caso de la muestra S-21 en comparación con la S-31 a pesar de que ambas muestras son CNx y fueron sintetizadas en el mismo experimento en condiciones idénticas, excepto la posición dentro del reactor. Lo anterior es prueba que sobre la superficie de nanotubos de carbono se encuentran diferentes defectos gráficos, tipos de dopaje y relación de grafitización  $sp^2/sp^3$ . Sólo resta evidenciar, que, según la posición de las diferentes muestras dentro del reactor, algunos grupos superficiales como lo son los carbonilos, carboxilos, hidroxilos, epoxy, entre otros; tienen preferencia para adherirse a la superficie de los CNx. Los grupos funcionales sobre la superficie de los nanotubos tienen su rango característico de pérdida de peso a temperaturas mayores a 100 °C, pero menores a 400°C. Nótese que inclusive por debajo de los 400 °C las diferentes muestras de CNx tienen diferente trayectoria de oxidación.

#### 6.2.1 **Análisis de residuos de óxido de hierro post caracterización de CNx.**

En la síntesis de nanotubos, el rol desempeñado por la partícula catalítica (metal de transición) es muy importante en el crecimiento de los nanotubos, el control del diámetro y propiedades magnéticas. En el caso del Fe, ha mostrado tener las mejores propiedades catalíticas por su gran afinidad con el carbono forma compuestos como

los carburos de hierro  $Fe_7C_3$ ,  $Fe_3C$  y  $Fe_5C_2$ . Por otra parte, es evidente que el hierro  $\alpha$ -Fe siempre se le puede encontrar en estado oxidado en cualquier compuesto que contenga oxígeno y en las nanopartículas no es la excepción, pues se han observado nanopartículas de hematita ( $Fe_2O_3$ ) [82] y magnetita ( $Fe_3O_4$ ) [83]. En nuestro caso, dentro del reactor de síntesis de CNx vía CVD se han identificado que las nanopartículas encapsuladas sobre las paredes gráficas tienen fase preferencialmente de carburo de hierro y en menor medida de hierro alfa (ver capítulo de **Antecedentes**).

A causa que se extraviaron los residuos de los análisis TGA (**Figura 6.6**). Se caracterizaron nuevas muestras de la misma síntesis, de las cuales, se deriva la tendencia a lo largo del reactor (muestras S-11, S-15, S-19, S-21, S-23, S-25, S-28, S-31, S-34, S-40, S-48, S-53); La **Figura 6.7** ilustra el porcentaje de contenido residual de las muestras de CNx. Se divide en regiones para la mejor comprensión del contenido de residuos de óxido de hierro a lo largo del reactor. La primera región se sitúa en los centímetros 0 – 19, en ella conforme avanza la posición aproximadamente hasta la mitad del primer horno del reactor, la temperatura se incrementa abruptamente desde temperatura ambiente hasta  $\sim 850$  °C esto permite la deposición de los nanotubos de carbono (a partir del centímetro 10 con temperatura de  $\sim 700$  °C) y la adhesión de las nanopartículas de hierro Fe/ $Fe_3C$  sobre sus paredes. Casi al principio del reactor se sintetizan nanotubos de carbono con diámetro y largo a una tasa de deposición baja, pero conforme la posición avanza hacia el interior del horno, la temperatura aumenta cada vez más, por tanto, la deposición de los CNx tiene mayor diámetro y largo hasta alcanzar el máximo en la tasa de crecimiento en los dos parámetros en la posición del centímetro 19.



**Figura 6.7** izquierda: contenido residual de óxidos de hierro (wt. %) en función de la posición dentro del reactor para las muestras S-11, S-15, S-19, S-21, S-23, S-25, S-27, S-31, S-33, S-40, S-48 y S-53. Área superficial de los nanotubos de carbono calculados a partir de su diámetro y largo como función de la posición a lo largo del reactor. Derecha: diámetro de los nanotubos de carbono en función del largo para diferentes muestras a lo largo del reactor.

Tomando los datos analizados sobre la morfología de los nanotubos de carbono, se calcula el área superficial de los nanotubos a partir del diámetro y largo de cada muestra dentro del reactor. En la primera región dentro de los centímetros 0 – 19 los residuos tienen mayor porcentaje de residuos de óxido de hierro porque el área del nanotubo es pequeña lo que resulta en un porcentaje de hierro mayor para los CNx.

Posteriormente, la cantidad de los residuos de óxido de hierro se atenúa hasta llegar a la posición del centímetro 19, debido a que el área superficial de los nanotubos de carbono es máxima y la proporción de hierro sobre su superficie es desproporcionalmente menor al material gráfico, por tanto, los CNx del centímetro 19 tiene mayor cantidad de carbono por unidad de masa de CNx, ésto resulta en una baja proporción de óxido de hierro en los residuos. Si se compara con otros centímetros, esto a su vez, no significa que haya inferior cantidad de hierro por zona dentro del sustrato, es decir, la cantidad de hierro por centímetro dentro del reactor es la mayor en el centímetro 19 debido a la mayor densidad con mayor superficie de CNx crecidos en esa posición (**Figura 6.8 c**).

Lo anterior toma en cuenta que el diámetro y largo de las muestras de CNx son independientes a la deposición de nanopartículas de hierro sobre las paredes de los CNx, pero si, dependiente del tipo de dopaje encontrado sobre la superficie de los nanotubos de carbono.

Posteriormente se encuentra la segunda región en los centímetros 20 – 27, en ella, los contenidos de residuos de óxido de hierro tienen un aumento conforme se adentra en el reactor hasta el centímetro 27 donde la temperatura ronda ~ 950 °C, ésto es porque la superficie del nanotubo decrece en esta región. Después se encuentra la tercera región en los centímetros 28 – 33, en ésta, el porcentaje de residuos disminuye nuevamente porque el área superior del nanotubo se mantiene aproximadamente estable, ello indica, que la cantidad de hierro es menor en relación a la deposición de carbono. Por último, está la región dentro de los centímetros 34 – 54 donde el porcentaje de residuos de óxido de hierro tiene un incremento, y a la vez, se ve un ligero aumento del diámetro, aunque al final del reactor el largo de los nanotubos decrece rápidamente.

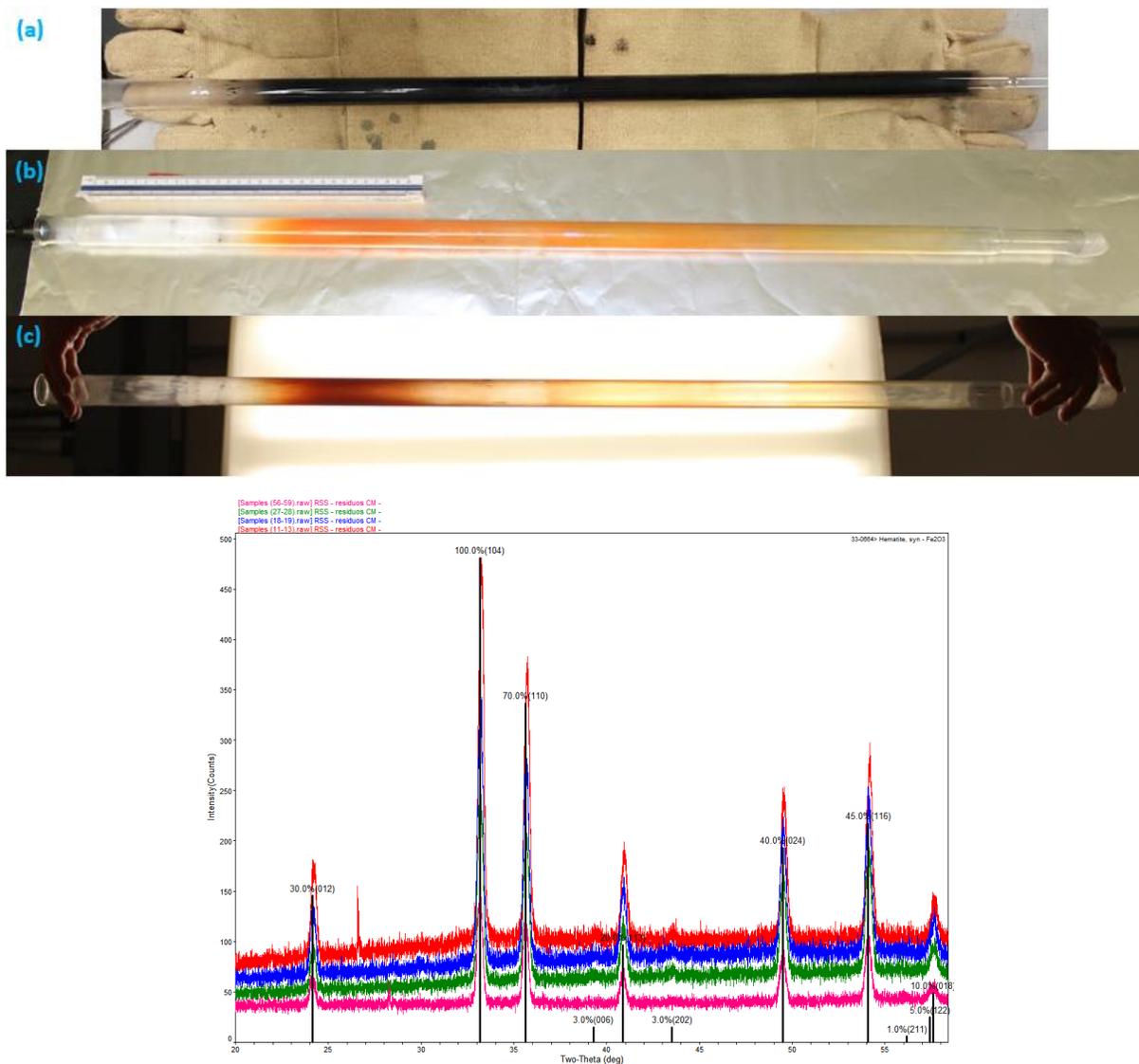
Lo anterior puede ser prueba de que la tasa de arrastre de las nanopartículas es muy similar a lo largo del reactor, ya que la solución catalítica de ferroceno en forma de nube tiene un flujo de arrastre constante durante toda la síntesis; al mismo tiempo pudiera ser indicativo de que aquellos cambios tanto en la morfología como en el dopaje sean causantes directos de la proporción variable de carbono/hierro dentro del reactor. Por último, sobresale la similitud de la forma curva del área superficial en comparación con la cantidad de material (mg) depositado sobre el tubo de cuarzo dentro del reactor (**Figura 3.3b**).

Como estudio complementario sobre los residuos provenientes de las nanopartículas de hierro adheridas sobre, dentro y en las paredes de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (**Figura 6.8 a**) se realiza su oxidación dentro del sustrato de cuarzo tubular en un tratamiento térmico de post-síntesis con condiciones ambientales a 600 °C permitiendo la interacción con el oxígeno ambiental (**Figura 6.8 b**), de manera similar a lo que sucedía en las caracterizaciones TGA los nanotubos de carbono se

descompondrán en  $\text{CO}_2$  y partículas de hierro quedarán en forma de óxido de hierro dentro del sustrato. Uno de los aspectos relevantes de la oxidación de los CNx dentro del sustrato de cuarzo tal como se sintetizaron vía CVD, es observar la similitud que tiene la distribución de residuos dentro del sustrato (**Figura 6.8 c**) cuando se compara con los residuos obtenidos de la síntesis de CNT sin dopar [77] vía CVD (**Figura 6.2**), esto refuerza la conjetura sobre que la dispersión de las partículas se encuentran homogéneamente distribuidas a lo largo de la síntesis y que la posición de crecimiento de las muestras tiene un comportamiento inhomogéneo dependiendo de la posición dentro del reactor lo cual se vuelve un factor importante a considerar en la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno con características particulares

Posterior al análisis termogravimétrico se analizaron los residuos de óxido de hierro por difracción de rayos X y debido a la pequeña cantidad de residuos se juntaron los residuos de cada dos o tres muestras contiguas para cada espectro (S-11 - S-13, S-18 - S-19, S-27 – S-28, S-56 – S-59).

Los patrones de difracción de los óxidos de hierro de las muestras provenientes de los CNx a lo largo del reactor presentan en común la fase de hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lo cual, es razonable porque al oxidarse las partículas metálicas de Fe/ $\text{Fe}_3\text{C}$  a temperaturas similares al final del análisis termogravimétrico ( $\sim 950$  °C) adoptan un cambio de fase cristalino en coincidir todos en la fase hematita. Cabe destacar que debido a que estos resultados presentan fase en común nos permitirán hacer estimaciones de la cantidad en peso (mg) adheridas en los nanotubos, esto debido a que las nanopartículas adheridas sobre las paredes de los CNx tienen fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$  previa a la oxidación en cada una de las muestras caracterizadas (**Suplementaria 6**).



**Figura 6.8** (a) CNx dentro del sustrato de tubo de cuarzo a temperatura ambiente, (b) CNx posterior a la oxidación a 600 °C durante 10 minutos con condiciones ambientales, (c) imagen a contraluz del sustrato de cuarzo con óxidos de hierro proveniente de los CNx. Patrón de difracción de óxido de hierro con fase Hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proveniente de los residuos de las muestras de nanotubos de carbono S-11 - S-13, S-18 - S-19, S-27 - S-28, S-56 - S-59. PDF33-0664 ICDD.

### 6.3 Conclusiones

1. Los nanotubos dopados con nitrógenos tienen sobre su superficie grupos funcionales, principalmente relacionados con la funcionalización derivado del nitrógeno (**Figura 6.5**). Sobresalen los asociados a anillos heterocíclicos de nitrógeno ( $900\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), nitrilo ( $2000\text{ cm}^{-1}$  -  $2350\text{ cm}^{-1}$ ) y amida ( $2400\text{ cm}^{-1}$ ).
2. Las curvas TG y DTG (**Figura 6.6 a, b**) de las muestras de CNx indican que el nivel de grafitización  $sp^2/sp^3$  es inhomogéneo dependiendo de la posición de la muestra a lo largo del reactor. La posición de la muestra con mayor temperatura de oxidación coincide con la muestra que presenta la mayor contribución de enlace  $sp^3$  (**Figura 5.9**).
3. Todos los residuos provenientes del post-análisis termogravimétrico para nanotubos de carbono tienen fase cristalina en común que coincide con el patrón de difracción del óxido de hierro (hematita)  $Fe_2O_3$  PDF 33-0664 ICDD (**Figura 6.8**).
4. En la proporción de residuos de óxidos de hierro, las nanopartículas metálicas Fe/ $Fe_3C$  adheridas sobre las paredes de los nanotubos (**Figura 6.7**) indican que la tasa de arrastre de partículas de ferroceno en la disolución catalítica es uniforme a lo largo del reactor, por lo tanto, la proporción de hierro contenida sobre la superficie de los nanotubos es desproporcional a la tasa de crecimiento gráfitico, la cual, depende de la posición dentro del reactor. Esto supone que el diámetro y largo de la muestra es independiente a la cantidad de deposición de las nanopartículas sobre su superficie, pero dependiente del tipo de dopaje nitrogenado que se encuentre sobre la superficie de los nanotubos de carbono.
5. Los CNT dopados con nitrógeno son significativamente más reactivos que sus homólogos no dopados. La temperatura donde empieza la oxidación de los CNx  $\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$ , en comparación con los CNT pristine la temperatura de comienzo de oxidación  $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ .

## CAPITULO 7: Propiedades magnéticas de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

### 7.1 Introducción

El capítulo siguiente trata sobre los parámetros magnéticos de las nanopartículas metálicas de Fe/Fe<sub>3</sub>C adheridas a los CNT con características ferromagnéticas. Los resultados de la caracterización magnética mediante las curvas de histéresis son de las muestras de CN<sub>x</sub> colectadas de diferentes posiciones a lo largo del reactor. Se analiza los parámetros irreversibles (fuerza coercitiva y magnetización remanente Mr), los reversibles (saturación magnética) y la remanencia relativa de las nanopartículas magnéticas adheridas a los CN<sub>x</sub> en función de su posición.

### 7.2 Parámetros magnéticos de las nanopartículas Fe/Fe<sub>3</sub>C en CNTs

Dentro del rango de las nanopartículas se encuentra dos clases que ayudan a subdividir el rango de efecto magnético debido al tamaño: nanopartículas superparamagneticas con un tamaño de 1 – 10 nm y nanopartículas ferromagnéticas de 10 – 50 nm tomando en cuenta las propiedades magnéticas de las partículas explicadas basada en la teoría de relajación superparamagnética, asumiendo que dentro de las partículas se consideran de orden ferromagnético.

En el **apartado 2.4** se presenta a detalle la técnica de caracterización magnética en la curva de histéresis. Partiendo que las nanopartículas provienen de la pirolisis de un precursor organometálico, entonces tendremos material ferromagnético en las caracterizaciones realizadas. En los trabajos científicos concernientes a las propiedades magnéticas de las nanopartículas metálicas adheridas a los nanotubos de carbono sintetizados vía CVD, uno de los parámetros de mayor interés fue la coercitividad de las nanopartículas [84] [85] [86] [87] típicamente localizadas en el rango  $H_c = 0.13 - 0.23 T$  considerado como alta coercitividad. Hay que esclarecer que se encuentran una fase cristalina mayoritaria de nanopartículas proveniente del Fe<sub>3</sub>C y minoritaria de  $\alpha$ -Fe, las dos son consideradas como materiales ferromagnéticos pero la relación de su valor de coercitividad no es proporcional en materiales bulk. En

general se atribuye que las posibles variaciones de entre los parámetros magnéticos que hay entre las fases  $\alpha$ -Fe y Fe<sub>3</sub>C debido a la composición cristalina (en el caso de Fe<sub>3</sub>C meta-estable), temperatura de cambios de fase, tamaño de partícula, y morfología. Arati G. Kolhatkar et. al. [33] publicó un *review* concerniente al control de las propiedades magnéticas de las nanopartículas metálicas en aplicaciones biomédicas **Tabla 4** y la dependencia entre diferentes parámetros de las nanopartículas metálicas.

**Tabla 4** Propiedades magnéticas de las nanopartículas metálicas para aplicaciones biomédicas [33].

<b>Tunable property</b>	<b>Application</b>
Saturation magnetization (Ms)	Biosensing [5], Drug Delivery [7,8], Magnetic Resonance Imaging (MRI) [22]
Coercivity (Hc)	Biosensing [5], Hyperthermia [9]
Blocking temperature (T <sub>B</sub> )	Biosensing, Drug Delivery [7,8], Hyperthermia [9]
Neel and Brownian relaxation time of nanoparticles (t <sub>N</sub> & t <sub>B</sub> )	Biosensing [5], Hyperthermia [9]

**Tabla 5** Parámetros con influencia en las diferentes propiedades magnéticas [33].

<b>Influencing parameters</b>	<b>Partial list of references</b>
Size	[23–30]
Shape	[31–40]
Composition (changing elements, doping, changing cation distribution in the crystal)	[41–48]
Shell-core design	[49–54]

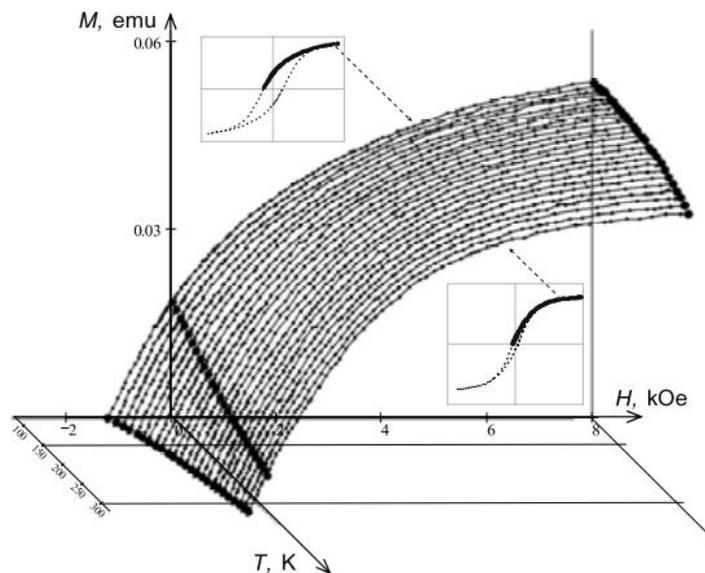
En términos generales es difícil distinguir la composición de las nanopartículas nanocristalinas Fe/Fe<sub>3</sub>C, especialmente si son un subproducto de los nanotubos de carbono proveniente del precursor y método de síntesis vía CVD con el empleo de algún metalloceno, además, las nanopartículas metálicas siempre se encuentran cubiertas de capas gráficas. A mediados de los años 80 se reportó que el valor coercitividad (Hc) del Fe<sub>3</sub>C es mayor al  $\alpha$ -Fe en materiales bulk [88], y así surgió el supuesto, que las nanopartículas metálicas podrían tener mejores propiedades magnéticas si tienen composición de carburo de hierro; sin embargo, en años recientes se han emitido resultados científicos no coincidentes con la suposición anterior. S. Nikitenko et al. [89] expone que la coercitividad baja y la saturación aumenta cuando

la concentración de  $\text{Fe}_3\text{C}$  decrece en nanopartículas metálicas de  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$  sintetizadas vía *sonochemistry*, además, sustentada como la temperatura de síntesis en la alineación nano-cristalina puede verse involucrada en un cambio de mecanismo que hizo que la nanopartícula pasará de una rotación de un dominio simple a un dominio de pared o multidominio dando como resultado la caída  $H_c$ . En caso contrario el hierro BCC se ha descubierto que aumenta su valor de coercividad al estar relacionado con el tamaño de nanopartículas con valores mucho mayores del  $\alpha\text{-Fe}$  (e.g., 500-2500 Oe) en comparación con el  $\alpha\text{-Fe}$  bulk (e.g., 60-80 Oe) [83].

En forma similar al parámetro anterior, la saturación magnética ( $M_s$ ) del carburo de hierro es menor para el caso bulk  $169.3 \text{ A m}^{-2}/\text{kg}$  (emu/g), si se compara con el  $\alpha\text{-Fe}$  bulk con  $200 \text{ A m}^{-2}/\text{kg}$  (emu/g) [90]. Jiao, J. et al. [91] habla de una situación similar en materiales bulk con valores  $M_s$  para  $\text{Fe}_3\text{C}$   $6.3 \times 10^{-4} \text{ A m}^{-1}$ , mucho menor en comparación con  $\alpha\text{-Fe}$   $1.7 \times 10^{-6} \text{ A m}^{-1}$ . Dicho esto, se pueden esperar que para el caso de nanopartículas de  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$  tuvieran diferencias considerables en la saturación comparándolas con los valores bulk. Otros grupos han estudiado las propiedades magnéticas de los nanoalambres metálicos (Fe, Co, Ni) abundando sobre el efecto de la dimensión. Se ha observado que la coercitividad y la remanencia ( $M_r$ ) son inversamente proporcional al diámetro del nanoalambre [92] [93] [94] [95], es decir, la coercitividad podría incrementar cuando incrementa el largo del nanoalambre [96], y de forma similar la saturación magnética puede incrementar si el diámetro del nanoalambre es de menor tamaño. En estas investigaciones de nanoalambres se estudia el efecto del ordenamiento que se tiene en la matriz, si la distancia entre los nanoalambres decrece, las interacciones del dipolo pueden incrementar haciendo que las curvas de histéresis sean menos cuadradas, esto se ve directamente reflejado en el caso de nanoalambres magnéticos, en la relación  $M_r/M_s$  con valores menores [93] [94].

Finalmente se considera que, por la naturaleza metálica de las nanopartículas, el óxido es un problema para las condiciones de síntesis, por tal motivo, se opta por estudiarlas dentro de matrices que puedan encapsularlas, aunque, esto implique en el caso del carbono, se puedan crear diversas morfologías (esféricas, encapsuladas alargadas,

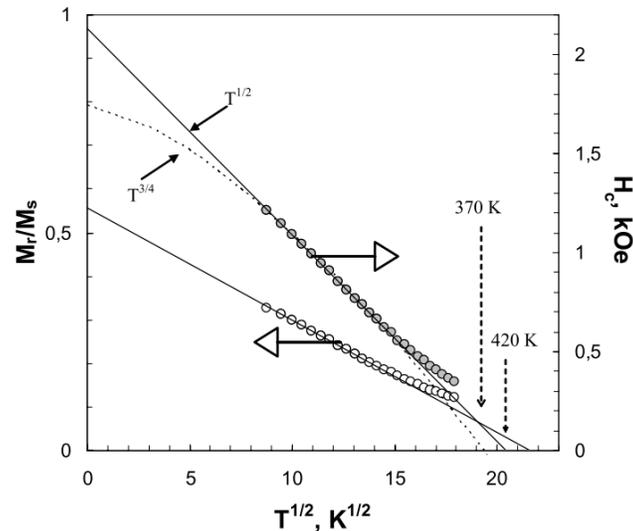
cónicas etc.) y no precisamente nanoalambres. S.V. Komogortsev et al. [97] realizó un estudio sistemático sobre las nanopartículas esféricas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  encapsuladas en los nanotubos de carbono, en tal estudio, se evidencia la parte reversible de la dependencia  $M$  vs  $H$  y la parte irreversible (fuerza coercitiva  $H_c$  y magnetización remanente  $M_r$ ) de las curvas magnéticas al variar el campo magnético, desde los 8 KOe hasta los valores negativos y la temperatura (**Figura 7.1**). En el perfil 3D ( $M = 0, H, T$ ) se aprecia con nitidez la dependencia de la temperatura con las propiedades magnéticas y la tendencia de los parámetros siguientes: fuerza coercitiva en función de la temperatura  $H_c(T)$  cuando ( $M, H = 0, T$ ), magnetización remanente  $H_r(T)$  cuando ( $M, H = 8 \text{ KOe}, T$ ) y la dependencia de la temperatura de magnetización en el campo aplicado ( $H = 8 \text{ KOe}, T$ ). Por otra parte, ilustra como las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  tienen una dependencia característica de dominio simple, esto indica que la interacción entre partículas es nula a temperaturas debajo de bloking temperature ( $T_B$ ). En este trabajo de tesis las mediciones realizadas fueron por debajo de la temperatura de bloque (483 K) del  $\text{Fe}_3\text{C}$ .



**Figura 7.1** Curvas de magnetización de nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{C}$  en los nanotubos de carbono [97].

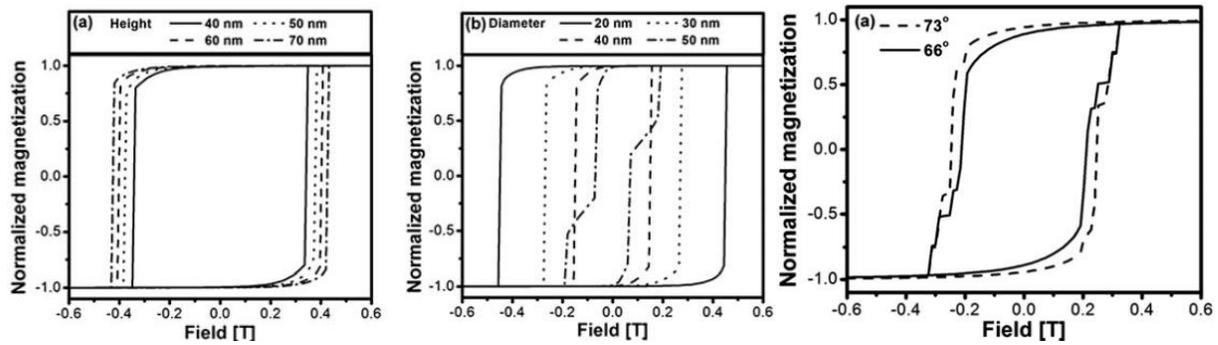
Entre los aportes más sobresalientes de Komogortsev están los resultados sobre la dependencia de la coercitividad en función de la temperatura  $H_c(T)$  y la remanencia  $M_r(T)$  con ajustes proporcionales  $H_c \sim T^{\frac{1}{2}}$ ;  $M_r \sim T^{\frac{1}{2}}$ , y aunque sus mediciones no fueron

a temperaturas cercanas a los 0 K sus extrapolaciones se adecuan al modelo Stoner-Woltharth con valores estimados para  $Mr = 0$  en  $T_B = 450K$ ; y para  $T = 0$  en  $Mr/M_s \approx 0.55$ . Finalmente, muestra como la saturación  $M_s$  de las nanopartículas (parámetro reversible de magnetización) tiene una relación de dependencia  $M_s \sim T^{\frac{5}{2}}$  (**Figura 7.2**).



**Figura 7.2** Fuerza coercitiva  $H_c$  y magnetización remanente  $M_r$  de nanopartículas de  $Fe_3C$  en nanotubos de carbono [97].

Aarón et al. [90] reporta las diferencias de los parámetros magnéticos con emulaciones de histéresis magnéticas para arreglos de nanoalambres de Fe variando los parámetros morfológicos (largo y ancho); de la misma manera estudia distintas inclinaciones, concluyendo que existen diferencias considerables en las curvas magnéticas al variar la morfología de los alambres con una buena alineación entre ellos.



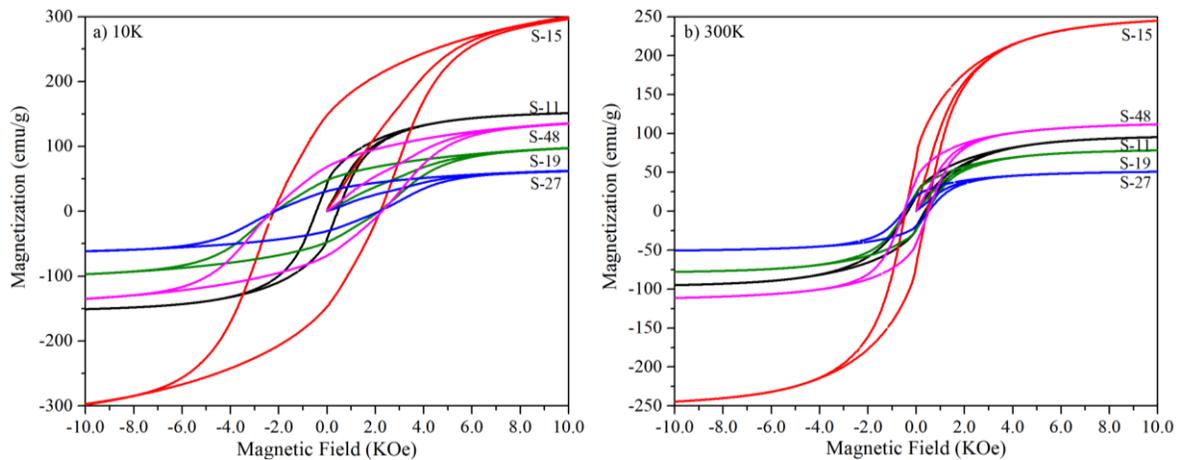
**Figura 7.3** Simulaciones micromagnéticas de una nanopartícula de Fe: variando los parámetros morfológicos de largo y diámetro y variando la inclinación en grados de la nanopartícula [90].

### 7.3 Experimental

Se realizaron las caracterizaciones magnéticas en el equipo del sistema de medición para propiedades físicas (PPMS) DynaCool Quantum Design. Cada muestra fue medida a 10 K y 300 K correspondientes a los centímetros 11, 15, 19, 21, 23, 25, 27, 31, 33, 40, 48 y 52 con el porta-muestras cilíndrico de polvos. El equipo empleado en las mediciones pertenece a la infraestructura del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN).

### 7.4 Análisis de resultados derivados de las curvas de histéresis para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Para mejor comprensión de estos resultados se tienen las consideraciones siguientes: los resultados obtenidos de las curvas magnéticas de histéresis son debido a las nanopartículas adheridas a los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno con un tamaño aproximado de entre 10 – 50 nm (ver **CAPITULO 3:**) con comportamiento tipo ferromagnético, cada muestra caracterizada fue tomada del material sintetizado tal como se produjo, sin algún tipo de tratamiento o dispersión previa. Se tomó sólo el peso de las nanopartículas adheridas a los nanotubos considerando que la fase cristalina mayoritaria es la del carburo de hierro  $Fe_3C$  como lo muestran los rayos X (**Figura 3.7**). En la **Figura 7.4** se aprecian las diferencias entre los parámetros magnéticos ( $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$ ) y la forma de las curvas características de los nanotubos de carbono en las muestras S-11, S-15, S-19, S-27 (en información **Suplementaria 5** se añaden las demás curvas de las muestras CNx).

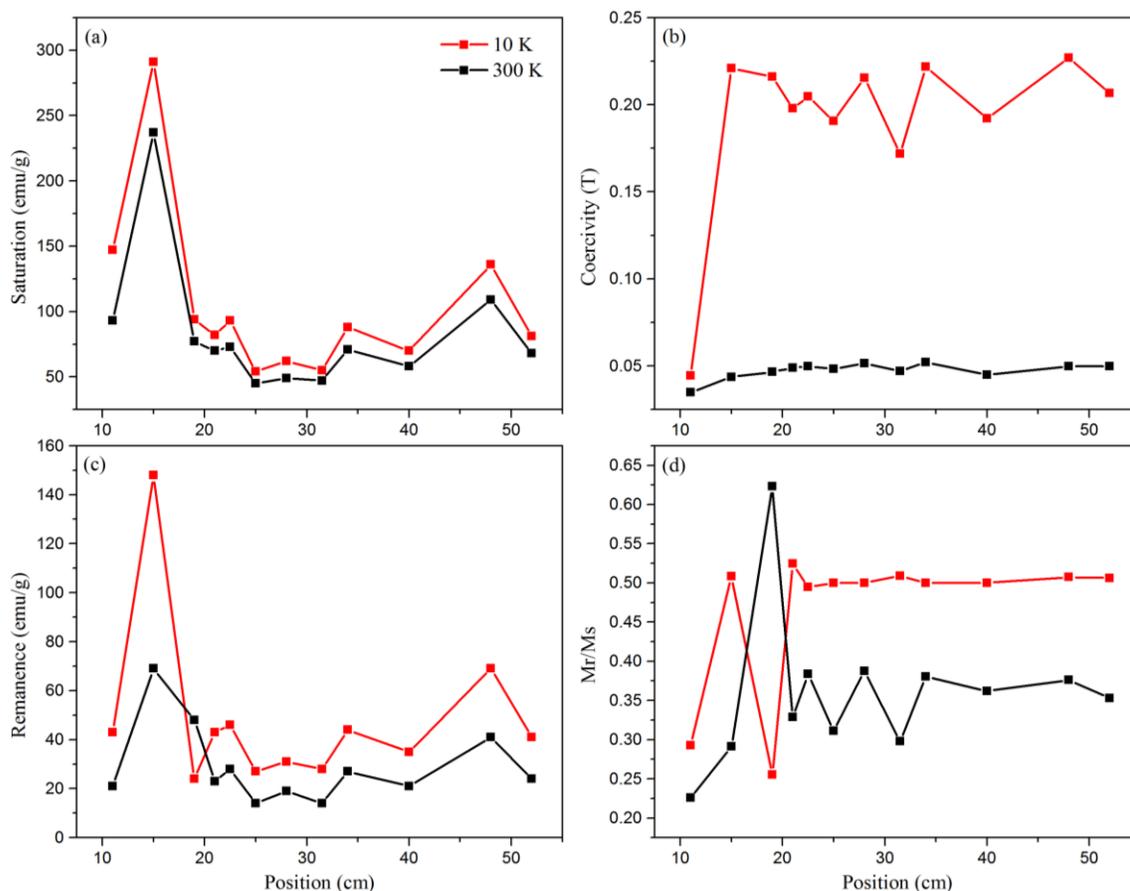


**Figura 7.4** Curvas magnéticas de histéresis para las muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno S-15, S-11, S-19, S-27 a temperaturas de a) 10 K y b) 300 K.

La **Figura 7.5** muestra los concentrados de parámetros magnéticos: saturación, coercitividad, remanencia y la relación de remanencia/saturación en función de la posición de las muestras correspondientes a los centímetros 11, 15, 19, 21, 23, 25, 27, 31, 33, 40, 48 y 52. Las mediciones se realizaron a dos temperaturas: 10 K y 400 K. Como era de esperarse, el valor de la saturación magnética **Figura 7.5 (a)** es diferente dependiendo de la posición de la muestra a lo largo del reactor, tiene valores máximo y mínimo en las muestras S-15 y S-27 respectivamente. Lo anterior, puede explicarse al considerar la muestra del centímetro 15 con el porcentaje atómico más alto de N1s dentro del primer horno (**Figura 5.6**) con composición química de nitrógeno con mayor contribución de dopaje piridínico (**Figura 5.10**) en todo el reactor por lo que favorece la adhesión de nanopartículas de Fe/Fe<sub>3</sub>C sobre las paredes de los CNx; además, esta muestra tiene la relación ID/IG con mayor grafitización. El porcentaje elemental de Fe2p es el segundo más alto del primer horno (~ 1 at. %); es decir, la saturación magnética de la muestra S-15 es la más alta, porque en ella se encuentra una gran cantidad de nanopartículas metálicas  $\alpha$ -Fe sobre las paredes de los nanotubos de carbono.

En el caso opuesto a lo descrito previamente, la muestra del centímetro 27 tiene el porcentaje atómico más bajo de incorporación de nitrógeno dentro del primer y segundo horno con composición química de nitrógeno con la menor contribución de

dopaje piridínico, también, tiene menor proporción en la relación ID/IG de grafitización  $sp^2$  pero con la mayor contribución de enlace  $sp^3$ , es decir, la saturación magnética de la muestra S-27 es la menor por que no se encuentran nanopartículas adheridas en las paredes de los nanotubos de carbono y por la mayor cantidad de coordinación  $sp^3$ . Por consiguiente, la saturación magnética de las muestras es proporcional a la cantidad de nanopartículas que se encuentren adheridas a las paredes de los nanotubos, Para finalizar, se clarifica que no sólo el nitrógeno piridínico es el único candidato para la adhesión de nanopartículas Fe/Fe<sub>3</sub>C, pues también, los sitios pirrólicos además de causar defectos en la red, propician la formación de cúmulos de nanopartículas en los defectos gráfiticos crean nanoclusters de partículas sobre las paredes de los nanotubos y por esto se encuentran valores mayores de saturación en algunos centímetros del segundo horno.

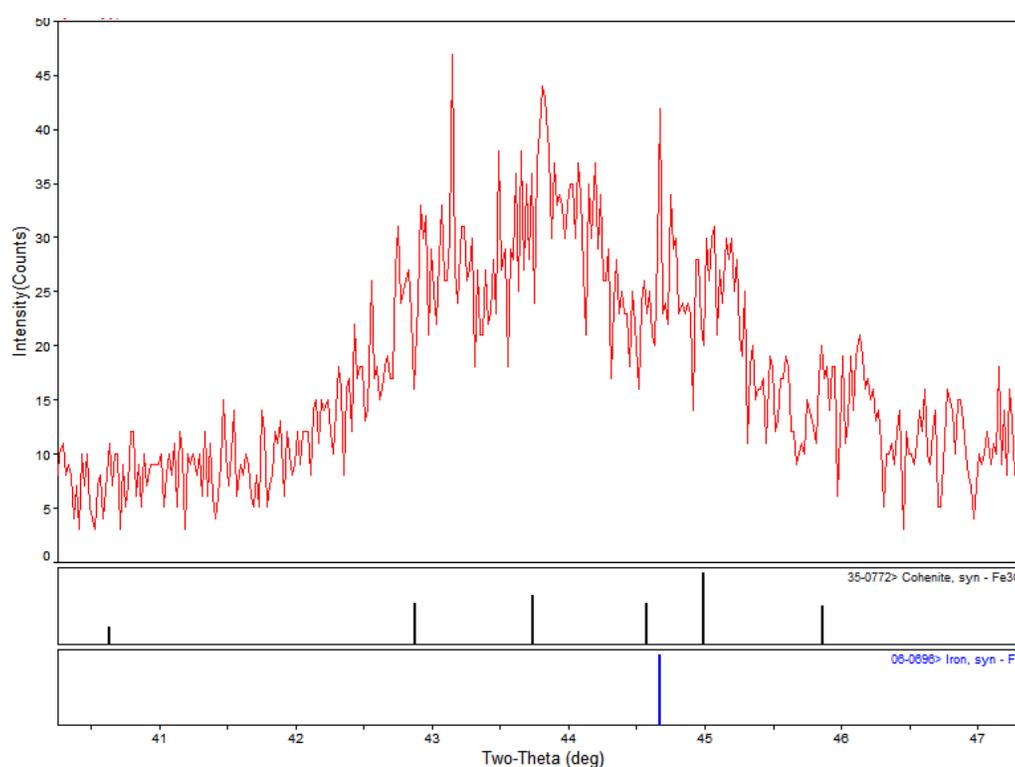


**Figura 7.5** Concentrado de parámetros magnéticos: saturación, coercitividad, remanencia y la relación de remanencia/saturación en función de la posición de las muestras correspondientes a los centímetros 11, 15, 19, 21, 23, 25, 27, 31, 33, 40, 48, 52 a dos temperaturas 10 K y 400 K.

La **Figura 7.5(b)** ilustra como la coercitividad de las nanopartículas adheridas a las diferentes muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, se encuentran dentro del rango previsto para nanopartículas magnéticas de Fe/Fe<sub>3</sub>C ( $H_c = 0.13 - 0.23$  T) [90]. Dicho de otra manera, las nanopartículas metálicas se consideran como material duro (ferromagnético) ya que la coercitividad o campo de desmagnetización se encuentra dentro del rango de materiales duros con alta coercitividad; la única excepción de lo anterior, es la muestra S-11 ubicada dentro de los primeros centímetros del primer horno, con una coercitividad por debajo del rango de altas coercitividades inclusive a 10 K, esto puede deberse principalmente a la posición que se encuentra la muestra que según el perfil de temperatura ronda los 720 °C, por lo que la de pirolisis los materiales precursores aún no alcanzan la temperatura de nucleación adecuada por lo tanto las partículas contenidas en la muestra S-11 se clasifica como material blando con baja coercitividad. La relación ID/IG indica también que los CNx sintetizados dentro de los primeros 11 centímetros del reactor carecen de grafitización por tal razón, esta muestra carece de temperatura para llevar a cabo la adhesión de nanopartículas sobre la red gráfica.

La **Figura 7.5(c)** muestra la remanencia magnética de las diferentes muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo del reactor, éste parámetro se encuentra relacionado con la capacidad de un material para retener el magnetismo inducido posterior al ser retirado el campo externo. Sobresalen dos muestras dentro del primer horno S-15 y S-19 con valores máximo y mínimo respectivamente. Se establece lógico que para la muestra S-15 tenga el valor más alto de saturación y remanencia debido por la gran cantidad de partículas contenidas en los nanotubos de carbono, especialmente por la alta probabilidad de que las nanopartículas metálicas  $\alpha$ -Fe se enlacen covalentemente en los sitios tipo piridínico. El patrón de difracción en esta muestra de CNx tiene la peculiaridad de tener la difracción del pico correspondiente a  $\alpha$ -Fe (Fe-BCC) comparable con la intensidad con los picos más prominentes del carburo dentro del rango para las difracciones de los picos característicos de las dos fases ferromagnéticas (42-47°). En el patrón puede apreciarse el pico de difracción (100) del  $\alpha$ -Fe en los 44.67° (**Figura 7.6**), algo no visto o comparable en los demás patrones de las muestras de CNx; adicionalmente, se

observan los picos característicos para el carburo de hierro al igual que en todas las muestras. Por lo descrito en el capítulo de XPS con respecto a N1s, hay una alta probabilidad la muestra S-15 tenga nanopartículas metálicas de  $\alpha$ -Fe causantes de los altos valores de remanencia y de saturación. Lo anterior es consistente con las gráficas de análisis de espectroscopía XPS para Fe2p donde se observa la contribución del hierro metálico  $\alpha$ -Fe dentro de la deconvolución para una muestra muy cercana (S-12) donde se aprecia la contribución del hierro metálico  $\text{Fe}^{0+}$  (**Figura 5.14**) en comparación con los demás espectros XPS de posiciones posteriores (**Figura 5.13**).



**Figura 7.6** Patrón de difracción para CNx (muestra S-15). Comparación de picos de difracción en el rango 40-48 ° para Fe<sub>3</sub>C y  $\alpha$ -Fe.

El otro caso peculiar, se da en la muestra S-19, con el valor de remanencia más bajo de todas las muestras medidas a 10 K. Por análisis previos (**CAPITULO 3:** ) se sabe que las nanopartículas cónicas de Fe<sub>3</sub>C catalíticas tienen las mejores propiedades de nucleación a lo largo y a lo ancho, además tienen la tasa más grande de crecimiento con un buen parámetro de grafitización en comparación con las demás muestras, también se conoce, que predomina la incorporación de nitrógeno tipo cuaternario

según los análisis de XPS y tiene el mayor porcentaje de enlace Fe-C, lo cual, hace evidente que las partículas de Fe<sub>3</sub>C cónicas son las causantes de dichos resultados, incluso, el tamaño de las nanopartículas catalíticas se sale un poco del rango típico de las nanopartículas ferromagnéticas 10-50 nm. Sin duda esta peculiaridad es la causal de que a temperatura de 10 K la remanencia tenga un valor bajo.

Para finalizar, se trata el tema del parámetro normalizado de remanencia magnética contra saturación ( $M_r/M_s$ ), también llamada remanencia relativa con valor ideal  $M_r = M_s$ . En la **Figura 7.5(d)** se muestra la remanencia relativa de las nanopartículas metálicas contenidas en las muestras de CNx como función de la posición dentro del reactor. Los valores obtenidos de  $\sim 0.5 M_r/M_s$  coinciden con los trabajos similares de nanopartículas metálicas Fe/Fe<sub>3</sub>C adheridas a nanotubos de carbono [90] [97]; sin embargo, las muestras correspondientes al centímetro 11 y 19 (S-11 y S-19) tienen valores inferiores en comparación con las demás muestras de CNx aunque, en el rango de nanopartículas ferromagnéticas (0.25 – 0.3) sintetizadas por otros métodos y encapsuladas en matrices de carbón [98].

Cabe aclarar que es razonable que la muestra S-11 tenga un valor inferior de remanencia relativa por lo descrito previamente; en el caso de la muestra S-19 tiene la menor remanencia relativa de todas las muestras y puede añadirse sobre la remanencia de las nanopartículas Fe<sub>3</sub>C que es la única muestra con la propiedad de una coercitividad alta, la menor remanencia y remanencia relativa.

## 7.5 Conclusiones

1. Las propiedades magnéticas de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno son debido a las nanopartículas metálicas de  $\alpha$ -Fe y Fe<sub>3</sub>C que se encuentran adheridas en las paredes de los CNx, ambas tienen propiedades ferromagnéticas (**Figura 7.4**) y de tamaño aproximado de 10 – 50 nm.
2. Los parámetros magnéticos de saturación, coercitividad y remanencia de las nanopartículas adheridas a los CNx (**Figura 7.5**) son inhomogéneas dependiendo de la posición a lo largo del reactor. Sólo la remanencia relativa Mr/Ms es comparable para las muestras posteriores al centímetro 23 con valores  $\approx 0.5$ .
3. La saturación magnética (**Figura 7.5a**) de la muestra S-15 es la más alta en comparación con las demás muestras, esto es porque se encuentran la mayor cantidad de nanopartículas metálicas con fase  $\alpha$ -Fe sobre las paredes de los nanotubos de carbono, lo cual, está directamente relacionado con la incorporación de nitrógeno tipo piridínico. En el caso opuesto, encontramos a la muestra S-27 que carece de incorporación de nitrógeno piridínico y tiene mayor contribución de enlace sp<sup>3</sup>.
4. Todas las muestras de CNx a excepción de la muestra S-11, tienen valores característicos de coercitividad magnética (**Figura 7.5b**) para las nanopartículas de Fe/Fe<sub>3</sub>C ( $H_c = 0.13 - 0.23$  T), por esa causa, se les considera como nanopartículas ferromagnéticas de material duro.
5. La remanencia magnética (**Figura 7.5c**) de la muestra S-15 es la más alta con respecto a todas las muestras, ello es por la mayor cantidad de nanopartículas metálicas adheridas a la superficie de las paredes de los CNx. La muestra S-19 tiene la menor remanencia magnética, ello es por la morfología cónica de las nanopartículas catalíticas localizadas en la punta de los nanotubos y por el tamaño de las nanopartículas cónicas mayores a 50 nm de largo.
6. Los valores obtenidos de remanencia relativa  $\sim 0.5$  Mr/Ms (**Figura 7.5d**) coinciden con los trabajos similares de nanopartículas metálicas Fe/Fe<sub>3</sub>C adheridas a los nanotubos de carbono, exceptuando las muestras S-11 y S-19

con valores inferiores, pero en el rango de nanopartículas ferromagnéticas de 0.25 - 0.3 Mr/Ms.

## **CAPITULO 8: Voltamperometría cíclica de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno**

### **8.1 Introducción**

En este capítulo se discute sobre las propiedades capacitivas de los materiales nanoestructurados con base de carbono, su relación con el efecto de doble capa, adición de heteroátomos y grupos funcionales para la capacitancia intrínseca. Se presentan los resultados de las caracterizaciones electroquímicas de voltamperometría cíclica aplicada a los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno colectados de diferentes posiciones a lo largo del reactor. Se analizan los resultados del efecto de doble capa y pseudocapacitancia de las muestras de CN<sub>x</sub>, la velocidad de barrido, la relación que presentan con su nivel de grafitización y la posición a lo largo del reactor relacionada con su capacitancia.

### **8.2 Capacitancia y supercapacitancia de materiales con base de carbono.**

Una de las propiedades de los nanotubos de carbono es la capacitancia y/o la supercapacitancia (SC) cuando se encuentran funcionalizados. Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía con mayor potencia, pero con menor densidad de energía que las baterías comunes de Li. Los supercapacitores pueden almacenar energía vía dos mecanismos: capacitancia de doble capa (proceso no farádico) y pseudo-capacitancia (farádico). Los materiales de carbono porosos han sido ampliamente utilizados como electrodos para convertirlos en supercapacitores [99] [10], donde su gran área superficial y distribución del tamaño de poro han sido las principales propiedades para mejorar la capacitancia, sin embargo, estas propiedades han mostrado limitaciones pues no pueden ser altamente aumentadas sin perder la conductividad eléctrica, lo cual, es perjudicial para los requerimientos de potencia del supercapacitor. Un enfoque alternativo para aumentar la capacitancia se da mediante la modificación superficial de los materiales de carbono introduciendo contribuciones farádicas en sus superficies activas.

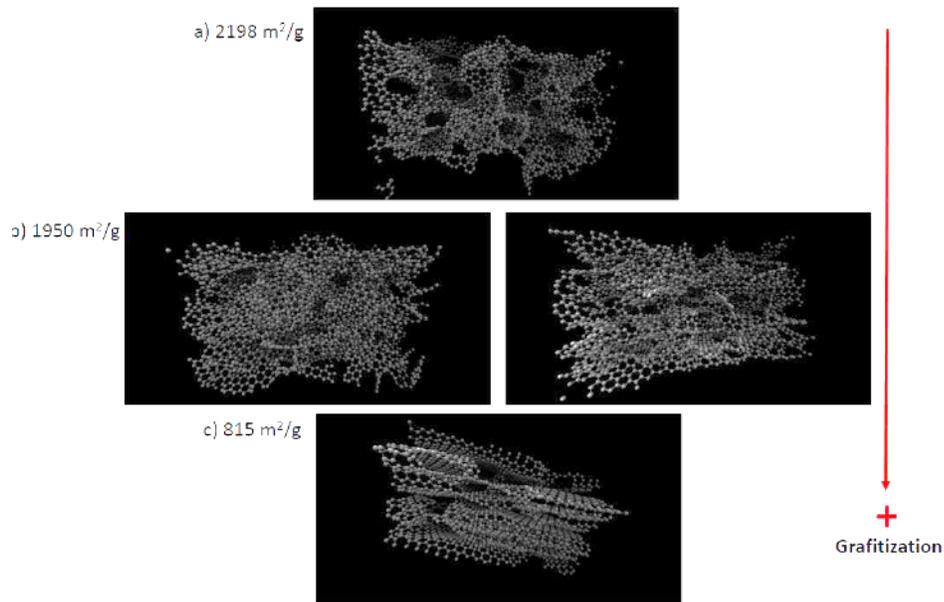
El mecanismo de doble capa tiene origen no farádico para almacenar carga, la cual se incrementa a medida que aumenta el área superficial en los electrodos, tal como puede realizarse en materiales de carbono. Por ejemplo, en un material de carbono con un área superficial BET de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , y una distancia de 1 nm para la doble capa, formada entre cargas positivas en el carbono y las cargas negativas del electrolito; la capacitancia intrínseca resultará en 100 F/g y la voltamperometría cíclica mostrará el típico perfil rectangular en el caso ideal.

### 8.2.1 Materiales de carbono porosos

El carbono amorfo tiene una estructura desordenada que consta principalmente de carbonos  $\text{sp}^2$ , hasta un 10% de  $\text{sp}^3$ , casi ningún carbono  $\text{sp}$  [100] y sus propiedades dependen del método de preparación. Desde el punto de vista de la cristalinidad del material, se considera que los carbonos amorfos tienen propiedades cristalinas locales sin orden de largo alcance, donde este trastorno y defectos disminuyen la conductividad eléctrica. A este grupo de carbones, pertenece el carbón activado, que son materiales de bajo costo muy conocidos por su alta superficie y micro-meso propiedades porosas [101]. Estos carbones han sido ampliamente utilizados como materiales de electrodo para almacenamiento de carga y se han obtenido normalmente a partir de la pirólisis de un precursor de carbono, seguido por un procedimiento de activación física o química [102]. Una gran diversidad de precursores utilizados para producir carbones y carbones activados, proceden de fuentes naturales, conocidas como biomasa. Los carbones activados producidos industrialmente provienen de madera, carbono mineral, cáscara de coco y huesos de animales. Sin embargo, la gran cantidad disponible de residuos agroindustriales ha llevado a proponer materiales alternativos para obtener estos carbones activados y disminuir los residuos sólidos.

La temperatura de pirólisis ha sido uno de los principales parámetros implicados en las propiedades estructurales y físico-químicas de los carbones. A temperaturas más bajas, entre 873 K, se ha promovido el desorden estructural resultando en carbones con mayor superficie. A temperaturas de pirólisis superiores a 1173 K, las estructuras porosas de carbono empiezan a colapsarse, perdiendo área superficial y porosidad, a la vez se promueve la conductividad eléctrica a causa de un mayor grado de

grafitización. Karina Cuentas et. al. encontró mediante simulación que los carbones porosos con suficiente conductividad eléctrica dan paso al almacenamiento de carga en la doble capa y en supercapacitores, donde muestra estructuras de carbono altamente amorfo muestran una mayor superficie calculada ( $2198 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $1950 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que para los carbones con un mayor grado de grafitización ( $815 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (**Figura 8.1**) [103].



**Figura 8.1** Estructuras de carbono simulado utilizando el potencial de Tersoff implementado en el software LAMMPS y aplicando una técnica de calentamiento-enfriamiento para obtener muestras nanoporosas con diferentes grados de amorficidad. A partir de estas estructuras las áreas superficiales se calcularon utilizando un algoritmo basado en Connolly. A) Carbono nanoporoso altamente amorfo con ligeras regiones gráficas. B) Carbono nanoporoso amorfo con regiones gráficas desordenadas. C) Carbono nanoporoso con un alto grado de grafitización.

Para el caso de los materiales lo cuales tienen una estructura más ordenada (grafitizada) se han utilizado en la intercalación de Li [104]. Los carbones obtenidos después de la pirólisis se ha estudiado que tienen toda su porosidad disponible, debido a los productos de gasificación atrapados en la estructura de carbono. Por lo tanto, se necesita un proceso de activación para generar y/o liberar los poros para obtener alta superficie específica sobre carbones. La activación más eficaz ha sido una activación química con agentes deshidratantes, como:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$  o  $\text{NaOH}$  [102], donde

se han obtenido superficies específicas hasta 3000 m<sup>2</sup>/g con la activación de KOH, sin embargo, es bien sabido que una superficie entre 1000 m<sup>2</sup>/g y 2000 m<sup>2</sup>/g ha sido útil para la aplicación práctica del almacenamiento de carga en la capa doble. Por lo tanto, el diseño de carbones con porosidad controlada, con áreas de superficie específica similar o incluso menos, se necesitan para mejorar aún más los valores de capacitancia. En general los perfiles rectangulares son relacionados con el perfil característico del efecto de doble capa en la supercapacitancia.

### 8.2.2 **Modificación superficial de materiales carbonosos**

Las propiedades de porosidad y de superficie en materiales de carbono tienen gran relevancia en sus propiedades capacitivas. Sin embargo, la introducción de procesos pseudocapacitivos ha sido usualmente más útil que el aumento considerable de la porosidad del carbono, debido a la pérdida de conductividad eléctrica. La Introducción de heteroátomos (N, O, S), grupos funcionales y/o óxidos metálicos de transición puede dar lugar a una mayor capacitancia a causa de contribuciones de pseudocapacidad.

La incorporación de heteroátomos se han introducido intrínsecamente cuando se usa biomasa rica en un heteroátomo particular. Por ejemplo, las algas marinas han mostrado un alto contenido de nitrógeno, y se ha demostrado que cuando se piroliza para producir carbono, el carbono resultante ha sido dopado con nitrógeno, mostrando un perfil voltamétrico con aportaciones pseudocapacitivas [105]. La cual aumenta la capacitancia de forma similar como si se aumentara el área superficial, de la misma manera, la pseudocapacitancia es muy importante de la misma manera para obtener valores mayores de capacitancia intrínseca, otra forma de introducir efectos pseudocapacitivos en el carbono ha sido a través de la incorporación de grupos funcionales basados en el oxígeno, tales como: grupos hidroxilo, éter, epoxi, aldehído, carbonilos, grupos carboxilo, lactonas. Aparte de las contribuciones de pseudocapacitancia de algunos de estos grupos, su presencia ha sido muy importante porque cambia las propiedades de humectabilidad de los carbonos, lo que ha tenido un efecto positivo cuando se usan electrolitos acuosos.

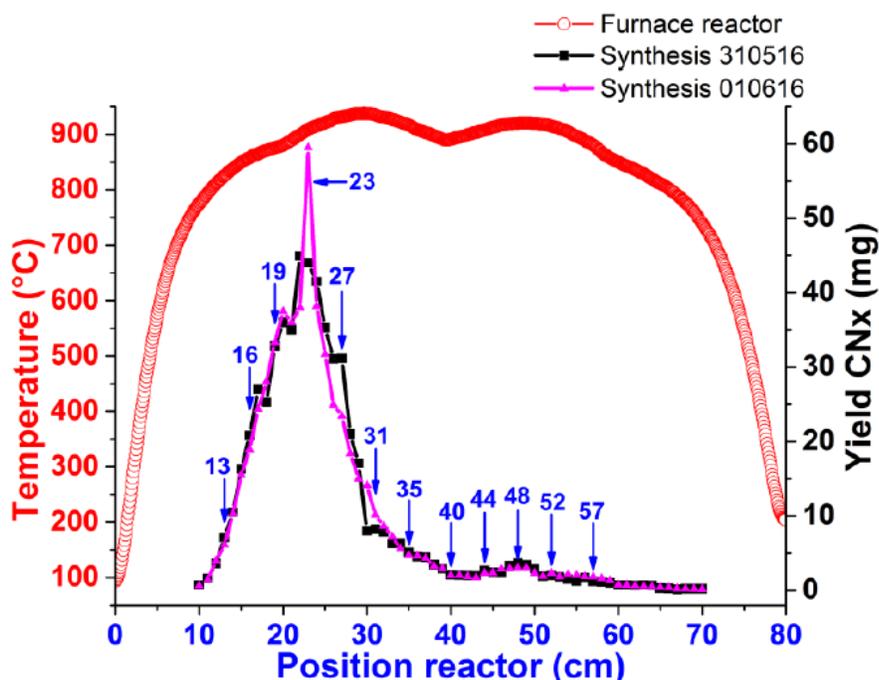
Estos grupos pueden ser incorporados al carbono por oxidación, usando tratamientos ácidos que generalmente resultan en un cóctel de grupos funcionales. Si el interés es introducir o selectivamente un grupo funcional en específico. Se ha demostrado que la introducción de la antraquinona en el carbono, dio lugar a una gran contribución farádica en la actividad redox, aparte de la doble capa del carbono. Otro ejemplo es la mayor adición de grupos OH la cual ha dado efectos positivos por ejemplo con el empleo de una reacción de la química de diazonio utilizada para injertar este grupo hidroxilo.

Los óxidos metálicos tienen efecto de pseudocapacitancia para obtener materiales híbridos, nanocompuestos o compuestos con carbonos, han sido una manera efectiva de mejorar los valores de capacitancia en los materiales de carbono, por ejemplo, en el caso de nanotubos de carbono multicapa se tendrían ambas contribuciones en la capacitancia total, la de doble capa en los MWCNT y la pseudocapacitancia por las partículas metálicas, resultando una capacitancia intrínseca en este nanomaterial o nanocompuesto.

### 8.3 Experimental

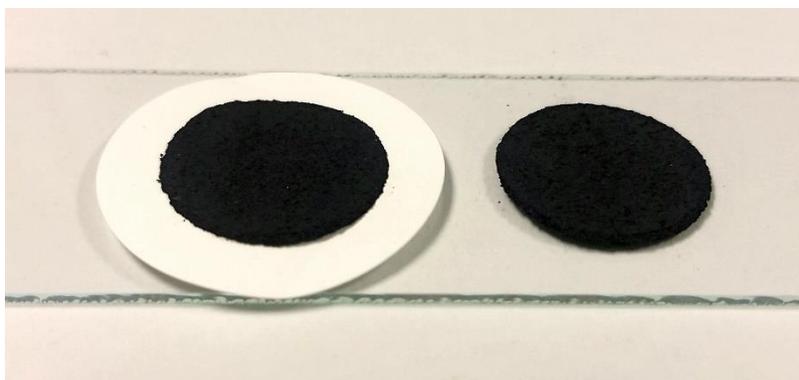
A causa de las diversas caracterizaciones previas la muestra de la síntesis original fue insuficiente, por lo tal motivo, se realizaron dos nuevas síntesis (**Figura 8.2**) con las mismas características de los experimentos pasados y con el mismo perfil de peso en la producción de CN<sub>x</sub> a lo largo del reactor. Esto confirma la similitud con los datos anteriormente analizados, a excepción de que tuvo un corrimiento en la posición máxima del material; esto prueba que las muestras tienen posiciones recorridas en comparación con la anterior síntesis. En resumidas cuentas, el comportamiento estudiado en la síntesis previa coincide con esta nueva síntesis a causa del perfil de producción, el cual, concuerda con las síntesis estudiadas anteriormente. Estas síntesis se elaboraron con el fin de estudiar los efectos capacitivos de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno; para constatarlo, se añade información **Suplementaria 1** sobre el perfil de producción de las pasadas anteriores síntesis utilizadas en las caracterizaciones morfológicas de los capítulos previos.

Para la preparación de membranas de CNx (tapetes), se sónica durante 1 hora cada muestra seleccionada en 50 ml de etanol, las muestras no presentan comportamiento hidrofóbico y son completamente miscibles tanto en etanol como en agua, pero, a medida que aumentan los centímetros en la posición del reactor, las muestras son cada vez son más difíciles de dispersar y se aglomeran con mayor facilidad. Posterior a la dispersión por ultrasonido, inmediatamente después de la sonicación se realizan las membranas por el sistema de filtración al vacío.



**Figura 8.2** Perfil de peso de material sintetizado (CNx) VS perfil de temperatura del reactor. Muestras seleccionadas para mediciones de voltamperometría: 13, 16, 19, 23, 27, 31, 35, 40, 44, 48, 52 y 57.

Se utilizaron ~ 10 mg de material en la preparación de cada muestra de la síntesis 010616, no obstante, en algunas muestras no se completaba el peso mínimo requerido de 5 mg, por tal razón, se combinó el material de las síntesis 310516 y 010616 correspondientes al mismo centímetro de la muestra para poder tener mayor cantidad de material (**Tabla 6**), sin embargo, no se descarta la posibilidad que aún pudiera haber pérdidas de material durante el proceso de preparación de las membranas por lo que se tendría que pesar nuevamente antes de las mediciones de voltamperometría.



**Figura 8.3** Membranas de CNx sobre papel filtro de nylon. Ambas muestras encima de un vidrio Corning. Todas las muestras fueron dispersadas en etanol y sólo una en agua (cm 23) para observar la diferencia, al final se decidió preparar las dispersadas en etanol.

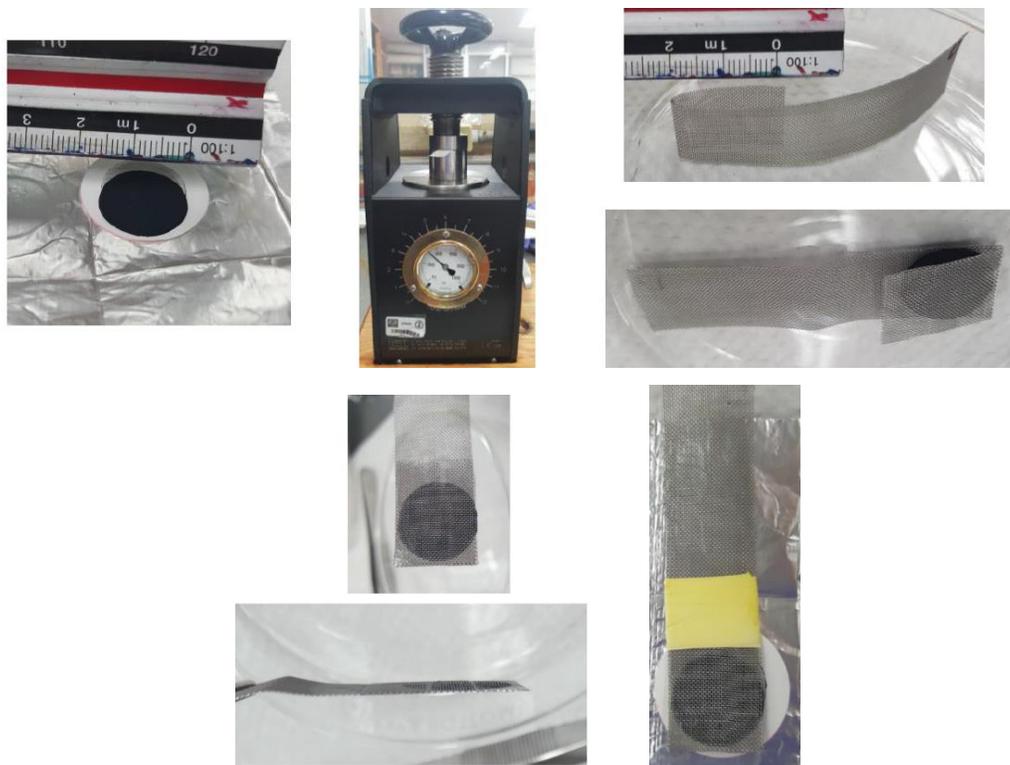
**Tabla 6** Combinación de material de las síntesis 310516 y 010616 para la preparación de muestras.

Muestra	Peso (mg) 310116	Peso (mg) 010616	Total (mg)
13	5	5	10
16	-	10	10
19	-	10	10
23	-	10	10
27	-	10	10
31	-	10	10
35	2.39	4.71	7.1
40	2	2	4
44	2.64	2.33	4.97
48	2.5	2.5	5
52	2	2.33	4.33
57	1.2	1.82	3.02

Para realizar las mediciones es necesario montar la muestra sobre una malla de acero inoxidable que funcionará como electrodo de trabajo. Para mejor explicación véase el siguiente procedimiento:

1. Se marca el pliego de la malla de acero con plumón para obtener los cortes del largo y ancho de la muestra, ~ 6 cm x ~1.5 cm, después se cortan con tijeras los pedazos marcados.
2. Se limpian los pedazos recortados durante 15 minutos sumergidos en acetona por ultrasonido, después, durante 15 minutos en agua des-ionizada de igual manera, por último, se guardan en un sobre esterilizado.
3. En seguida se secan en horno durante 30 minutos a 60° dentro de un vaso de precipitado.

4. Se enumeran en alguna esquina, luego cada malla se pesa y se anota la relación (ver **Suplementaria 1**).
5. Se procede al prensado de la muestra, primero se prensa a 1000 psi el área correspondiente al espacio de la muestra en el dobles interior de la esquina contraria a donde se marcó, dejándose aproximadamente 3 mm de espacio para sujetar la cinta teflón al final. Posterior al primer prensado del molde de malla, se introduce la muestra en la cavidad interior de la malla, de tal manera, que se sostenga por si misma con la ligera presión que quedó por de la deformación de la primera prensada de la malla (**Figura 8.4**).
6. Se prensa la malla de acero inoxidable con la muestra dentro a una presión de 7 toneladas, a ~ 5900 psi por 1.5 minutos; después, se pesa la malla con la muestra dentro ya prensada; para esto, ya se conoce el peso de la malla sola, la diferencia será el peso total de la muestra prensada (**Suplementaria 8**).
7. Después, se amarra con cinta teflón el borde interior doblado de la malla, esto se hace para mantener y reforzar la presión del contacto físico entre la muestra y la malla. Éste es el electrodo de trabajo.
8. Por último, se remoja el electrodo de trabajo en 0.5 M de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) durante 12 horas previas a la medición, buscando que la respuesta sea lo más fidedigna en todo el material prensado y con cuidado de sólo mojar donde se encuentra la muestra.

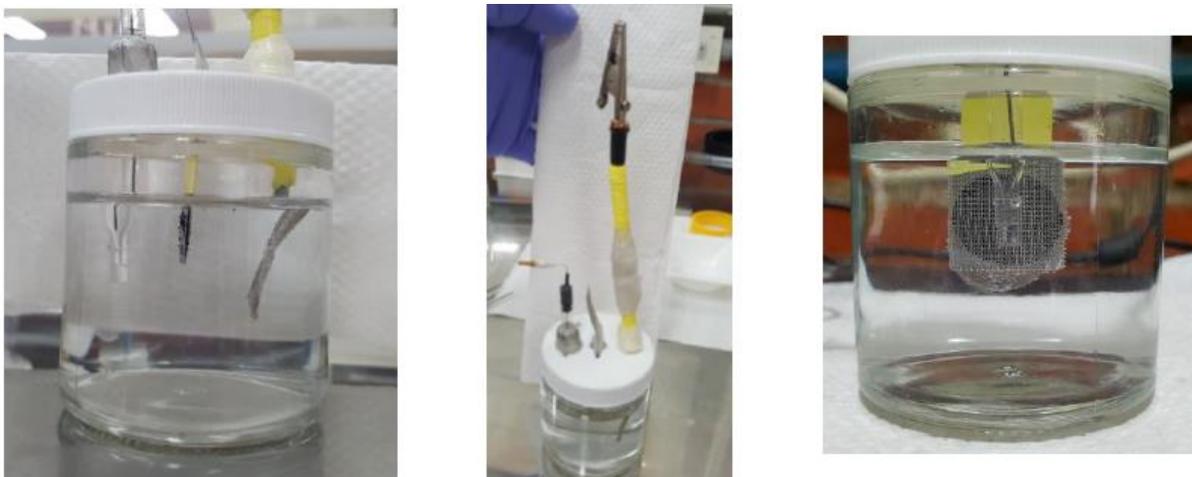


**Figura 8.4** Preparación del electrodo de trabajo mediante la compresión sobre malla de acero de la muestra de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno dentro.

Para realizar las mediciones se utilizó una celda electrolítica de 3 electrodos en solución electrolítica ácida de 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La celda electrolítica consta de los electrodos siguientes:

- Electrodo de trabajo: malla de acero inoxidable.
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl que cierra el circuito.
- Electrodo auxiliar: malla de platino.

Los tres electrodos se sumergen en solución ácida dentro de la celda en forma alineada, pero no juntos. La distancia entre el electrodo de referencia y el de trabajo no debe de superar 1 cm de separación, el óptimo se establece a  $\sim 0.5$  cm según el conocimiento empírico previo de mediciones similares. Se montó rústicamente la celda de tres electrodos sobre un frasco de cristal, a modo que se mantengan sumergidos y estables los 3 electrodos (**Figura 8.5**).



**Figura 8.5** Celda electrolítica de 3 electrodos en solución electrolítica acida de 0.5 M de  $H_2SO_4$ . Electrodo de trabajo: malla de acero inoxidable, electrodo de referencia: Ag/AgCl, electrodo auxiliar: malla de platino.

Para la medición se usó el equipo VSP BioLogic Science Instruments que está acoplado al software EC-Lab Express. Éste equipo se encuentra instalado dentro de la infraestructura del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México. Temixco, Morelos (**Figura 8.6**).



**Figura 8.6** Equipo de medición de voltamperometría cíclica VSP BioLogic Science Instruments.

Antes de realizar la medición, el primer paso es encontrar la ventana de potencial electroquímico; es decir, el rango donde ocurren los procesos de oxidación o reducción. En un inicio, se desconocía si la membrana de los CNx soportaba la compresión dentro de la malla de acero sin sufrir deformación, también se dudaba de la consistencia y se tenía que encontrar la ventana de potencial, para ello, que se hicieron ensayos preliminares con la muestra prueba que fue sonicada en agua (cm

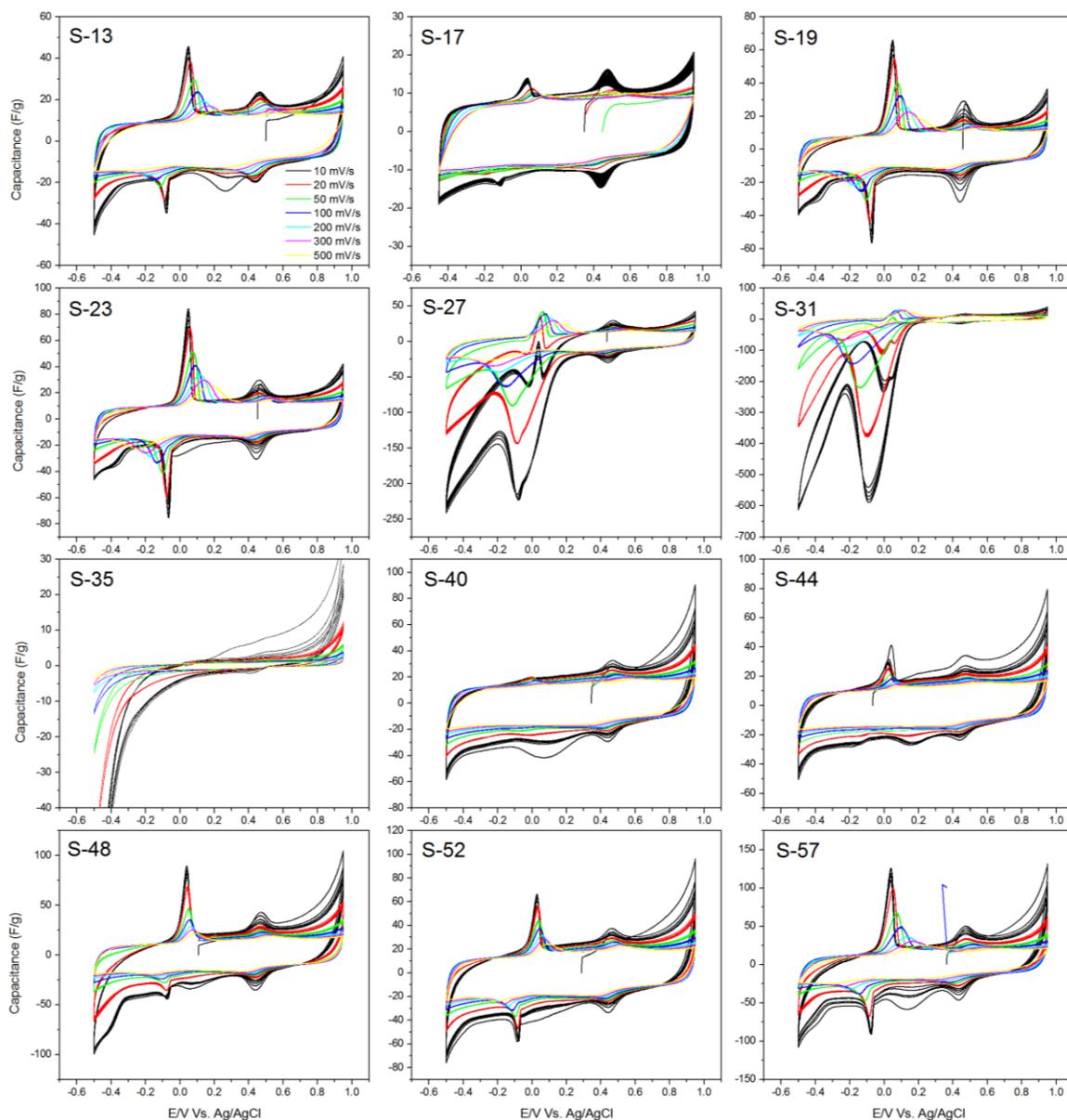
23\*) con el fin de observar las variaciones dependientes, tanto de la presión previa de preparación como del tiempo de prensado. Se realizaron dos mediciones como prueba los días 170616 y 230616 (DD-MM-AA) respectivamente.

El primer día (170616) se midió la muestra prueba con un tiempo de prensado de 15 segundos a tres toneladas, la membrana de material no presentó deformación en el prensado, en estas condiciones se encontró el rango de la ventana de potencial, a continuación, se midió la muestra prueba en varias velocidades de barrido (20, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 mV/s). El segundo día (230616) de medición, una vez encontrado el rango de la ventana de potencial (+0.95 y -0.5 E/V), se midió la muestra prueba a fin de observar la variación con respecto al aumento de la presión en su pretratamiento (7 toneladas durante 1 minuto con 30 segundos) y dejando la muestra en previo reposo 12 horas en ácido sulfúrico 0.5 M. De forma similar, se midió la muestra prueba en varias velocidades de barrido (20, 100 y 300 mV/s). Por último, se establece que las próximas mediciones se realizarían preparando las muestras previamente a una presión de 7 toneladas durante 1.5 minutos y dejándose en reposo durante 12 horas en ácido sulfúrico 0.5 M.

#### 8.4 **Análisis de resultados de voltamperogramas de N-MWCNT**

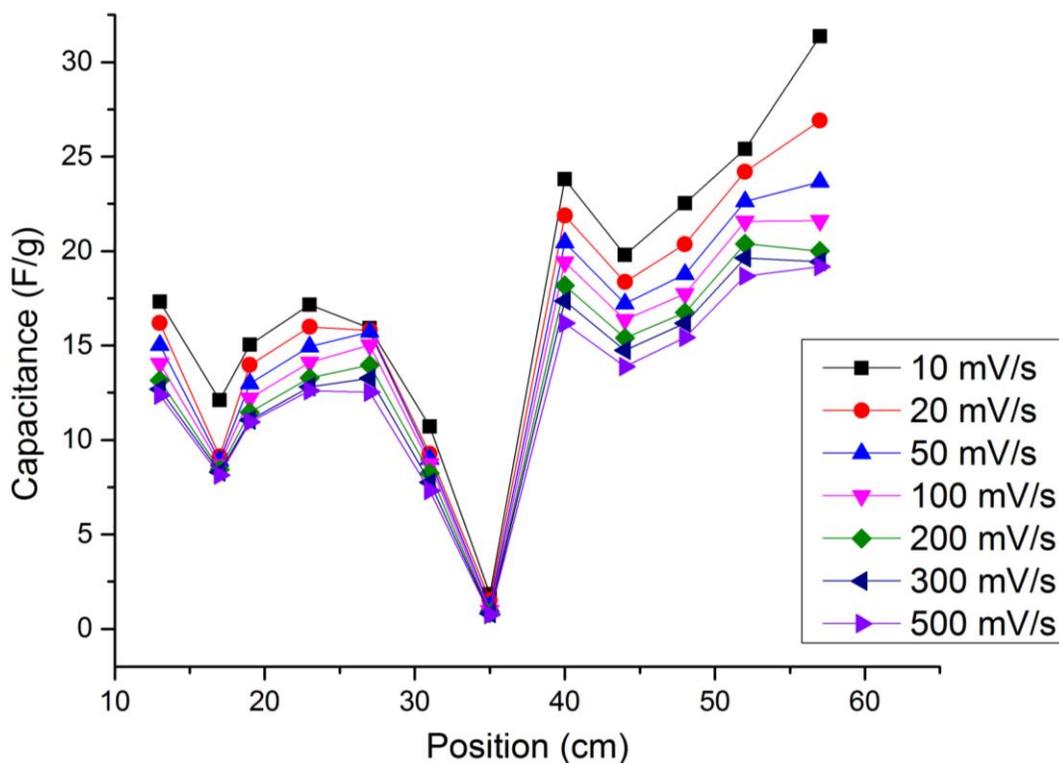
La **Figura 8.7** presenta los voltamperogramas cíclicos correspondientes a las muestras de CNx en los centímetros de la posición: 13, 16, 19, 23, 27, 31, 35, 40, 44, 48, 52 y 57 a lo largo del reactor, para diferentes velocidades de barrido 10, 20, 50, 100, 200, 300 y 500 mV/s.

Todos los voltagramas de las muestras presentan perfil de capacitancia por la contribución de la doble capa formada en la interface de las paredes gráficas y el electrolito; por otro lado, presentan comportamiento pseudocapacitivo a causa de los diversos grupos funcionales que se encuentran sobre la superficie (**Figura 6.5**) de los nanotubos de carbono. Ambas contribuciones (doble capa y pseudocapacitancia) tienen una capacitancia intrínseca en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno alrededor, tal como se muestra en la **Figura 8.8**.



**Figura 8.7** Voltagramas cíclicos (capacitancia en función de E/V (Ag/AgCl)) de las muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo del reactor 13, 16, 19, 23, 27, 31, 35, 40, 44, 48, 52 y 57 a diferentes velocidades de barrido 10, 20, 50, 100, 200, 300 y 500 mV/s.

Tomando como velocidad de barrido a 10 mV/s, en la primera muestra S-13 con capacitancia de valor aproximado de 17 F/g debido a su pequeño diámetro y largo el efecto de la capacitancia es posible que provenga de las nanopartículas con efecto de pseudocapacitancia.



**Figura 8.8** Capacitancia intrínseca de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno como función de la posición de la muestra para diferentes velocidades de barrido.

Después, en la muestra S-17 tiene el mayor efecto de doble capa por que el voltamperograma tiene la forma más cuadrada por lo que el efecto de doble capa tiene una capacitancia de  $\sim 12$  F/g; posteriormente, hasta la muestra S-27 se incrementa la capacitancia en forma similar a como aumenta la cantidad depositado (mg), por eso los nanotubos además de tener un efecto de doble capa con una mayor área superficial tienen una mayor cantidad de grupos oxigenados sobre su superficie; después, poco a poco se adentrará a la región donde se encuentra la mayor temperatura dentro del reactor al situarse en a la muestra S-35 la proporción de enlace  $sp^3$  es mayor, por ese motivo el efecto de doble capa en la capacitancia se reduce significativamente.

Por otro lado, la contribución de incorporación de nitrógeno resulta ser la menor proporción en el sitio donde se encuentra una mayor temperatura dentro del reactor ( $\sim 950$  °C), es decir, la temperatura de pirólisis es uno de los principales parámetros implicados en las propiedades estructurales y físico-químicas de los CNx. A temperaturas más bajas, aproximadas a 600 °C, se ha promovido el desorden

estructural, resultando en carbones con mayor superficie. A temperaturas de pirólisis superiores a 900 °C, las estructuras porosas del carbono empiezan a colapsarse, perdiendo área superficial y porosidad, a la vez se promueve la conductividad eléctrica a causa de un mayor grado de grafitización.

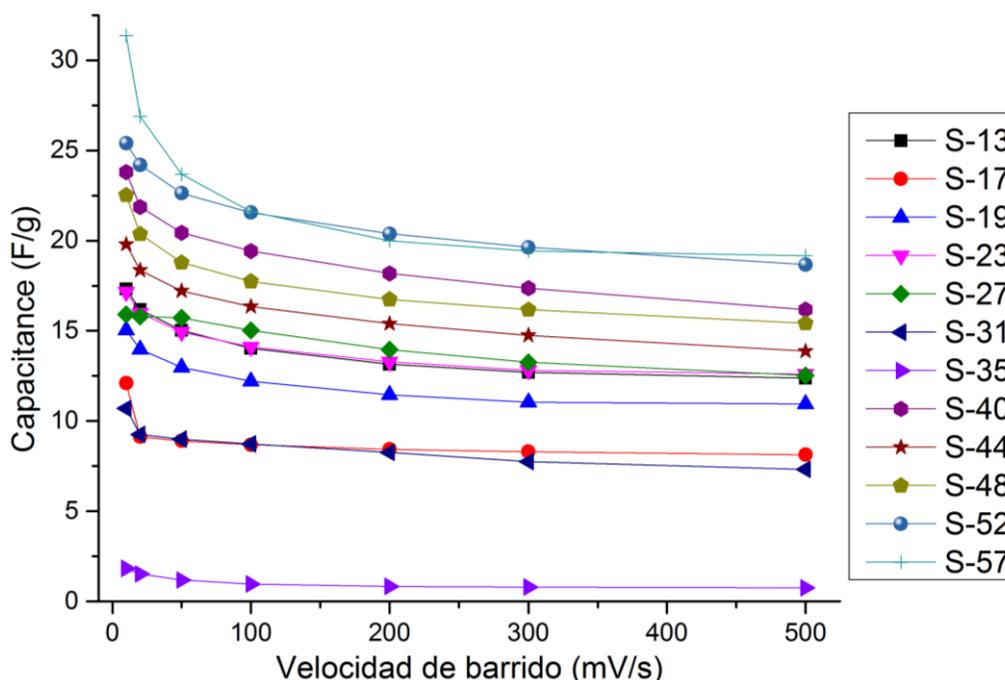
A partir de la posición de la muestra S-35 ocurre un incremento considerable en la capacitancia intrínseca de las muestras, esto constituye la evidencia de que el material nanoestructurado de carbono tiene mayor cantidad de defectos o mayor amorficidad sobre sus paredes gráficas, de manera que puede promover una mayor cantidad de área superficial activa en la capacitancia. Esto puede observarse en las micrografías de la morfología de los nanotubos de carbono hacia el final del reactor en la información **Suplementaria 4**, por lo anterior, se descarta que los grupos funcionales sean los responsables de dichos cambios ya que son muy similares, aunque lo anterior no signifique que dejen de tener contribución pseudocapacitiva.

Antes de terminar, cabe aclarar que los voltamperogramas presentan reacciones reversibles redox reversibles simétricas, son fácilmente visibles en forma de bordes sobresalientes a la forma curva rectangular típica. Estos procesos están directamente relacionados con los sitios de grupos nitrogenados y oxigenados sobre la red gráfica, y a la vez, al efecto de los grupos predominantes en el espectro FTIR asociados a los anillos heterocíclicos de nitrógeno (900  $\text{cm}^{-1}$  - 1100  $\text{cm}^{-1}$ ), nitrilo (2000  $\text{cm}^{-1}$  - 2350  $\text{cm}^{-1}$ ) y amida (2400  $\text{cm}^{-1}$ ). Estos procesos son de especial interés pues hasta donde llega nuestro conocimiento, aún no se clarifica la contribución pseudocapacitiva que tienen las diferentes formas de dopaje del nitrógeno sobre la red gráfica.

Lo recomendable hasta ahora, es continuar investigando este tópico con diferentes medios electrolíticos, por ejemplo, con perclorato de litio  $\text{LiClO}_4$  que es un medio neutral de solución acuosa.

Por último, debe resaltarse el efecto de la velocidad de barrido en materiales a base de carbono, tomando en cuenta que a velocidades más lentas los procesos del efecto de doble capa son más visibles, pues la velocidad de barrido se relaciona en proporción a la corriente que circula en la celda electrolítica. La **Figura 8.9** muestra

como la capacitancia varía en función de la velocidad de barrido, Éste comportamiento exponencial decreciente es común en diversos materiales con base de carbono. Lo interesante es la forma de la curva que se mantiene en los voltamperogramas de capacitancia en los nanotubos de carbono, aún a altas velocidades, ésto indica que es un buen candidato para dispositivos con cargas y descargas rápidas (**Figura 8.7**).



**Figura 8.9** Capacitancia de nanotubos de carbono en las muestras 13, 16, 19, 23, 27, 31, 35, 40, 44, 48, 52 y 57 a lo largo del reactor como función de diferentes velocidades de barrido.

## 8.5 Conclusiones

1. La capacitancia de las muestras presenta relación directa con la temperatura de pirólisis. A temperaturas más bajas a 700 °C las muestras presentan mayor desorden estructural resultando en nanoestructuras de carbono con mayor superficie, y de la misma manera, en las últimas posiciones del reactor se observa que el área activa de los CNx es mayor a causa de la mayor cantidad de defectos. Por el contrario, a temperaturas de pirólisis superiores a 900 °C, las estructuras de carbono empiezan a colapsarse, perdiendo área superficial y

ganando mayor porcentaje de grafitización  $sp^3$ , ello se aprecia en la evolución de los voltagramas de las muestras a lo largo del reactor (**Figura 8.7**).

2. Los voltamperogramas presentan reacciones reversibles redox reversibles simétricas, son fácilmente visibles en forma de bordes sobresalientes a la forma de curva rectangular típica. Estos procesos están directamente relacionados con los sitios de grupos nitrogenados y oxigenados sobre la red grafitica y al efecto de los grupos predominantes en el espectro FTIR asociados con los anillos heterocíclicos de nitrógeno ( $900\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), nitrilo ( $2000\text{ cm}^{-1}$  -  $2350\text{ cm}^{-1}$ ) y amida ( $2400\text{ cm}^{-1}$ ).
3. Todas las muestras de nanotubos dopados con nitrógeno tienen propiedades de capacitancia intrínseca, esto es por el efecto de doble capa (no farádico) y pseudocapacitancia (farádico) de los grupos funcionales, La capacitancia de las muestras depende de la posición dentro del reactor debido a las diversas temperaturas de pirólisis (**Figura 8.8**).
4. La forma curva en la capacitancia como función de E/V (Ag/AgCl) se mantiene aproximadamente uniforme a altas velocidades de barrido (200, 300 y 500 mV/s.), ello indica que la capacitancia de nanotubos de carbono, aún a altas velocidades es un buen candidato para dispositivos con cargas y descargas rápidas (**Figura 8.9**).

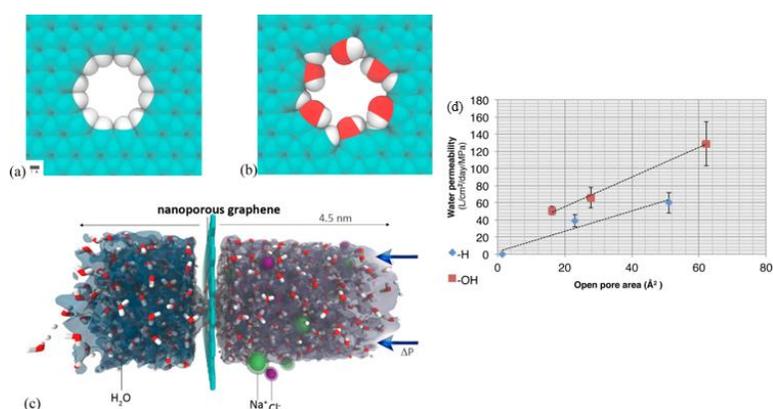
# CAPITULO 9: Desalinización de agua a través de membranas de óxido de grafeno

## 9.1 Introducción

A continuación, se trata la temática referente a la desalinización de agua a través de membranas anisotrópicas con película delgada del compuesto de óxido de grafeno sobre soporte de polisulfona. Éste proyecto se desarrolló de manera alterna al tema principal de esta tesis (nanotubos de carbono dopados con nitrógeno) y se ha dedicado este capítulo para exponer los resultados obtenidos en el tratamiento de desalinización de agua utilizando el compuesto de óxido de grafeno, el cual es un subproducto del grafeno y es considerado como material con base de carbono. Al final del capítulo, se describen los parámetros utilizados en la síntesis de óxido de grafeno y su variación respecto al rechazo de la solución salina con concentración de 0.2 wt. % dentro del rango de filtración por ósmosis inversa.

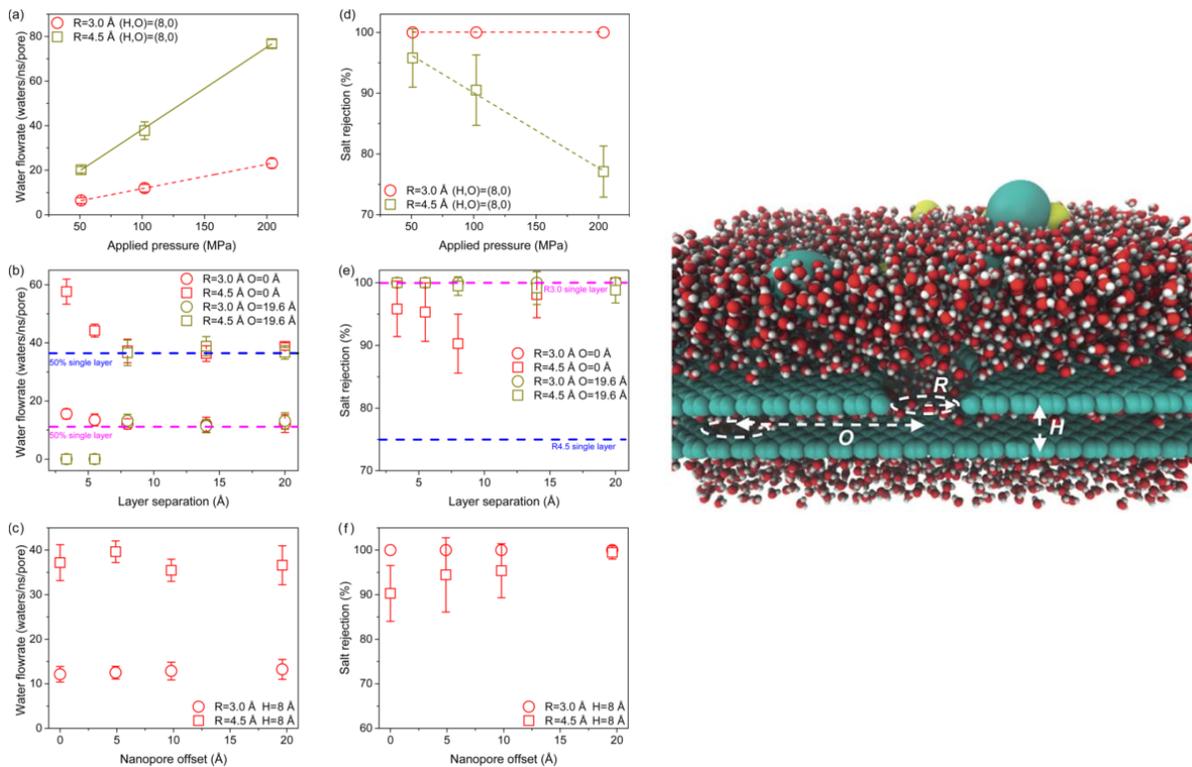
## 9.2 Óxido de grafeno en la desalinización de agua

Los compuestos con base de óxido de grafeno (GO) en el tratamiento de agua como el caso de la desalinización, son de gran interés por su gran potencial como materiales funcionales en aplicaciones de filtración en el rango de ósmosis inversa [106] [107].



**Figura 9.1** (a) Nanoporos de grafeno hidrogenados, (b) hidroxilados; (c) vista lateral del sistema de simulación dinámica molecular del rechazo de sales y filtración de moléculas de agua a través de un nanoporo en una red sp<sup>2</sup> de grafeno y (d) permeabilidad calculada del agua para el grafeno nanoporoso funcionalizado con hidrógeno e hidroxilo con diversos tamaños de poro. La permeabilidad del agua varía de manera aproximada y lineal con el área de los poros hidroxilados o hidrogenados [107].

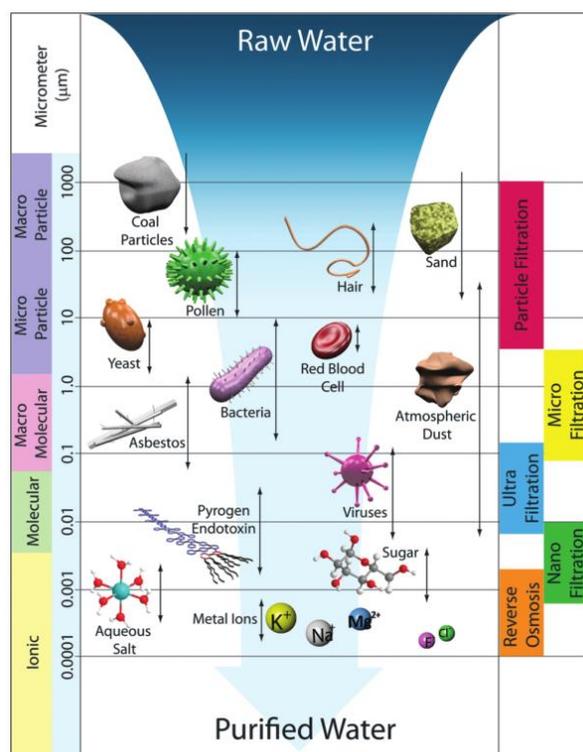
En el proceso de filtración con rango de ósmosis inversa dado en membranas de óxido de grafeno y grafeno exfoliado nanoporoso, entran varios factores que se han estudiado con base en la dinámica molecular y en gran medida empatan con los resultados experimentales [106] [108]. A grandes rasgos, se puede describir un sistema de filtración considerando los parámetros presentes en las capas de óxido de grafeno o grafeno exfoliado nanoporoso, ellos son: el radio del nanoporo ( $R$ ), la separación de capas ( $H$ ) y la distancia entre poro y poro ( $O$ )



**Figura 9.2** Efectos de los parámetros de configuración de la membrana de GO, filtración de agua por poro (a-c) y rechazo de la sal (d-f) de las membranas bicapa: (a, d) efectos de la presión, (b, e) efectos de la separación de capas en diferentes poros ( $O = 0 \text{ \AA}$  y  $O = 19,6 \text{ \AA}$ ), y (c, f) los efectos del desplazamiento de poro a una separación de capa con espaciado de  $8 \text{ \AA}$  [106].

Una de las principales razones por las que el óxido de grafeno es un compuesto idóneo para la desalinización de agua, es porque el tamaño del nanoporo en los defectos de la red  $sp^2$  es adecuado para evitar el paso, y a la vez rechazar por el efecto de la carga en los nanoporos, los iones comunes de las sales mediante los grupos oxigenados sobre su superficie. El GO puede depositarse sobre las superficies y forma una

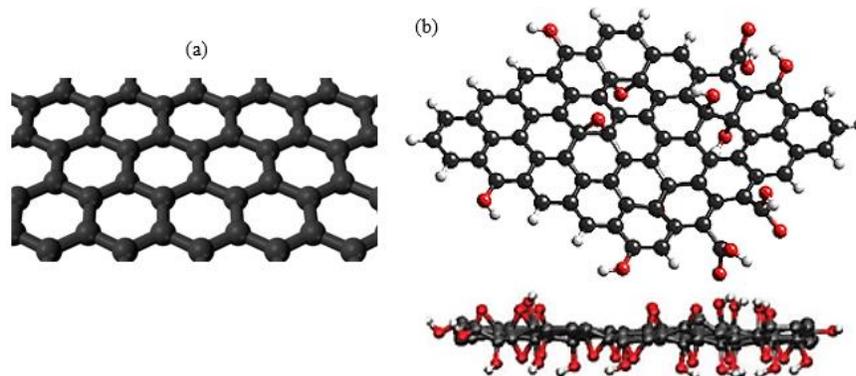
membrana de filtración que se encuentra en el rango de ósmosis inversa, estas membranas suelen ser tan densas que se consideran no porosas. En la actualidad se fabrican comercialmente membranas de separación en el rango de nano-filtración, que se han aplicado hasta ahora, en el tratamiento de agua con baja salinidad [109]; pero queda como reto la desalinización de agua a concentraciones por encima de la norma señalada como potable (0.05 wt. %) y hasta concentraciones de agua de mar (3.5 wt. %) mediante matrices porosas.



**Figura 9.3** Ilustración esquemática del espectro de diámetro medio del tamaño de filtración dividido por tamaño de partícula 0.0001 – 100 µm y rango de filtración: ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración y filtración convencional [109].

El óxido de grafeno pertenece al grupo de nanomateriales laminares caracterizado por un grosor en el mejor de los casos hasta una capa de grosor atómico o de pocas capas. Por otro lado, tiene un tamaño lateral grande en comparación con el espesor, y por tal razón es considerado material 2D nanoestructurado con defectos nanoporoso; sin embargo, por su alto grado de oxidación tiene gran cantidad de defectos sobre su superficie, menor conductividad y resistencia mecánica en comparación con el grafeno

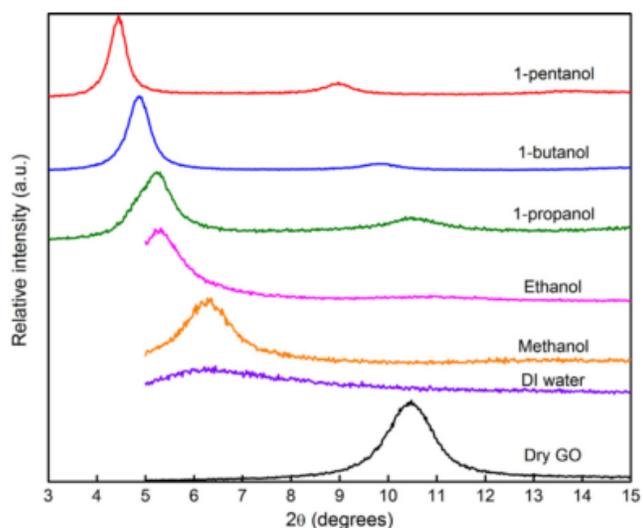
laminar (**Figura 9.4**), aunque por otro lado, los grupos oxigenados sobre su superficie le confieren propiedades de solubilidad en agua e hidrofiliidad. Los defectos sobre su superficie tiene tamaño de nanoporoso y poseen funcionalidades oxigenadas, los cuales, actúan como puertas de entrada y permiten el paso de moléculas del tamaño similar a la molécula de agua con mejor permeabilidad en comparación con las que no se encuentran oxigenadas (**Figura 9.1**). Además, éste material puede reducirse dando como resultando oxido de grafeno reducido (RGO); se puede obtener por diferentes métodos y resulta un material conductor susceptible de ser producido en grandes cantidades. Tanto el GO como el RGO tienen defectos dentro de su estructura, causados por los nanoporos, tales defectos resultan del tratamiento de oxidación durante la síntesis y por la presencia de grupos funcionales de oxígeno residuales o residuales reducidos. En el caso del RGO posee propiedades físicas y químicas atractivas muy diferentes de las del grafeno [110].



**Figura 9.4** Representación esquemática de (a) una red  $sp^2$  de grafeno, (b) una red de óxido de grafeno [111].

A diferencia del grafeno exfoliado nanoporoso, el GO contiene grupos funcionales con base de oxígeno e hidrógeno carboxílico (COOH), hidroxil (COH) y epoxy (C-O-C) que abren el abanico de posibilidades a una variedad de métodos de modificación química con enlaces covalentes sin mayor complicación. Para que la molécula de agua puede atravesar la lámina de óxido de grafeno, los nanoporos tienen carga negativa lo cual favorece la hidrofiliidad, otra de las ventajas es que este material puede ser depositado en capa tras capa [112].

Un parámetro crucial a considerar es el espaciado interplanar del GO pues ronda entre los  $\sim 8$  Å cuando se tiene en un medio seco, incluso hay trabajos científicos que logran modificarlo a tamaños mayores de  $\sim 13$  Å cuando se dispersa con soluciones polares [113]; sin duda este parámetro tiene efecto directo en que atraviese mayor o menor cantidad de moléculas dependiendo si incrementa o decrece la distancia entre los planos de óxido de grafeno.



**Figura 9.5** Patrones XRD de membranas de GO empapadas en varios disolventes polares  $\sim 8$ –  $13$  Å [113].

La síntesis del GO puede producirse en grandes cantidades mediante el método de Hummer modificado utilizando permanganato de potasio como oxidante. Uno de los factores más importantes durante la síntesis del GO es el grado de oxidación, porque cuánto más alta es la oxidación aumenta el grado de hidrofiliicidad en el compuesto y se tienen mayor cantidad de defectos de poros con funcionalidades de oxígeno sobre la superficie. Lo anterior es indicativo de que la carga acumulada en los nanoporos se refleja en toda el área de las hojas del GO, a la vez, éste parámetro está relacionado con el pH de la solución del GO. Al término, las dispersiones deben caracterizarse cuidadosamente de acuerdo al tamaño de hoja, grado de oxidación, pH y viscosidad; ello, para lograr reproducibilidad en los métodos de procesamiento de agua desarrollados sobre membranas [110].

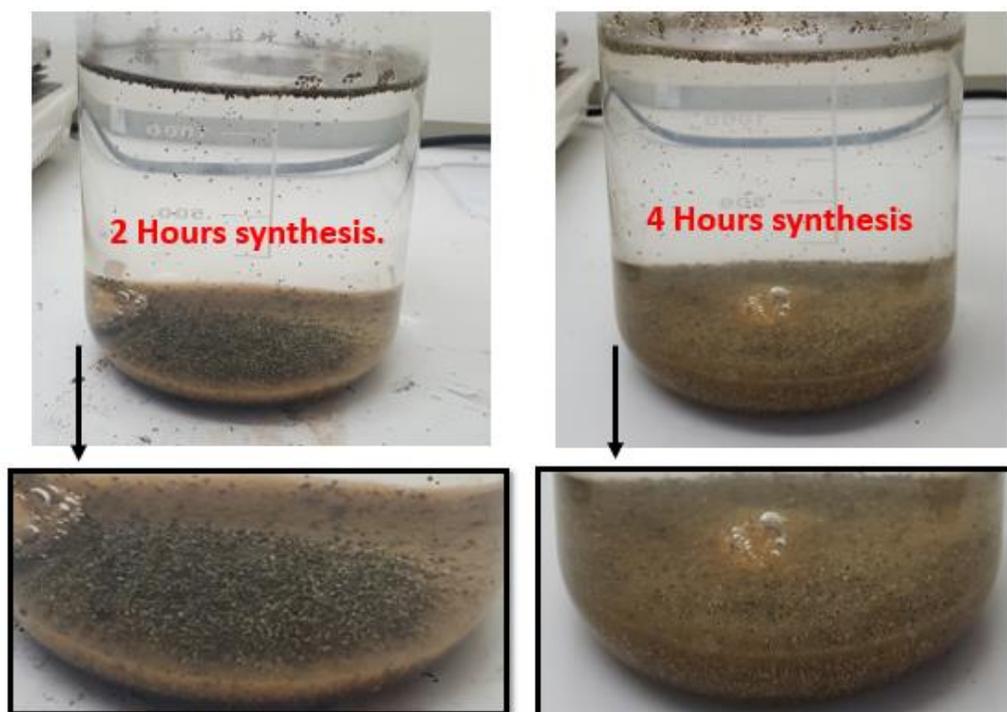
## 9.3 Experimental

### 9.3.1 Síntesis de óxido de grafeno

Para la síntesis del óxido de grafeno (**Figura 9.6**) se utilizó el método de Hummer modificado tomando como precursor el grafito. Para obtener el subproducto con base de material de carbono, primero se mezclaron 80 ml de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  con 15 ml de ácido fosfórico  $H_3PO_4$  en agitación magnética, después se añadieron 5 gr de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) a 40 °C. Se realizaron dos síntesis durante 2 y 4 horas respectivamente (**Figura 9.7**), después se enfrió la solución oxidada hasta llegar a temperatura ambiente y se neutralizaron con una solución al 1 wt. % de  $H_2O_2$  a 35 % de concentración; a continuación, se lavó el GO con 1L de agua para estabilizar el pH hasta 7; cada vez se decantó para añadir nuevamente 1L de agua. Se realizaron 4 síntesis, de las cuales dos de ellas recibieron 90 min de tratamiento de exfoliación mediante ultrasonificación, las otras dos fueron obtenidas sin exfoliación ultrasónica en la solución final del GO.



**Figura 9.6** Representación esquemática de la síntesis de óxido de grafeno mediante el método de Hummer modificado.



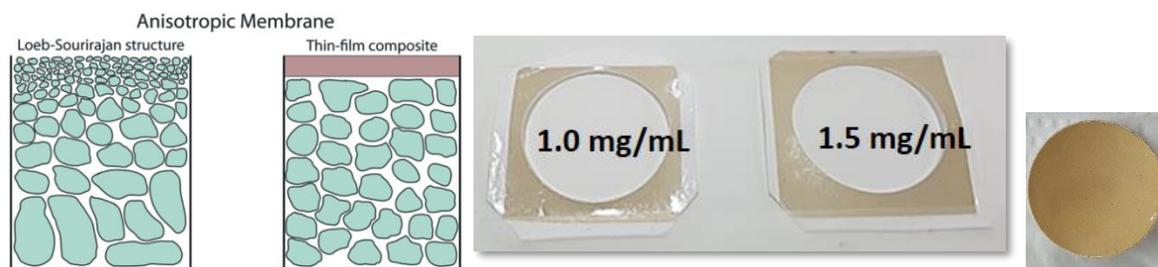
**Figura 9.7** Comparación de dos experimentos variando el tiempo en 2 y 4 horas para la síntesis de óxido de grafeno mediante el método de Hummer.

### 9.3.2 Preparación de membranas de GO para el tratamiento de desalinización de agua

Partiendo de la disolución de óxido de grafeno a dos concentraciones: 1.0 mg/ml y 1.5 mg/ml; se deposita con el sistema de spray-coating mediante el método de dispersión automatizada mediante la herramienta Toolbotics en modo airbrush sobre una membrana de polisulfona (**Figura 9.8**) de tal modo que se forma una membrana tipo anisotrópica con una capa delgada en la parte superior (**Figura 9.9**). Como adhesivo, previamente se añade a las membranas de polisulfona compuesto de Alcohol de polivinilo (PVA) al 1wt. % y se sumerge durante 1 hora la polisulfona en la solución. Posterior a la deposición, se corta con un molde de tamaño de la celda de filtración cross flow.



**Figura 9.8** Dispersión de la solución de óxido de grafeno mediante spray-coating en la membrana de polisulfona



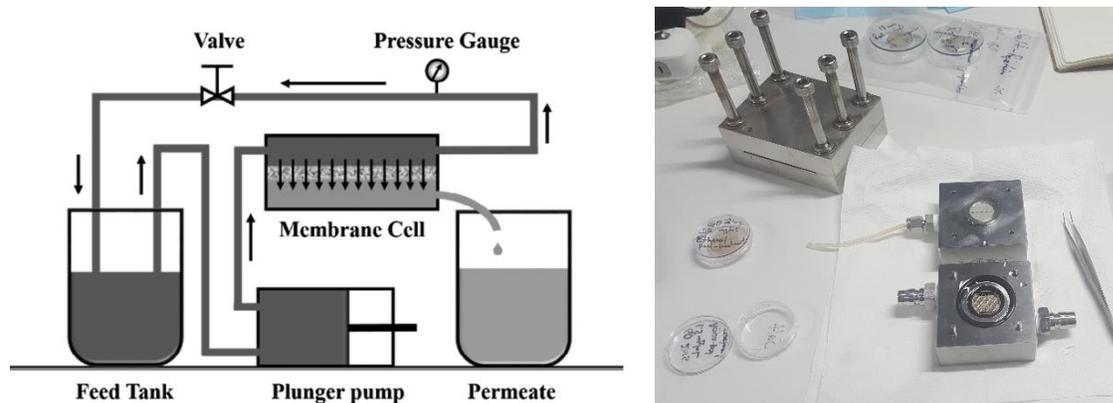
**Figura 9.9** Esquema de las clases de membranas anisotrópicas [114]. Membrana tipo compuesto de película delgada posterior a la deposición de solución de óxido de grafeno (1.0 y 1.5 mg/ml) sobre polisulfona.

### 9.3.3 Post-tratamiento térmico en la membrana de óxido de grafeno sobre polifulsóna

Continuo a la deposición de óxido de grafeno sobre la membrana de polisulfona, se realiza dos post-tratamientos para mejorar el desempeño del porcentaje de rechazo y en incremento del flujo de permeato. Primero es un pos-tratamiento térmico el cual consiste en dejar reposar la membrana en calentamiento térmico a 100 °C durante 60 minutos. El segundo post-tratamiento es la interacción de la membrana en soluciones polares (agua y etanol) buscando que las moléculas tengan un efecto de intercalación entre los planos del óxido de grafeno.

### 9.3.4 Sistema de filtración cross flow

Todas las evaluaciones de desempeño NF, se llevaron a cabo en un arreglo experimental del sistema cross-flow en las pruebas de laboratorio (**Figura 9.10**) con un área de membrana eficaz de 4.6 cm<sup>2</sup>. La solución fuente salina del sistema se preparó a una concentración de 0.2 wt. % de NaCl con agua desionizada y se presurizó a 5Mpa. Cada medición duro 24 horas.



**Figura 9.10** Esquema del sistema de prueba utilizado tipo cross-flow fabricado en el laboratorio [115]. Celda de filtración de membranas de GO/PSU usada para las pruebas realizadas en esta tesis.

Las características de filtración, incluyendo el flujo de permeación ( $F$ ) y Rechazo ( $R$ ) se determinaron en condiciones de estado estacionario. El flujo de permeación, se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

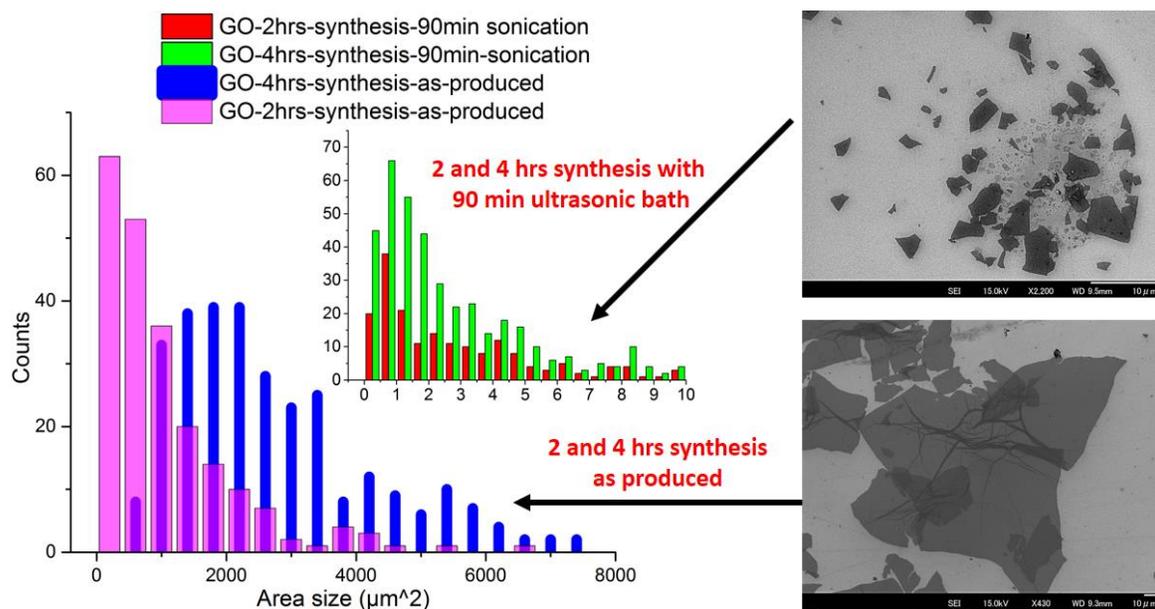
$$F = \frac{M}{(t)(A)(P)} \quad \text{Ecuación (9.1)}$$

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100\% \quad \text{Ecuación (9.2)}$$

### 9.1 Caracterización del tamaño de la hoja de óxido de grafeno

Después de la síntesis se caracterizó el tamaño de la hoja obtenida como función del tiempo de síntesis y tiempo de exfoliación; para esto, cada muestra a analizar se le dispersó sobre un sustrato de silicio, una pequeña concentración de la solución

original, ello, para medir la distribución de área en las hojuelas del GO en las cuatro síntesis. La **Figura 9.11** muestra la distribución de tamaños del área de las cuatro síntesis realizadas, dos de ellas con un tiempo de síntesis de 2 y 4 horas respectivamente. Además, a cada par de síntesis se les realizó un tratamiento con exfoliación por ultrasonido durante 90 minutos y otro sin exfoliación. En el caso de las síntesis que no recibieron tratamiento de exfoliación, el tamaño ronda los tres órdenes de magnitud mayor en comparación con los que fueron tratados con sonicación. Por otra parte, los dos casos de las síntesis de 4 horas, con exfoliación o sin ella, tienen un mayor tamaño en las hojas de óxido de grafeno hasta de 3 órdenes de magnitud mayor con respecto al GO sin sonicación.



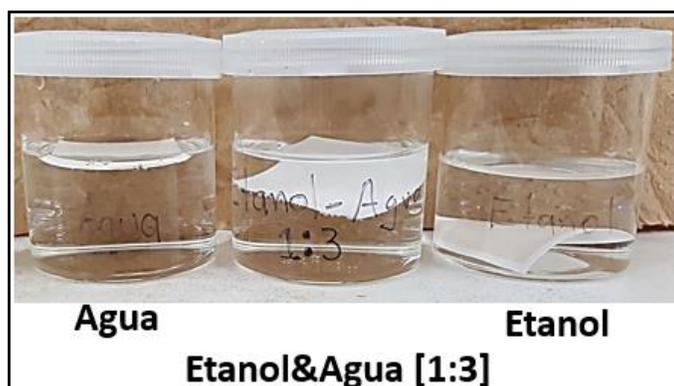
**Figura 9.11** Histogramas del tamaño de la hoja de óxido de grafeno para 2 y 4 hrs de síntesis con 0 min de tratamiento de exfoliación, por tratamiento de ultrasonido y con 90 min de tratamiento.

## 9.2 Variación de la concentración en la solución de GO VS interacción con solución polar

se realizaron mediciones mediante el sistema de cross flow a 5 MPa. Seguido de la deposición y post-tratamiento térmico a la membrana de óxido de grafeno sobre polisulfona y previo a la medición en el sistema de cross flow se deja en reposo la solución polar junto con la membrana de óxido de grafeno durante 60 minutos (**Figura 9.12**) para conocer el efecto o tendencia que tiene el segundo post-tratamiento en la

interacción con las soluciones polares; se espera que las soluciones polares tengan efecto de intercalación entre los planos de óxido de grafeno permitiendo que el flujo de moléculas de agua sea mayor, así mismo, ésto significa que tiene mayor probabilidad de permear iones de sal, y por eso mismo, se miden con tres soluciones polares para averiguar su tendencia en rechazo de sal (%) y flujo ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ ) a 5Mpa de presión.

Se dejó como parámetro fijo la síntesis de 2 horas con exfoliación de 90 minutos, se variaron los parámetros de concentración de óxido de grafeno (mg/ml), y las soluciones polares etanol y agua, así como la combinación de ellas con relación etanol – agua [1:3] en volumen. Se midieron dos concentraciones de GO a 1.0 mg/ml y 1.5 mg/ml. La **Figura 9.13** ilustra como la tendencia de 1.5 mg/ml en concentración de óxido de grafeno tiene el mejor desempeño de rechazo de sal y flujo en la variación de las tres soluciones polares.

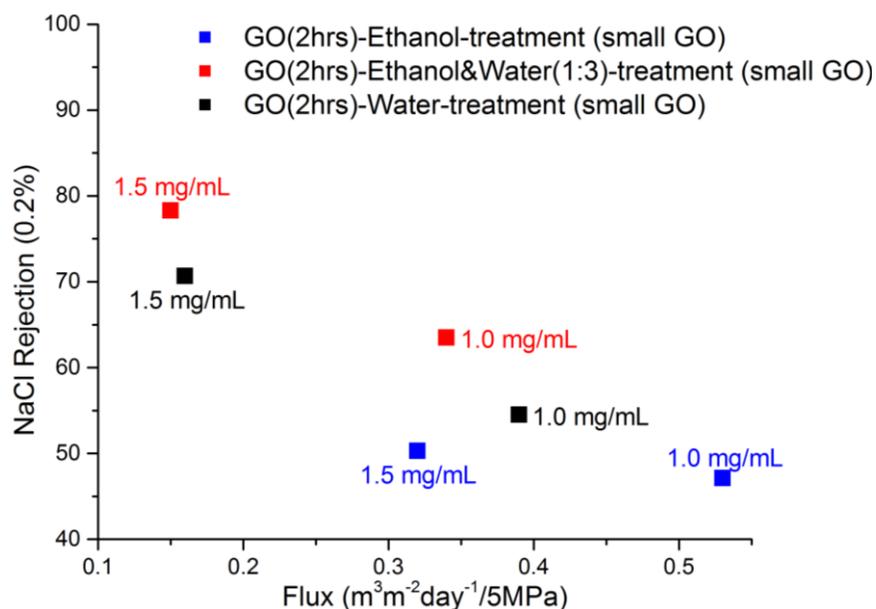


**Figura 9.12** Membranas de óxido de grafeno en reposo dentro de las soluciones de agua, etanol -agua [1:3] volumen y etanol.

Cabe mencionar que el rechazo de sal de la membrana de polisulfona sin la capa activa del compósito de óxido de grafeno, se encuentra cercano a 0 % con un flujo de  $\sim 14 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$  a una presión de 5 MPa; es decir, que la membrana de polisulfona usada como soporte de la capa activa del compósito de óxido de grafeno, tiene contribución nula en el proceso de filtración de los iones de sodio y cloro; lo anterior sucede porque la membrana de polisulfona se encuentra dentro del rango de nano-filtración (**Figura 9.3**) y todo el proceso de desalinización de agua la realiza el material

de capa delgada depositado sobre la membrana base (óxido de grafeno). Sin embargo, la membrana de polisulfona proporciona consistencia mecánica al compuesto en el tipo de membrana anisotrópica, además le confiere propiedades de adhesión entre la interface de PVA y el GO tal que mantenga regular la superficie de la membrana de óxido de grafeno.

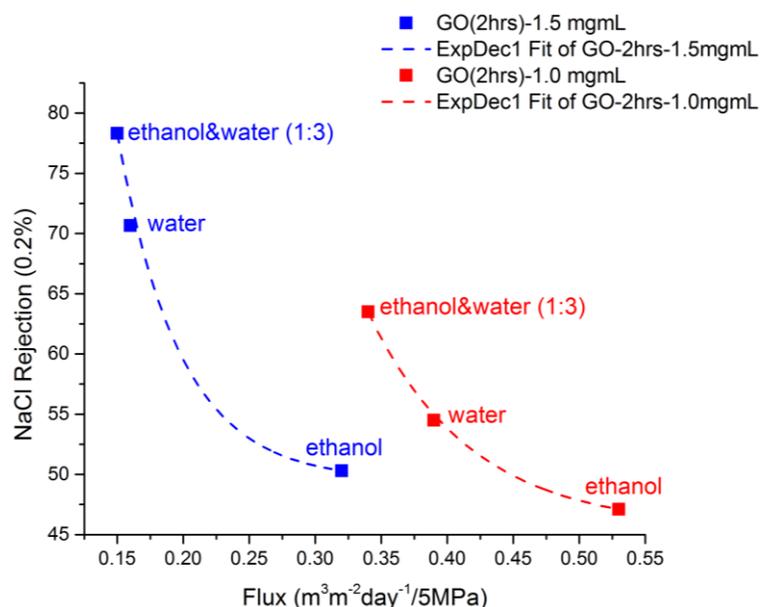
En todos los casos, la mejor actuación es usando una concentración de 1.5 mg/ml de óxido de grafeno y la combinación de etanol-agua [1:3] en volumen, rondando el ~ 80 % de rechazo de sal. En los tres casos conforme aumenta la concentración de sal el flujo disminuye. Por otra parte, se observa cómo las soluciones de etanol, agua y su combinación tienen un efecto dependiente en los dos parámetros; es decir, que si el espaciado interplanar aumenta se obtiene mayor flujo, pero a su vez el rechazo de los iones de sal es menor.



**Figura 9.13** Rechazo y flujo de solución salina al (0.2 wt. %) con membranas de óxido de grafeno. Síntesis de 2 horas, variando los parámetros de concentración de óxido de grafeno (mg/ml) y soluciones polares agua, etanol.

La **Figura 9.14** ilustra cómo las tres soluciones siguen una tendencia similar en las dos concentraciones de óxido de grafeno. Nótese que la mejor solución para la

desalinización en términos de mayor rechazo de sal, es la combinación de soluciones de agua y etanol en la relación [1:3] de volumen.



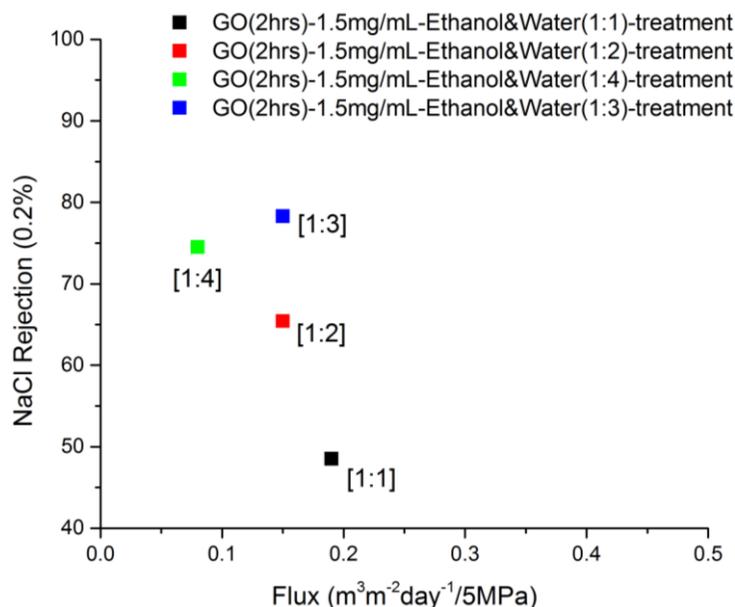
**Figura 9.14** Tendencia al rechazo y flujo de solución salina al (0.2 wt. %) con membranas de óxido de grafeno. Síntesis de 2 horas, variando los parámetros de concentración de óxido de grafeno (mg/ml) y soluciones polares agua, etanol.

La interacción de las soluciones polares con la membrana de óxido de grafeno con respecto de la síntesis de 2 horas, debiera tener su similar en cuanto a tendencia de rechazo contra flujo en la variación de concentraciones y relación con las demás síntesis, por lo que se omiten las mediciones con las otras síntesis.

### 9.3 Variación de concentración en las soluciones polares

La combinación de las soluciones de etanol-agua con concentración [1:3] en volumen, es la que tiene el mejor porcentaje de rechazo de sal. Después se intentó variar la concentración en volumen para la mezcla de soluciones de etanol-agua en relaciones [1:1], [1:2] y [1:4] para la síntesis de GO de dos horas con 90 minutos de exfoliación. La **Figura 9.15** ilustra la tendencia que tienen las diferentes concentraciones en la mezcla de agua - etanol [X : Y] en volumen. En términos de mayor rechazo de sal, la combinación de agua - etanol con relación [1:3] de volumen, tiene el mejor desempeño

por ubicarse en el máximo de rechazo de sal comparada con las demás concentraciones.



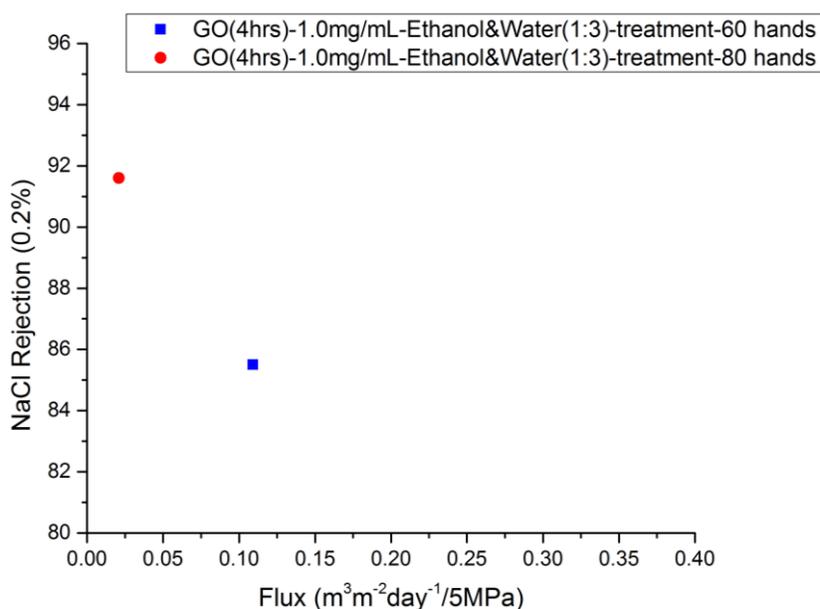
**Figura 9.15** Rechazo contra flujo de solución salina (0.2 wt. %) variando la concentración en la solución de post-tratamiento etanol agua en relación: [1:1], [1:2], [1:3] y [1:4].

Caso parecido a resultados previos, es la interacción de las mezclas en soluciones polares con la membrana de óxido de grafeno respecto a la síntesis de 2 horas, ésta debería tener su similar tendencia en el caso las demás síntesis, pero se mantiene el parámetro de mejor rechazo para posteriores mediciones.

#### 9.4 Variación del tiempo de síntesis y tamaño de la hoja de óxido de grafeno

Los resultados anteriores indican que a mayor concentración en la dispersión de óxido de grafeno sobre la membrana de polisulfona, se obtiene el mayor porcentaje de rechazo de sal, sin embargo, el flujo disminuye conforme el rechazo aumenta. Los siguientes parámetros para medir el rechazo de la solución salina al 0.2 wt. %, es la cantidad de veces que se deposita la solución de óxido de grafeno sobre la superficie de la polisulfona, pues se conoce que el espesor de la película es proporcional al flujo y al rechazo de sal [116] [117].

Se mantiene como parámetros fijos, la concentración de las soluciones de dispersión del GO a 1.5mg/ml en la síntesis de 4 horas; la cual, tiene el mayor tamaño de la hoja de óxido de grafeno. La **Figura 9.16** muestra como a mayor cantidad de repeticiones en la deposición de concentración de óxido de grafeno sobre la superficie de la polisulfona, se obtiene un mayor rechazo de la solución salina, pero a su vez el flujo disminuye. Para el caso de 80 repeticiones, el porcentaje de rechazo de sal se encuentra próximo al ~ 92 % en rechazo de sal.

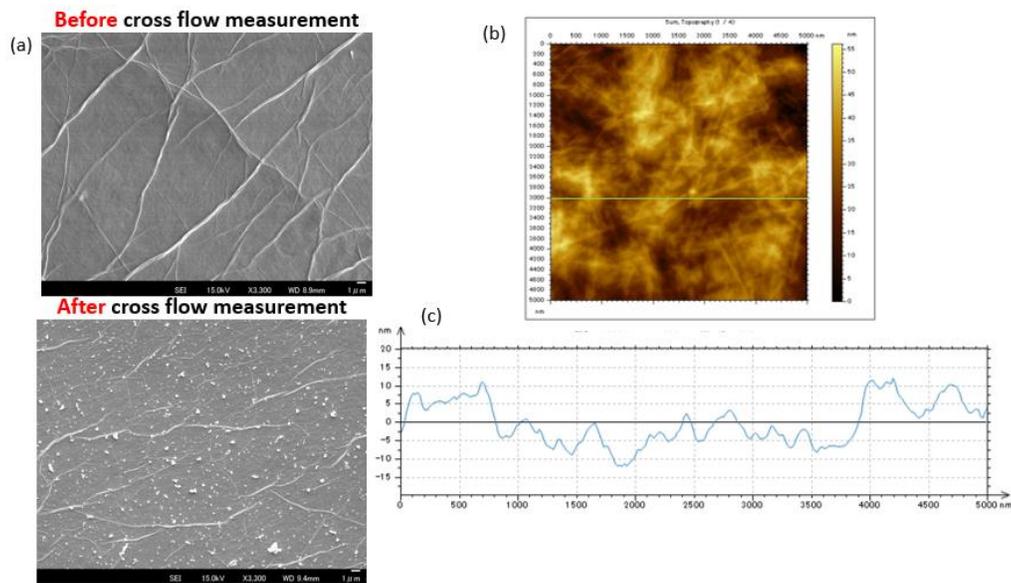


**Figura 9.16** Rechazo contra flujo de solución salina (0.2 wt. %) variando la cantidad de deposición sobre la membrana de polisulfona a 60 y 80 veces de repetición.

### 9.5 Morfología de la membrana de óxido de grafeno sobre polisulfona

A continuación, se analiza la morfología de la deposición automatizada de spray coating en la superficie de la membrana de óxido de grafeno sobre polisulfona y sobre un sustrato de silicio. Las condiciones de deposición de la membrana de óxido de grafeno sobre polisulfona y sobre el sustrato de silicio (imagen AFM) se realizaron en las mismas condiciones de deposición utilizando la síntesis de 4 horas sin exfoliar, a una concentración de 1.5 mg/ml de GO y con 30 repeticiones sobre los sustratos.

La **Figura 9.17 a), b)** ilustra la morfología de la membrana de óxido de grafeno sobre la polisulfona, previo y posterior a las mediciones con el sistema. En la micrografía posterior a la medición del sistema cross flow sobresalen partículas de residuos en la superficie de la membrana; la cual por su forma irregular se cree que tales partículas son óxidos de hierro provenientes de las tuberías metálicas del sistema de medición que han sufrido corrosión por la circulación de agua salada en el interior.



**Figura 9.17** (a) Morfología superficial de la membrana de óxido de grafeno sobre polisulfona previo y posterior a las mediciones de rechazo de solución salina (0.2 wt. %) a través del sistema cross flow; (b) micrografía AFM de la superficie de la membrana de óxido de grafeno. (c) perfil de altura sobre la superficie de la membrana de óxido de grafeno (línea verde).

Del análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) sobre la deposición de GO en el sustrato de silicio se toma el perfil de altura, éste perfil nos permite conocer la morfología que tiene la deposición de óxido de grafeno mediante el sistema de spray coating. Se toma del trazo de línea verde de la **Figura 9.17 b)** que oscila en valores aproximados entre -10 y +10 nm a lo largo del trazo de línea. Cabe mencionar que los valores obtenidos del perfil de altura son una muestra representativa del total del área de deposición, además entrega información sobre la uniformidad de la superficie posterior a la deposición.

## 9.6 Conclusiones

1. La síntesis de óxido de grafeno mediante el método de hummers tiene mayor obtención de subproducto con el tiempo de síntesis de 4 horas.
2. La exfoliación tiene un efecto significativo de reducción del área en las láminas de óxido de grafeno. El tamaño del área de la hoja de GO tiene ~ 3 órdenes de magnitud mayor del tamaño del área cuando no se realiza tratamiento de exfoliación, ello, si se compara con el que recibe tratamiento de exfoliación durante 90 minutos en condiciones de síntesis iguales.
3. A mayor concentración (mg/ml) de dispersión en la solución de óxido de grafeno, el porcentaje de rechazo de sal aumenta, y el flujo de permeato disminuye. La variación en la concentración de soluciones de óxido de grafeno, tiene una tendencia decreciente cuando se comparan las concentraciones de 1.5 mg/ml y 1.0 mg/ml (**Figura 9.13**).
4. La combinación de soluciones en la relación etanol-agua [1:3] en volumen, tiene mejor resultado en el aumento del porcentaje de rechazo de sal (0.2 wt. %) en el post-tratamiento de la membrana de óxido de grafeno sobre polisulfona (**Figura 9.14**).
5. La mezcla de las soluciones etanol-agua en la relación de concentración [1:3] en volumen, tiene el mayor efecto en porcentaje de rechazo de sal (**Figura 9.15**).
6. A mayor cantidad de repeticiones en la deposición de solución de óxido de grafeno sobre la superficie de la polisulfona, se obtiene un mayor rechazo de la solución salina; pero a su vez el flujo disminuye.
7. En la mejor condición empírica de rechazo de solución salina (0.2 wt. %), el permeato tiene un porcentaje de rechazo de sal de ~ 92 % con el uso de la síntesis de 4 horas, el cual, tiene el tamaño de área en las hojas de óxido de grafeno con mayor concentración en la solución a 1.5 mg/ml y una deposición sobre la membrana de polisulfona de 80 repeticiones (**Figura 9.16**).

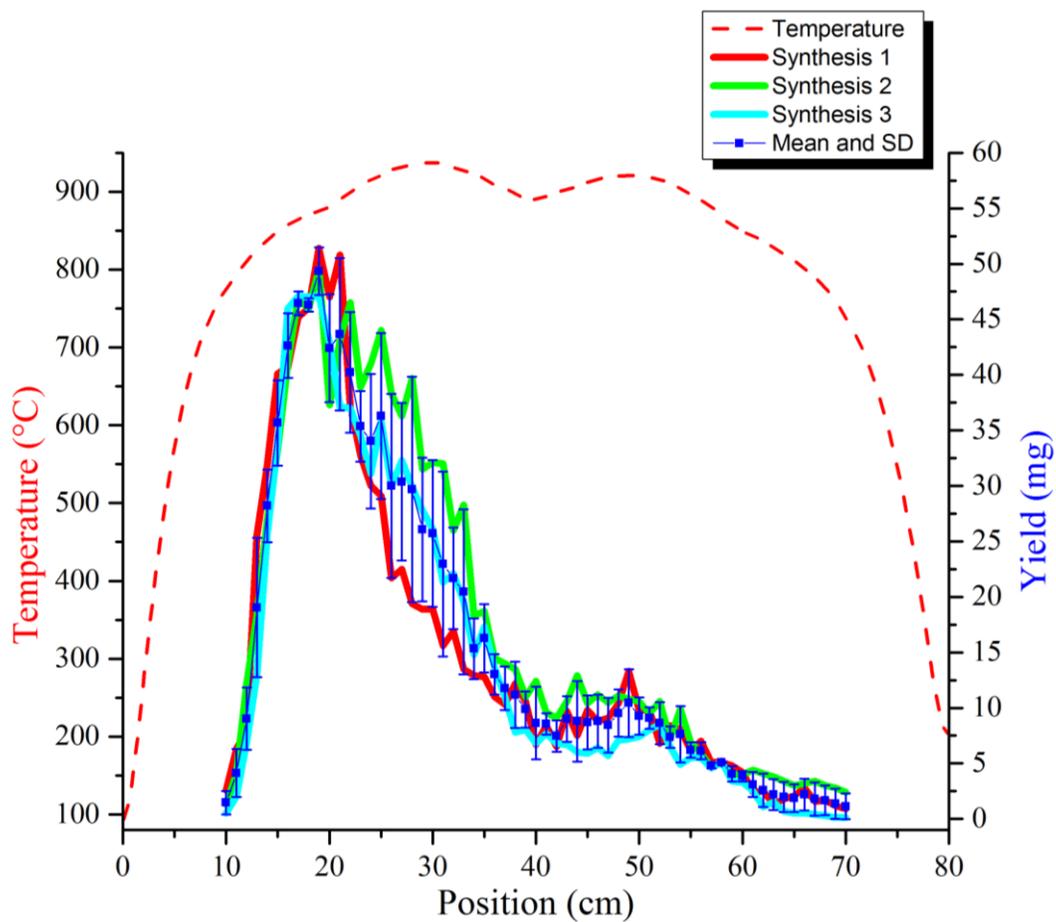
## Perspectivas

A estos momentos tenemos un sistema caracterizado y controlado de producción de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno tal que nos permite seleccionar los diferentes tipos de funcionalidades del nitrógeno a conveniencia de la demanda de la aplicación. Como trabajo de investigación futuro se tiene el interés en realizar diferentes pruebas empleando las nanoestructuras para diversos campos como el de funcionalización de las nanoestructuras con moléculas como fármacos, decoración con nanopartículas sobre las paredes de los nanotubos con nanopartículas metálicas de diferentes metales como la plata o el cobre; también se tiene el interés en seguir realizando pruebas de voltamperometría para ver el efecto capacitivo que tiene la intercalación de litio en los CNx, por otro lado, nos gustaría conocer los procesos pseudocapacitivos debido a las reacciones oxidación-reducción en los CNx. Por último, emplearemos los CNx con sitios preferenciales piridínicos para realizar mediciones de reducción de oxígeno (ORR) así como sus propiedades de actividad catalítica. Por último, tenemos especial interés por realizar pruebas de toxicidad para demostrar la biocompatibilidad de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en colaboración con la división de biología molecular del IPICYT.

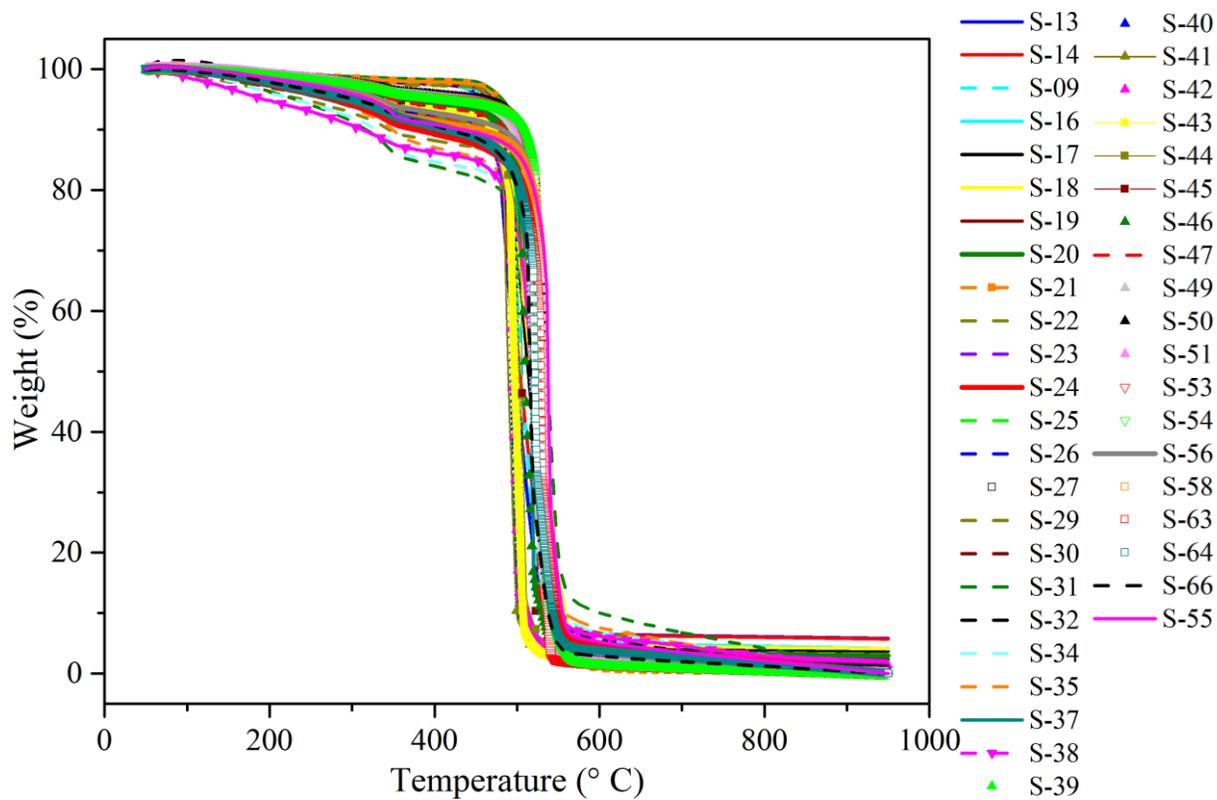
Por otro lado, se continuará investigando en la línea del óxido de nanoestructuras con base de carbón como pueden ser los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, así como otras estructuras desarrolladas recientemente (nanoesponjas de carbono dopadas con nitrógeno)

## Información suplementaria

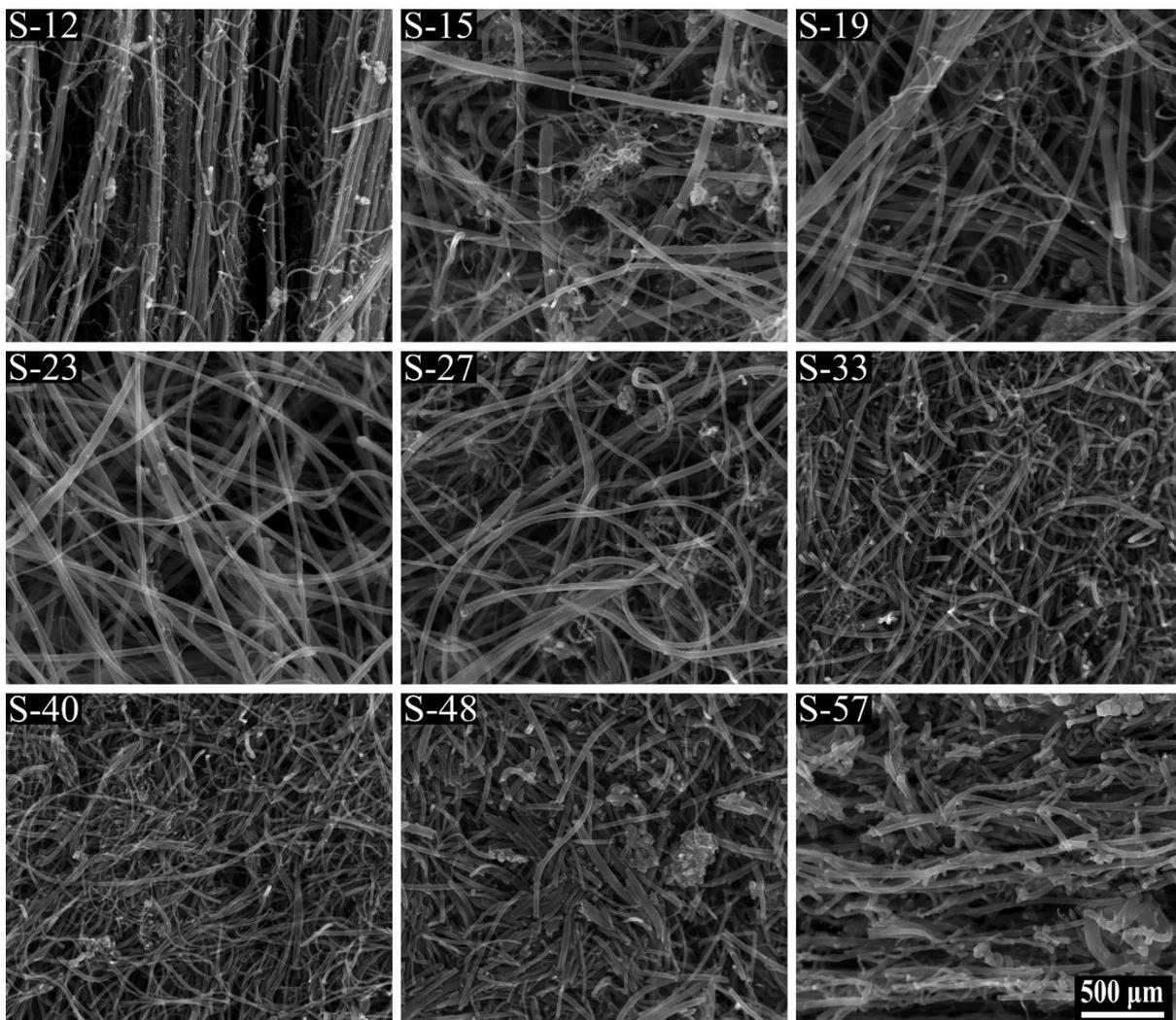
**Suplementaria 1** Perfil del peso obtenido a lo largo del reactor de las tres síntesis realizadas. Perfil de temperatura a lo largo del reactor.



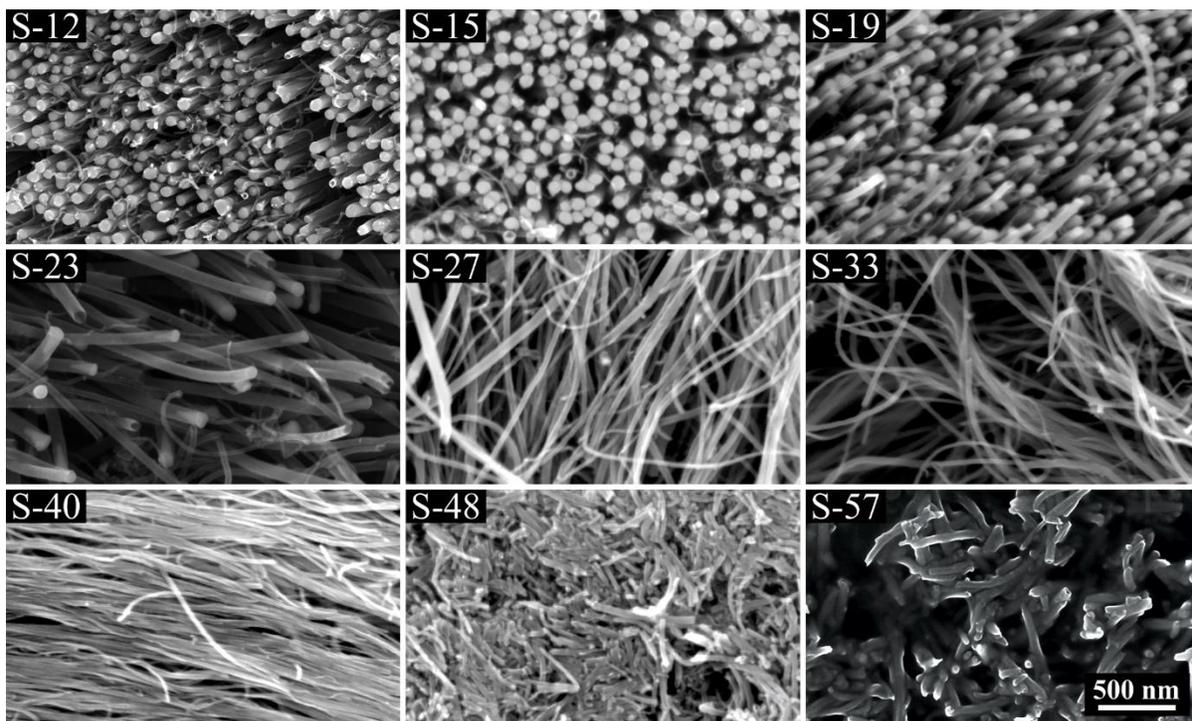
**Suplementaria 2** Curvas características del análisis termogravimétrico en varias muestras de CNx a lo largo del reactor. Se empleó gas oxígeno a un flujo de 20.0 ml/min con velocidad de temperatura de calentamiento constante desde los 20 °C hasta 950 °C a 10 °C/min.



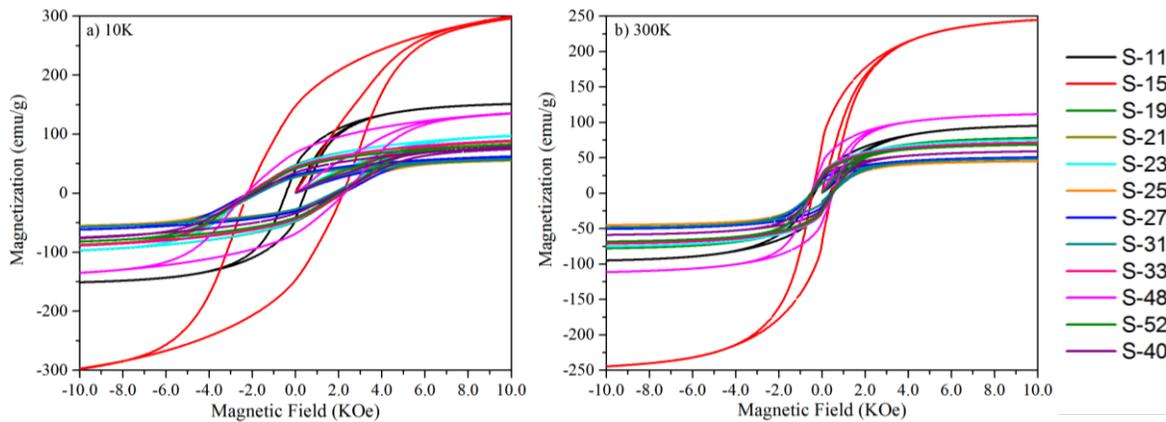
**Suplementaria 3** Mosaico de micrografías SEM de las muestras CNx: S-12, S-15, S-19, S-23, S-27, S-33, S-40, S-48, S-57 a lo largo del reactor. Nanotubos dispersados con una orientación aleatoria.



**Suplementaria 4** Mosaico de micrografías SEM de las muestras CNx: S-12, S-15, S-19, S-23, S-27, S-33, S-40, S-48, S-57 a lo largo del reactor. Se observan las morfologías de los nanotubos as-produced.



**Suplementaria 5** Curvas de histéresis de las muestras CNx a 10 y 300 K.



**Suplementaria 6** Estimación de la cantidad en peso (mg) de las nanopartículas de la fase mayoría de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>C que se encuentra en cada una de las muestras caracterizadas adheridas sobre las paredes de los CNx

Compuesto / peso molecular		átomo	número de átomos	peso atómico c/elemento (g/mol)	peso por elemento de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wt. (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.68 8	Fe	2	55.845	111.690	69.943
		O	3	15.999	47.998	30.057
						100.000

Peso molecular C/unitaria		átomo	número de átomos	peso atómico c/elemento (g/mol)	peso por elemento de Fe <sub>3</sub> C	Wt. (%)
Fe <sub>3</sub> C	718.18 0	Fe	12	55.845	670.140	93.311
		C	4	12.011	48.043	6.690
						100.000

Peso molecular C/unitaria		átomo	número de átomos	peso atómico c/elemento (g/mol)	peso por elemento de Fe-a	Wt. (%)
Fe-a	111.69 0	Fe	2	55.845	111.690	100.000

Muestra	Peso CNx (mg)	Residuos wt. % (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Peso Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de residuos (mg)	Peso de Fe proveniente de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	Fe proveniente de Fe <sub>3</sub> C (mg)	Fe proveniente de Fe-alfa (mg)
11	4.2	8.116	0.341	0.238	0.222	0.238
15	4.2	5.013	0.211	0.147	0.137	0.147
19	4.2	3.548	0.149	0.104	0.097	0.104
21	4.0	3.760	0.150	0.105	0.098	0.105
23	4.2	3.903	0.164	0.115	0.107	0.115
25	3.7	5.048	0.187	0.131	0.122	0.131
27	5.5	5.746	0.316	0.221	0.206	0.221
31	4.3	4.247	0.183	0.128	0.119	0.128
33	4.2	3.110	0.131	0.091	0.085	0.091
40	4.0	3.260	0.130	0.091	0.085	0.091
48	2.9	3.722	0.108	0.075	0.070	0.075
53	4.9	4.231	0.207	0.145	0.135	0.145

**Suplementaria 7** malla de acero cortada y etiquetada para introducir dentro los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.



**Suplementaria 8** Concentrado de pesos de malla y material de análisis

Malla	cm	Peso malla (mg)	Peso malla + muestra (mg)	Peso neto muestra (mg)	Observaciones
a	13	1122.7	1131.9	9.2	-
b	57	1180.9	1183.5	2.6	
c	52	1094.1	1094.1	3.7	-
d	35	1076.7	1082.2	5.5	Perdió ~ 1.5 mg en proceso
e	27	1211.5	1240.4	9.3	-
f	23	1175.9	1185.4	9.5	-
h	44	1092.5	1092.5	4.4	-
i	16	1148.9	1158.1	9.2	-
j	48	1110.8	1113.7	2.9	Perdió ~2 mg en proceso
k	23*	1131.3	1.1378	6.5	*Esta muestra se usó como prueba (sonicada en agua)
l	31	1169.3	1178.1	8.8	Perdió ~.5 mg en proceso
m	19	1184.0	1193.5	9.5	-
n	40	1117.7	1121.2	3.5	-

## Bibliografía

- [1] Reza Maleki Moghadama, Seyyed Ahmad Hosseini, Manouchehr Salehi, «The influence of Stone – Thrower – Wales defect on vibrational characteristics of single-walled carbon nanotubes incorporating ... PhD Project View project,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 62, pp. 80-89, 2014.
- [2] L. Samuelson, I.P. Batra, and C. Roetti,, «A comparison of electronic properties of,» *Solid State Communications*, vol. 33, pp. 817-820, 1980.
- [3] C. Dekker, «Carbon nanotubes as molecular quantum wires,» *Physics Today*, vol. 52, pp. 22-28, 1999.
- [4] Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon.,» *Nature*, vol. 8, pp. 354-356, 1991.
- [5] M. Terrones, «SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY : Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,» *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, pp. 419-501, 2003.
- [6] Humberto Terrones & Mauricio Terrones, «Curved nanostructured materials,» *New Journal of Physics*, vol. 5, pp. 1261-12637, 2003.
- [7] Z.Q. Li , C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, «X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon,» *CARBON*, vol. 45, nº 8, pp. 1686-1696, 2007.
- [8] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, P. C. EKLUND, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Kathie Sauer of the University of Kentucky: International Standard Book Number: 0-12-221820-5- Academic Press, 1995.
- [9] Kuanping Gong, Feng Du, Zhenhai Xia, Michael Durstock, Liming Dai, «Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction.,» *Science*, vol. 323, pp. 760-4, 2009.
- [10] Lingmin Liao,, Chunxu Pan, «Enhanced Electrochemical Capacitance of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Synthesized from Amine Flames,» *Soft Nanoscience Letters*, vol. 01, pp. 16-23, 2011.

- [11] Chuan Wang, Jialu Zhang, Kounghmin Ryu, Alexander Badmaev, Lewis Gomez De Arco, and Chongwu Zhou, «Wafer-Scale Fabrication of Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors for Display Applications,» *Nano letters*, vol. 9, n° 12, pp. 4285-4291, 2009.
- [12] Philip G. Collins, «DEFECTS AND DISORDER IN CARBON NANOTUBES,» *Oxford Univ. Press, Oxford, 2009*, vol. Oxford Handbook of Nanoscience and Technology, 2009.
- [13] Edward N. Nxumalo and Neil J. Coville, «Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review,» *Materials*, vol. 3, pp. 2141-2171, 2010.
- [14] Villalpando-Paez, F. Zamudio, A. Elias, A.L. Son, H. Barros, E.B. Chou, S.G. Kim, Y.A. Muramatsu, H. Hayashi, T. Kong, J. Terrones, H. Dresselhaus, G. Endo, M. Terrones, M. Dresselhaus, M.S., «Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes,» *Chemical Physics Letters*, vol. 424, pp. 345-352, 2006.
- [15] A. Marchand, J. V. Zanchetta, «Proprietes electroniques d'un carbone dope a l'azote,» *Carbon*, vol. 3, p. 483, 1966.
- [16] K. Takeya, K. Yazawa, «Unusual galvanomagnetic properties of pyrolytic,» *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 19, p. 138, 1964.
- [17] T. Belz, A. Baue, J. Find, M. G"unter, D. Herein, H. M"ockel, N. Pf"ander, H. Sauer, G. Schulz, J. Sch"utze, O. Timpe, U. Wild, R. Schl"ogi, «Structural and chemical characterization of N-doped nanocarbons,» *Carbon*, vol. 36, p. 731, 1998.
- [18] S. Latil et al. , «Mesoscopic Transport in Chemically Doped Carbon Nanotubes,» *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 92, n° 25, 2004.
- [19] Ruitao Lv, Qing Li, Andr"es R. Botello-M"endez, Takuya Hayashi, Bei Wang, Ayse Berkdemir, Qingzhen Hao, Ana Laura El"as, Rodolfo Cruz-Silva, Humberto R. Guti"errez, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Jun Zhu, Morinobu Endo, Humberto Terrones, «Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing,» *Scientific Reports*, vol. 2, pp. 1-8, 2012.

- [20] «SIESTA WEB PAGE,» SIESTA, 15 01 2002. [En línea]. Available: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>. [Último acceso: 28 06 20017].
- [21] E. Gracia-Espino, F. López-Urías, H. Terrones and M. Terrones, «Doping (10, 0)-Semiconductor Nanotubes with Nitrogen and Vacancy Defects,» *Materials Express*, vol. 1, pp. 127-135, 2011.
- [22] Lv, Ruitao, Li, Qing, Botello-Méndez, Andrés R., Hayashi, Takuya, «Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing,» *Scientific Reports*, vol. 2, pp. 1-8, 2012.
- [23] Duck Hyun Lee, Won Jun Lee, Won Jong Lee, Sang Ouk Kim and Yong-Hyun Kim, «Theory, synthesis, and oxygen reduction catalysis of Fe-porphyrin-like carbon nanotube,» *Physical Review Letters*, vol. 106, pp. 8-11, 2011.
- [24] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, «Elastic properties of C and Bx Cy Nz composite nanotubes,» *Phys. Rev. Lett*, vol. 80, p. 4502, 1999.
- [25] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, «Elastic properties of single-wall,» *Appl. Phys. A. Mater*, vol. 68, p. 287, 1999.
- [26] R. P. Gao, Z. L. Wang, Z. G. Bai, W. A. de Heer, L. M. Dai, M. Gao, «Nanomechanics of individual carbon nanotubes from pyrolytically grown arrays,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 622, 2000.
- [27] R. S. Salas, Síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno: un estudio sistematico, San Luis Potosí, S.L.P.: UASLP, facultad de ciencias., 2015.
- [28] «BW TEK Spectroscopy Partner,» Theory of Raman Scattering, 1 01 2017. [En línea]. Available: <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>. [Último acceso: 28 06 2017].
- [29] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, M. O. Vazquez-Lepe, « Practical Methods for Background Subtraction in Photoemission Spectra,» *Surf. Interface Anal.*, vol. 46, pp. 897-905, 2014.
- [30] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, F.S. Aguirre-Tostado, M.O. Vazquez-Lepe, «The slope-background for the near-peak regimen of photoemission

- spectra,» *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 189, pp. 76-80, 2013.
- [31] «Fast Disinfection of Escherichia coli Bacteria Using Carbon Nanotubes Interaction with Microwave Radiation,» *Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 9, p. 458943, 2013.
- [32] By Unyong Jeong, Xiaowei Teng, Yong Wang, Hong Yang, and Younan Xia, «Superparamagnetic Colloids : Controlled Synthesis and Niche Applications,» *Advanced. Materials*, vol. 19, pp. 33-60, 2007.
- [33] Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson and T. Randall Lee, «Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles,» *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, pp. 15977-16009, 2013.
- [34] G. Z. Chen, «Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation,» *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, pp. 245-255, 2013.
- [35] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito y A. Jorio, «Raman spectroscopy of carbon nanotubes,» *Physics Reports*, p. 47–99, 2005.
- [36] A. C. Ferrari and J. Robertson, «Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon,» *Physical Review B*, vol. 64, nº 7, p. 075414, 2001.
- [37] A. C. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,» *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 47-57, 2007.
- [38] MILDRED S. DRESSELHAUS, ADO JORIO and MARCOS A. PIMENTA, «Resonance Raman spectroscopy in one-dimensional carbon materials,» *An Acad Bras Cienc*, vol. 78, nº 3, pp. 423-439, 2006.
- [39] M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, H. Kuzmany, «Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 1324-1327, 2000.
- [40] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, «Structural (n,m) determination of isolated

- single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 1118-1121, 2001.
- [41] A.G. Souza Filho, S.G. Chou, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Lei An, J. Liu, Anna K. Swan, M.S., «Stokes and anti-Stokes Raman spectra of small diameter isolated,» *Phys. Rev.*, vol. 69, p. 115428, 2004.
- [42] J. Kürti, V. Zólyomi, M. Kertesz, G.Y. Sun, «The geometry and the radial breathing mode of carbon nanotubes: beyond the,» *New J. Phys.*, vol. 5, p. 125, 2005.
- [43] R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, V. N. Popov,, «Fine structure of the radial breathing mode of doublewall,» *Phys. Rev.*, vol. 72, p. 161404, 2005.
- [44] C. Domingo y G. Santoro, «Fig. 6. Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono,» *Opt. Pura Apl.*, pp. 175-186, 2007.
- [45] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, «Optical properties of single-wall carbon nanotubes,» *Synthetic Met.*, vol. 103, pp. 2555-2559, 1999.
- [46] S. COSTA, E. BOROWIAK-PALEN, M. KRUSZYŃSKA, A. BACHMATIUK, R. J. KALEŃCZUK, «Fig. 3 (b) Characterization of carbon nanotubes,» *Materials Science-Poland*, vol. 26, n° 2, pp. 433-441, 2008.
- [47] S. Vollebregt, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y. Hou, C.I.M. Beenakker, «Influence of the growth temperature on the first and second order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers,» *CARBON*, vol. 50, pp. 3542-3554, 2012.
- [48] Saito R, Jorio A, Filho AGS, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Pimenta MA., «Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering,» *Phys Rev Lett.*, vol. 88, pp. 027401-027401, 2002.
- [49] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,» *Nature*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.
- [50] «Shimada T, Sugai T, Fantini C, Souza M, Cancado LG, Jorio A, et al.,» *Origin of the 2450 cm<sup>-1</sup> Raman bands in HOPG, single single-wall and double-wall carbon nanotubes*, vol. 43, p. 1049–1054, 2005.

- [51] Reich S, Thomsen C., «Raman spectroscopy of graphite. Phil,» *Phil Trans Math Phys Eng Sci*, vol. 362, n° 1824, pp. 2271-2288, 2004.
- [52] Tiva Sharifi, Florian Nitze, Hamid Reza Barzegar, Cheuk-Wai Tai, et al., «Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion,» *Carbon*, vol. 50, pp. 3535-3541, 2012.
- [53] Saito, R. and Jorio, A. and Souza Filho, A. G. and Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S. and Pimenta, M. A., «Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering,» *Phys. Rev. Lett*, vol. 88, p. 27401, 2001.
- [54] S. Vollebregt, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y.Hou, C.I.M. Beenakker, «Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers,» *Carbon*, vol. 50, n° 10, pp. 3542-3554, 2012.
- [55] L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. A. Kinloch, I. P. Asanov, A. G. Kurennya, A. G. Kudashov, X. Chen y H. Song., «Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes,» *Physica Status Solidi (B)*, vol. 245, n° 10, pp. 1971-1974, 2008.
- [56] «Synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes and monitoring of doping by Raman spectroscopy,» *Wu Mu-Hong, Li Xiao, Pan Ding, Liu Lei, Yang Xiao-Xia, Xu Zhi, WangWen-Long*, vol. 22, p. 086101, 2013.
- [57] Bepete, George Tetana, Zikhona N. Lindner, Susi Rümmele, Mark H. Chiguvare, Zivayi Coville, Neil J., «The use of aliphatic alcohol chain length to control the nitrogen type and content in nitrogen doped carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 52, pp. 316-325, 2012.
- [58] Maciel I O, Anderson N, Pimenta M A, Hartschuh A, Qian H H, Terrones M, Terrones H et al., «Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes,» *nature materials*, vol. 7, pp. 878-883, 2008.

- [59] George Bepete, Zikhona N. Tetana, Susi Lindner, Mark H. Rummeli, «The use of aliphatic alcohol chain length to control the nitrogen type and content in nitrogen doped carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 52, pp. 316-325, 2013.
- [60] Bruna, M., Ott, A. K., Ijäs, M., Yoon, D., Sassi, U., & Ferrari, A. C. (2014). Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene. *ACS Nano*, 8(7), 7432–7441. <http://doi.org/10.1021/nn502676g>, «Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene,» *ACS Nano*, vol. 8, n° 7, pp. 7432-7441, 2014.
- [61] A. C. Ferrari and J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,» *Physical Review B*, vol. 61, pp. 14095-14107, 2000.
- [62] C. P. Ewels and M. Glerup, «A Review of Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes,» *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, n° 9, pp. 1345-1363, 2005.
- [63] M. Bruna, A. K. Ott, M. Ijas, D. Yoon, U. Sassi, A. C. Ferrari., «Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene,» *ACS Nano*, vol. 8, pp. 7432-7441, 2014.
- [64] Andrea C. Ferrari, Denis M. Basko, «Supplementary Information for “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,» *Nature*, vol. 8, pp. 1-13, 2013.
- [65] Indhira O. Maciel, Neil Anderson, Marcos A. Pimenta, Achim Hartschuh, Huihong Qian, Mauricio Terrones, Humberto Terrones., «Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes,» *nature*, vol. 7, pp. 878-883, 2008.
- [66] Yoshiyuki Miyamoto, Marvin L. Cohen and Steven G. Louie, «THEORETICAL INVESTIGATION OF GRAPHITIC CARBON NITRIDE AND POSSIBLE TUBULE FORMS,» *Solid State Communications*, vol. 102, n° 8, pp. 605-608, 1997.
- [67] H.Sjöström, S.Stafström, M.Boman, and J.-E.Sundgren, «Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerene like Microstructure,» *PHYSICAL REVIEW LETTER*, vol. 75, n° 7, pp. 1336-1339, 1995.

- [68] Paul E. Lammert, Vincent H. Crespi, and Angel Rubio, «Stochastic Heterostructures and Diodium in B?N-Doped Carbon Nanotubes,» *Physical Review Letters*, vol. 87, n° 13, p. 136402, 2001.
- [69] S. Trasobares, O. Stéphan, C. Colliex, W. K. Hsu, H. W. Kroto, «Compartmentalized CN<sub>x</sub> nanotubes: Chemistry, morphology, and growth,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, p. 116, 2002.
- [70] Andriy H. Nevidomskyy, Ga, «Nevidomskyy, A. H., Csányi, G., & Payne, M. C. (2003). Chemically Active Substitutional Nitrogen Impurity in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 91(10), 105502. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.105502>,» *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 105502, 2003.
- [71] M.Zhao, Y.Xia, J.P .Le wis, and R.Zhang,, «First-principles calculations for nitrogen-containing single-walled carbon nanotubes,» *J. Appl. Phys.*, vol. 94, p. 2398, 2003.
- [72] J. Robertson, C.A. Davis, «Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon,» *Diamond and Related Materials*, vol. 4, pp. 441-444, 1995.
- [73] G. Keskar, R. Rao, J. Luo, J. Hudson, A. M. Rao, «Growth, nitrogen doping and characterization of isolated single-wall carbon nanotubes using liquid precursors,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 412, p. 268, 2005.
- [74] E.M.M. Ibrahim, Vyacheslav O. Khavrus, Albrecht Leonhardt, Silke Hampel, Steffen Oswald, Mark H. Rummeli, Bernd Büchner, «Synthesis, characterization, and electrical properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content,» *Diamond and Related Materials*, vol. 19, n° 10, pp. 1199-1206, 2010.
- [75] Maryam Khazaei, Wei Xia, Gerhard Lackner, Rafael G. Mendes, Mark Rümme, Martin Muhler & Doru C. Lupascu, «Dispersibility of vapor phase oxygen and nitrogen functionalized multi-walled carbon nanotubes in various organic solvents,» *Scientific Reports*, vol. 6, p. 26208, 2016.

- [76] «The Nanotect®», TAKENAKA SEISAKUSHO, 2011. [En línea]. Available: <http://www.takenaka-mfg.com/technologies/nanotect.html>. [Último acceso: 15 Mayo 2017].
- [77] S. S. Meysami, Development of an Aerosol-CVD technique for the production of CNTs with integrated Online Control, University of Oxford : Departament od Materials-Wolson Collage, 2013.
- [78] Lucy M. Ombaka, Patrick G. Ndungu and Vincent O. Nyamori, «Pyrrolic nitrogen-doped carbon nanotubes: physicochemical properties, interactions with Pd and their role in the selective hydrogenation of nitrobenzophenone,» *RSC Adv.*, vol. 5, nº 1, pp. 109-122, 2015.
- [79] Won Jun Lee, Uday Narayan Maiti, Ju Min Lee, Joonwon Lim, Tae Hee Han and Sang Ouk Kim, «Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications.,» *Chemical Communications*, vol. 52, pp. 6818-30, 2014.
- [80] Vinod K. Gupta and Tawfik A. Saleh, «Synthesis of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites ; Adsorption,» *Carbon Nanotubes - From Research to Applications*, pp. 295-312, 2011.
- [81] K.Jiang, A.Eitan, L.S.Schadler, P.M.Ajayan, R.W. Siegel, N.Grobert, M.Mayne, M.Reyes-Reyes, H.Terrones, and M.Terrones, «Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes,» *Nanoletters*, vol. 3, p. 275, 2003.
- [82] Wirth, Christoph T. et. al., «The Phase of Iron Catalyst Nanoparticles during Carbon Nanotube Growth,» *Chem. Mater*, vol. 24, pp. 4633-4640, 2012.
- [83] D. Meneses-Rodríguez, E. Muñoz-Sandoval, G. Ramírez-Manzanares, D. Ramírez-González, S. Díaz-Castañón, J. C. Faloh-Gandarilla, A. Morelos-Gómez, F. López-Urías, and M. Terrones, «Magnetic properties of encapsulated nanoparticles in nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes embedded in SiO<sub>x</sub> matrices.,» *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 10, pp. 5576-5582, 2010.

- [84] A. Leonhardt, M. Ritschel, D. Elefant, N. Mattern, K. Biedermann, S. Hampel, «Controlling the quantity of  $\alpha$ -Fe inside multiwall carbon nanotubes filled with Fe-based crystals: The key role of vapor flow-rate,» *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 074315, 2005.
- [85] A. Leonhardt, S. Hampel, C. Muller, I. Monch, R. Koseva, M. Ritschel, D. Elefant, K. Biedermann and B. Bucher, «Catalyst film preparation for efficient growth of carbon nanotubes filled with iron nanowires,» *Chem. Vap. Deposition*, vol. 12, p. 380, 2006.
- [86] R. Lv, S. Tsuge, X. Gui, K. Takai, F. Kang, T. Enoki, J. Wei, J. Gu, K. Wang and D. Wu,, «In situ synthesis and magnetic anisotropy of ferromagnetic buckypaper,» *Carbon*, vol. 47, p. 1141, 2009.
- [87] H. Terrones, F. Lopez-Urias, E. Muñoz-Sandoval, J. A. Rodriguez-Manzo, A. Zamudio, A. L. Elias M. Terrones, «Magnetism in Fe-based and carbon nanostructures: Theory and applications,» *Solid State Sci.*, vol. 8, pp. 303-320, 2006.
- [88] O. H., «Metals Handbook,» *9th ed., 9: Metallography and Microstructures*, 1985.
- [89] S. I. Nikitenko, Yu. Koltypin, I. Felner, I. Yeshurun, A. I. Shames, J. Z. Jiang, V. Markovich, G. Gorodetsky, and A. Gedanken, «Tailoring the Properties of Fe-Fe<sub>3</sub>C Nanocrystalline Particles Prepared by Sonochemistry,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 7620-7626, 2004.
- [90] Aaron Morelos-Gomez, Florentino Lopez-Urias, Emilio Muñoz-Sandoval, Cindi L. Dennis, Robert D. Shull, Humberto Terrones and Mauricio Terrones, «Journal of Materials Chemistry,» *Controlling high coercivities of ferromagnetic nanowires encapsulated in carbon nanotubes*, vol. 20, pp. 5906-5914, 2010.
- [91] Jiao, J.; Seraphi, S.; Wang, X.; Withers, J., *J. Appl. Phys.*, vol. 80, p. 103, 1996.
- [92] D. AlMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits., «Magnetic properties of Fe deposited into anodic alumina oxide pores as a function of particle size,» *J. Appl. Phys.*, vol. 70, pp. 4421-4425, 1991.
- [93] «Magnetism in Fe-based and carbon nanostructures: Theory and applications.,» *Solid State Sciences*, vol. 8, pp. 303-320, 2006.

- [94] «Magnetic texture in iron nanowire arrays,» *Nanotech*, vol. 15, pp. 485-489, 2004.
- [95] Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, s. Bandyopadhyay, D. J. Sellmyer, «Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays,» *Phys. Rev. B.*, vol. 65, p. 134426, 2002.
- [96] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, S. Bandyopadhyay, «Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter,» *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 4718-4720, 2000.
- [97] S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, A.D. Balaev, A.G. Kudashov, A.V. Okotrub, «Magnetic properties of ferromagnetic nanoparticles Fe<sub>3</sub>C in carbon nanotubes,» *Extrapolation*, vol. Third Moscow International Symposium on Magnetism, pp. 6-9, 2005.
- [98] Luo Ning, Li Xiaojie, Wang Xiaohong, Yan Honghao, Zhang Chengjiao, Wang Haitao, «Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron / iron carbide nanoparticles by a detonation method,» *CARBON*, vol. 48, n° 13, pp. 3858-3863, 2010.
- [99] «Tuning and understanding the supercapacitance of heteroatom-doped graphene,» *Yingke Zhoua, Xiao Xu, Bin Shan, Yanwei Wen, Tingting Jiang, Jiming Lu*, vol. 1, pp. 103-111, 2015.
- [100] J. Robertson,, «Amorphous Carbon,,» *Advances in Physics*, vol. 35, p. 317, 2006.
- [101] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, «Desolvation of Ions in Subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory,,» *Angew Chem*, vol. 120, p. 3440, 2008.
- [102] Rinita Rajbhandari, Lok Kumar Shrestha, Bhadra Prasad Pokharel and Raja Ram Pradhananga, «Development of Nanoporous Structure in Carbons by Chemical Activation with Zinc Chloride,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, pp. 2613-2623, 2013.
- [103] A.K. Cuentas-Gallegos, N. Rayón-López, L.M. Mejía, H. Villafán Vidales, M. Miranda-Hernández, M. Robles, J. Muñiz-Soria, «Porosity and Surface

Modifications on Carbon Materials for Capacitance Improvement,» pp. 1-24, 2006.

- [104] Yan-Sheng Li, Jia-Liang Liao, Shan-Yu Wang & Wei-Hung Chiang, «Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons,» *Scientific Reports*, vol. 6, p. 22755, 2016.
- [105] M.P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, «High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte,» *CARBON*, vol. 48, n° 15, pp. 4351-5361, 2010.
- [106] David Cohen-Tanugi, Li-Chiang Lin, and Jeffrey C. Grossman, «Multilayer Nanoporous Graphene Membranes for Water Desalination,» *Nano Letters*, vol. 16, pp. 1027-1033, 2016.
- [107] David Cohen-Tanugi and Jeffrey C. Grossman, «Water desalination across nanoporous graphene,» *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3602-3608, 2012.
- [108] Arash Aghigh, Vahid Alizadeh, H.Y.Wong, Md. ShabiullIslam, Nowshad Amin, Mukter Zaman, «Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review,» *Desalination*, vol. 365, pp. 389-397, 2015.
- [109] Anna Lee, Jeffrey W. Elamb and Seth B. Darling, «Membrane materials for water purification: design, development, and application,» *Environmental Science: Water Research & Technology*, vol. 2, n° 1, pp. 17-42, 2016.
- [110] Rodolfo Cruz-Silva, Morinobu Endo and Mauricio Terrones, «Graphene oxide films, fibers, and membranes,» *Nanotechnology Reviews*, vol. 5, pp. 377-391, 2016.
- [111] Chih-Jen Shih, Shangchao Lin, Richa Sharma, Michael S. Strano, and Daniel Blankschtein, «Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions : A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study,» *ACS Publications*, vol. 28, pp. 235-241, 2012.
- [112] Yongjiao Zhao, Chun Li, Xiaoyan Fan, Jiasheng Wang, Guang Yuan, Xinxiang Song, «Study on the separation performance of the multi-channel reduced

- graphene oxide membranes,» *Study on the separation performance of the multi-channel reduced graphene oxide membranes*, vol. 384, pp. 279-286, 2016.
- [113] Renlong Liu, Girish Arabale, Jinseon Kim, Ke Sun, Yongwoon Lee, «Graphene oxide membrane for liquid phase organic molecular separation,» *Carbon*, vol. 77, pp. 933-938, 2014.
- [114] Yi You et al., *Nanoscale*, 2015.
- [115] Lin Wang, Naixin Wan, Jie Li, Jinwen Li, Wenqin Bian, Shulan Ji, «Layer-by-layer self-assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance,» *Separation and Purification Technology*, vol. 160, pp. 123-131, 2016.
- [116] Hubiao Huang, Zhigong Song, Ning Wei, Li Shi<sup>1</sup>, Yiyin Mao, Yulong Ying, Luwei Sun, Zhiping Xu<sup>2</sup> & Xinsheng Peng, «Ultrafast viscous water flow through nanostrand- channelled graphene oxide membranes,» *Nature communications*, vol. 4, p. 2979, 2013.
- [117] Jianqiang Wang, Pan Zhang, Bin Liang, Yuxuan Liu, Tao Xu, Lifang Wang, Bing Cao, and Kai Pan, «Graphene Oxide as an Effective Barrier on a Porous Nanofibrous Membrane for Water Treatment,» *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, n<sup>o</sup> 9, pp. 6211-6218, 2016.
- [118] M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J.C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, T. Seeger, H. Terrones, «N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties,» *Applied Physics A*, vol. 74, pp. 355-361, 2002.

# Anexos

## Artículos científicos (Coautor)

Carbon 115 (2017) 409–421

Contents lists available at ScienceDirect

 **Carbon** 

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor 

Emilio Muñoz-Sandoval, Alejandro J. Cortes-López, Beatriz Flores-Gómez, Juan L. Fajardo-Díaz, Roque Sánchez-Salas, Florentino López-Urías\*

*Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí, 78216, Mexico*

---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
Received 15 September 2016  
Received in revised form 12 December 2016  
Accepted 5 January 2017  
Available online 11 January 2017

**Keywords:**  
Carbon  
Sponges  
Nanotubes  
Nitrogen  
Synthesis  
Characterizations

**ABSTRACT**

Carbon sponges-type nanostructures (CSTN) based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes (CA-MWCNTs) were synthesized using the aerosol assisted chemical vapor deposition method involving the decomposition of a mixture of ferrocene, benzylamine, thiophene, and ethanol at 1020 °C under a flow of H<sub>2</sub>/Ar. Sample morphology and composition profiles were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). SEM and TEM characterizations demonstrated that the CA-MWCNTs consisted of a core MWCNT surrounded by graphite materials with low crystallinity which was confirmed by XRD and Raman spectroscopy. Depending where the CSTN were collected along the reactor, three types of core MWCNTs morphologies were found: (1) N-doped MWCNTs with a bamboo shape and zigzagged growth, (2) straight MWCNTs, and (3) wavy MWCNTs. The carbon CSTN showed to be highly hydrophobic with outstanding oil absorption properties. XPS characterizations suggest the presence of water-fearing chemical groups such as ester- and ethoxy-groups anchored on the surface of the CA-MWCNTs. The mechanism in which the three types of MWCNTs are formed, the nature of the shell disordered graphite materials, and the hydrophobicity of the carbon sponges-type are thoroughly discussed.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Contribuciones poster (Internacionales)

1. **XXIV International Materials Research Congress. Roque Sánchez-Salas, Emilio Muñoz-Sandoval. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NITROGEN-DOPED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES FABRICATED BY NEBULIZED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD: A METICULOUS STUDY ACROSS THE REACTOR. (S5C-P020). Cancún, México. August 2015.**
2. **XXIV International Materials Research Congress. Roque Sánchez-Salas, Emilio Muñoz-Sandoval. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-DOPED CARBON NANOTUBES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD): A SYSTEMATIC STUDY. (Awards poster students chapter). Cancún, México. August 2015.**
3. **4th Nano Today Conference. Emilio Muñoz-Sandoval, Florentino López-Urías, Roque Sánchez-Salas. NITROGEN-DOPED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES FABRICATED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD: A STUDY ACROSS THE REACTOR. (Q1-03) Dubái. December 2015.**
4. **15th International Conference on the Science and Applications of Nanotubes. Emilio Muñoz-Sandoval, Florentino López-Urías, Roque Sánchez-Salas.**

- NITROGEN-DOPED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES FABRICATED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD: A STUDY ACROSS THE REACTOR.** (P-59) Nagoya Japan, July 2015.
5. **CARBON 2016.** Roque Sánchez-Salas, Florentino López-Urías, Beatriz Flores-Gómez, Emilio Muñoz-Sandoval. **XPS AND RAMAN STUDIES OF NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES ACROSS THE REACTOR.** (P1-90). Pennstate University, USA. July 2016.
  6. **XI Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications.** Roque Sánchez-Salas, Florentino López-Urías, Emilio Muñoz-Sandoval. **MAGNETIC PROPERTIES OF ENCAPSULATED NANOPARTICLES IN NITROGEN-DOPED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES ACROSS THE REACTOR.** Playa del Carmen Q. Roo, November 2016.
  7. **Segundo Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono-TLMC2.** Emilio Muñoz-Sandoval, Florentino López-Urías, Roque Sánchez-Salas. **CONFIGURACIONES DE ENLACE DEL N, C, O EN LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAPA DOPADOS CON NITRÓGENO (N-MWCNTS) EN CORRELACIÓN CON SU GRAFITIZACIÓN, MORFOLOGÍA Y PUNTO DE OXIDACIÓN.** (NT-9) Termas de Chillán, Chile, November 2016.

#### Contribuciones poster (Nacionales)

1. **Primer simposio Potosino de investigación en Ciencia de Materiales.** Roque Sánchez-Salas, Emilio Muñoz-Sandoval. **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO VÍA DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPORES (CVD): UN ESTUDIO SISTEMÁTICO.** IPICYT, S.L.P., abril 2015.
2. **Encuentro Estudiantil sobre Nanociencias y Materiales.** Roque Sánchez-Salas, Emilio Muñoz-Sandoval. **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO VÍA DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPORES (CVD): UN ESTUDIO SISTEMÁTICO.** (SP-30) IPICYT, S.L.P., octubre 2015
3. **Segundo simposio Potosino de investigación en Ciencia de Materiales.** Roque Sánchez-Salas, Florentino López-Urías, Emilio Muñoz-Sandoval. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NITROGEN-DOPED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES FABRICATED BY NEBULIZED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD: A METICULOUS STUDY ACROSS THE REACTOR.** (S1-A) IPICYT, S.L.P., abril 2016.

#### Contribuciones orales (Internacionales)

1. **XXIV International Materials Research Congress.** Roque Sánchez-Salas, Florentino López-Urías, Emilio Muñoz-Sandoval. **A STUDY ALONGSIDE THE REACTOR OF NITROGEN-DOPED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES FABRICATED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD.** (S1C-O-006). Cancún, México. August 2015.
2. **CARBON 2016.** Roque Sánchez Salas, Grecia Yajseel, Martínez Ortiz<sup>1</sup>, Haydee Pacheco Flores, Rocío Morales Salinas, Alejandro Javier Cortés López, Florentino López-Urías, Emilio Muñoz Sandoval. **IS IT POSSIBLE TO**

**SYNTHESIZE MULTIWALLED CARBON NANOTUBES USING A VERY LOW FERROCENE CONCENTRATION? (O18-3) Pennstate University, USA. july 2016.**

3. **XXV International Materials Research Congress. Roque Sánchez-Salas, Emilio Muñoz-Sandoval. XPS AND RAMAN STUDIES OF NITROGEN DOPED CARBON NANOTUBES ACROSS THE REACTOR. (SA.7-O077). Cancun, México. August 2016.**

**Contribuciones de presentaciones orales (Nacionales)**

1. **1er Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono-AMEXCarb 2016. Roque Sánchez-Salas, Florentino López-Urías, Emilio Muñoz-Sandoval. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO VÍA DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (CVD): UN ESTUDIO SISTEMÁTICO. (V-8) IPICYT, S.L.P., noviembre 2015.**