



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Incorporación de nitrógeno en
nanoesponjas de carbono usando diferentes
precursores**

Tesis que presenta

Cristina de Lourdes Rodriguez Corvera

Para obtener el grado de

Maestro(a) en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Florentino López Urías

San Luis Potosí, S.L.P., agosto



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Incorporación de nitrógeno en nanoesponjas de carbono usando diferentes precursores**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Cristina de Lourdes Rodriguez Corvera** y aprobada el **27 de agosto de 2018** 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
Director/Codirectores de la tesis

Dr. Gladis Judith Labrada Delgado
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Jesús Iván Tapia López
Miembro del Comité Tutorial

CRÉDITOS INSTITUCIONALES



Este proyecto de tesis se realizó en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., bajo la dirección del Dr. Florentino López Urías. El apoyo recibido proviene del proyecto EMS CONACYT CB-2013-220744 Y FLU CONACYT Problemas Nacionales 2016-1-4148.



Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante el periodo (2016-2018).



Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) así como al personal Dr. Miguel Ángeles Borja, Dra. Gladis Labrada, Dr. Héctor Silva Pereyra, Dra. Mariela Bravo, M. en C. Ana Iris Peña, M. en C. Beatriz Rivera, por el soporte brindado en la caracterización de las nanoestructuras de carbono.



Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) así como al técnico M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por el soporte brindado en las caracterizaciones BET y FTIR realizadas a las nanoestructuras de carbono.

ACTA DE EXAMEN

Agradecimientos

Comenzaré agradeciendo a mi asesor Dr. Florentino López Urías por su incondicional apoyo, paciencia y tiempo dedicado para llevar a cabo este trabajo. Pero, sobre todo, por la calidad humana que lo caracteriza y por los invaluable consejos que en algún momento me regaló. Me siento muy honrada de ser incluida en su grupo de trabajo el cual está cimentado sobre pilares de fraternidad, trabajo, dedicación, humildad y perseverancia. De igual manera agradezco a los integrantes del grupo de trabajo: Dr. Emilio Muñoz Sandoval, Dra. Claudia Cristina Quintero González, M.C. Alejandro J. Cortés López, M.C. Juan L. Fajardo Díaz, M.C. Luis Ernesto Jiménez Ramírez y demás integrantes, de quienes me llevo muchísimas enseñanzas académicas y personales, quienes a pesar de las dificultades y las condiciones trabajan día a día desde sus trincheras por la consolidación y proyección de nuestro grupo.

Expreso mi amplio agradecimiento a mis padres, hermanos y amigos quienes son mi soporte y motor para salir adelante y que siempre están ahí en los buenos y malos momentos. Y que al final del día, hacen que todo esto valga la pena.

Y, por último, pero no menos importante expreso mi gratitud hacia el personal académico, técnico y administrativo que conforman la comunidad IPICYT quienes desde sus funciones facilitaron mi tránsito por el instituto.

Resumen

En esta tesis se estudian los efectos del dopaje de nitrógeno en nanoestructuras de carbono tipo esponja (N-CSTNs por sus siglas en inglés) compuestas de nano fibras de carbono interconectadas dopadas con nitrógeno (N-CNF por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono coaxiales multi capa dopados con nitrógeno (CAN-MWCNT). Estas nanoestructuras fueron sintetizadas por el método de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD, por sus siglas en inglés) a partir de los siguientes precursores nitrogenados: i) piridina (C_5H_5N), ii) bencilamina (C_7H_9N), iii) urea (CH_4N_2O) y iv) acetonitrilo (C_2H_3N). Se demostró que el contenido de nitrógeno en la N-CST depende del precursor usado. Por ejemplo, una mezcla de piridina con bencilamina produjo un N-CSTNs material con un contenido de 3 %At de nitrógeno. En todos los casos las N-CSTNs resultaron funcionalizadas con grupos carboxilos, carbonilos, aminas/amidas, éteres, hidroxilos. En el caso que se usó bencilamina como precursor los productos de carbono generalmente eran fibras irregulares y enredadas presentando especies químicas del nitrógeno mayormente pirrólico y grafitico. La mezcla de urea-bencilamina en cambio produjo fibras zigzagueantes en donde la especie química pirrólica, cuaternaria y de amina fueron predominantes. Por otra parte, el uso de una mezcla de piridina-bencilamina produjo N-CSTNs dopadas mayormente por nitrógeno pirrólico, piridínico y cuaternario. Por último, las esponjas de carbono sintetizadas a partir de acetonitrilo presentan un mayor dopaje pirrólico y cuaternario. La importancia de este estudio radica en diseñar una metodología que permita la síntesis de un material de carbono nitrogenado, que dada sus propiedades fisicoquímicas sea utilizable en diferentes aplicaciones, por ejemplo, dependiendo de la especie química de nitrógeno contenida en estas estructuras de carbono, se pueda usar en ánodos y cátodos de baterías de litio o en andamios de tejidos biológicos, o en su caso, en remediación ambiental.

Palabras clave: nanoesponjas de carbono dopadas con nitrógeno, nanoestructuras de carbono dopadas con nitrógeno, fibras de carbono.

Abstract

In this thesis, the effects of nitrogen-doped carbon sponge-type nanostructures (N-CSTNs) composed of interconnected nitrogen-doped carbon nanofibers (N-CNF) and nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes (N-MWCNTs) are studied. These nanostructures were synthesized by the aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) method from the following nitrogen precursors: i) pyridine (C_5H_5N), ii) benzylamine (C_7H_9N), iii) urea (CH_4N_2O) and iv) acetonitrile (C_2H_3N). It was shown that the nitrogen content in the N-CSTNs depends on the precursor used. For example, a mixture of pyridine with benzylamine produced a N-CSTNs material with a content of 3% nitrogen. In all cases the N-CSTNs were functionalized with carboxyl groups, carbonyls, amines / amides, ethers, hydroxyls. In the case that benzylamine was used as a precursor, the carbon products were generally irregular and entangled fibers presenting nitrogen species mostly pyrrole and graphitic nitrogen. The urea-benzylamine mixture instead produced zigzag fibers where the pyrrolic, quaternary and amine chemical species were predominant. On the other hand, the use of a pyridine-benzylamine mixture produced N-CSTNs doped mostly by pyrrolic, pyridine and quaternary nitrogen. Finally, the carbon sponges synthesized from acetonitrile have a higher pyrrole and quaternary doping. The importance of this study lies in designing a methodology that allows the synthesis of a nitrogen-containing carbon material, which due to its physicochemical properties can be used in different applications, for example, depending on the chemical species of nitrogen contained in these carbon structures, can be used in anodes and cathodes of lithium batteries or in scaffolds of biological tissues, or in their case, in environmental remediation.

Keywords: nitrogen-doped carbon nanosponges, nitrogen-doped carbon nanostructures, carbon fibers.

Índice

i Créditos institucionales

ii Agradecimientos

iii Resumen

1	INTRODUCCIÓN.....	1
	ESPONJA DE NANOTUBOS DE CARBONO	1
	NANOTUBOS DE CARBONO	4
	DOPAJE DE NITRÓGENO	4
	DOPAJE ENDOHEDRAL	7
	DOPAJE EXOHEDRAL	8
	MÉTODOS DE DOPAJE DE NITRÓGENO	9
	FUNCIONALIZACIÓN	11
2	METODOLOGÍA	17
	SÍNTESIS DE NANOESPONJAS DE CARBONO DOPADAS CON NITRÓGENO POR CVD.....	17
	Esponja de carbono de bencilamina (BZ)	18
	Esponja de carbono de urea y bencilamina (UR-BZ)	18
	Esponja de carbono de piridina y bencilamina (PY-BZ)	18
	Esponja de carbono de piridina y bencilamina sintetizada durante 3:00 horas (PY-BZ-3H)	19
	Esponja de carbono de piridina-bencilamina sintetizada durante 1:30 horas (PY-BZ-1:30h)	19
	19
	Esponja de carbono de acetonitrilo	19
	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO DOPADAS CON NITRÓGENO	21
	SEM.....	21
	Microscopia electrónica de transmisión (HRTEM)	21
	Difracción de rayos X	21
	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	22
	Microscopia Raman.....	22
	Análisis termogravimétrico	22
	ABSORCIÓN DE SOLVENTES	23

3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
	CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS DE CARBONO SINTETIZADAS A PARTIR DE BENCILAMINA.....	25
3.1.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	25
3.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	27
3.1.3	Difracción de rayos X	29
3.1.4	Espectroscopía Raman	34
3.1.5	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	38
3.1.6	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	42
3.1.7	Microscopia electrónica de transmisión	44
	CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS DE CARBONO SINTETIZADAS A PARTIR DE UREA-BENCILAMINA	
	45
3.1.8	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	45
3.1.9	641Análisis termogravimétrico (TGA).....	48
3.1.10	Difracción de rayos X	50
3.1.11	Espectroscopia Raman	53
3.1.12	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	56
3.1.13	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	59
3.1.14	Microscopia electrónica de transmisión	61
	CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS DE CARBONO SINTETIZADAS A PARTIR DE PIRIDINA-	
	BENCILAMINA.....	63
3.1.15	Microscopia electrónica de barrido.....	64
3.1.16	Análisis termogravimétrico (TGA).....	66
3.1.17	Difracción de rayos X	68
3.1.18	Espectroscopia Raman	71
3.1.19	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	74
3.1.20	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	77
3.1.21	Microscopia electrónica de transmisión	78
3.1.22	PY-BZ-3h	80
3.1.23	PY-BZ-1:30h.....	91
	CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS DE CARBONO SINTETIZADAS A PARTIR DE ACETONITRILO.....	103
3.1.24	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	103

3.1.25	Análisis termogravimétrico (TGA)	105
3.1.26	Difracción de rayos X	107
3.1.27	Espectroscopia Raman	110
3.1.28	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	112
3.1.29	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	116
3.1.30	Microscopia electrónica de transmisión	117
	PRUEBAS DE ABSORCIÓN DE SOLVENTES	119
4	CONCLUSIONES	121
5	REFERENCIAS	123

1 Introducción

Esponja de nanotubos de carbono

Una esponja de nanotubos de carbono (*CNT-sponge*), según *Gui et al.*, se define como un material en bulto que está conformado de estructuras de nanotubos de carbono autoensamblados e interconectados. Son altamente porosas, tienen un peso ligero, muestran alta flexibilidad estructural y robustez, y presentan permeabilidad a solventes orgánicos en su forma prístina. Es una estructura tridimensional intrínsecamente hidrofóbica con una fuerte afinidad por la mayoría de los solventes orgánicos (ver *Figura 1.1*) [1,2].

En 2010 *Gui et al.*, reportaron la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono capaces de absorber una amplia gama de solventes y aceites con excelente selectividad, reciclabilidad, y capacidades de absorción de hasta 180 veces su propio peso, dos órdenes de magnitud por encima del carbón activado. Además, reportaron que un trozo de esponja flotando en agua es capaz de remover rápidamente una mancha de aceite con un área por encima de 800 veces el tamaño de la esponja utilizada [1]. Esta característica sumamente interesante para potenciales aplicaciones ambientales en la remediación ambiental de aguas.

La síntesis se realizó mediante el método de deposición química de vapor asistida por aerosol (*AACVD*, *aerosol-assisted chemical vapor deposition*) utilizando diclorobenceno para producir disturbios en el crecimiento alineado y obtener estructuras interconectadas de manera aleatoria. Proponen que el proceso de crecimiento de las esponjas ocurre por un apilamiento consecutivo de numerosas pilas de CNTs.

En ese mismo año, en búsqueda de otras aplicaciones para las CNT-sponges, *Li y Gui*, utilizaron CNT-sponges para la remoción de nanopartículas y moléculas orgánicas de agua al usarlas directamente como membranas de filtración. Encontraron que los poros producidos por el ordenamiento aleatorio de CNTs son capaces de interceptar partículas y moléculas orgánicas sin la necesidad de funcionalización química. Demostraron que un gramo CNT-sponge puede tratar 45 litros de agua y remover completamente una alta concentración de nanopartículas (0.5 mM) dispersadas en agua [3].

En el 2011, *Gui et al.*, sintetizaron por CVD CNT-sponges a partir de diclorobenceno y ferroceno y probaron su capacidad como absorbentes de aceites y encontraron que tienen altas capacidades de absorción (por encima de 100 gg^{-1}) de orgánicos y aceites, incluyendo aceites minerales, aceites vegetales y combustibles. Además, probaron que las CNT-sponges pueden ser reutilizadas después de la absorción al ser quemadas o exprimidas [2].

En 2012, *Dong et al.*, sintetizaron una espuma híbrida 3D a base de grafeno y CNTs mediante CVD en dos pasos. Y debido a sus características superhidrofóbicas y superoleofílicas lograron remover selectivamente aceites y compuestos orgánicos de agua reportando una gran capacidad de absorción y buena reciclabilidad [4].

En 2013, *Zhu et al.*, sintetizaron CNT-sponges por CVD utilizando diclorobenceno como fuente de carbono y ferroceno como precursor catalizador para aplicaciones en remediación ambiental de derrames petroleros en los océanos y encontraron que estas esponjas tienen una capacidad de absorción de 92.30 gg^{-1} , lo cual es de 12 a 13.5 veces mayor que otros absorbentes en el mercado [5]. En este mismo año, *Li et al.*, probaron CNT-sponges altamente tolerantes a la deformación como electrodos supercapacitores [6].

También en el 2013, *Shan et al.* [7], fueron los primeros en reportar la síntesis de esponjas 3D a base de N-MWCNT utilizando piridina como precursor nitrogenado, tiofeno y ferroceno como precursor catalizador. Demostraron que el diámetro de los N-MWCNT puede ser controlado al variar la concentración de azufre, lo que a su vez controla las propiedades mecánicas y eléctricas de las esponjas de carbono. Por primera vez, incluyeron la combinación de nitrógeno y azufre en la síntesis de CNTs combinando la tendencia del azufre a generar ramificaciones al promover la formación de heptágonos de carbono y generar fusiones entre CNTs con la capacidad del nitrógeno de inducir cambios estructurales en el crecimiento de CNTs y además mejorar sus propiedades eléctricas expandiendo sus aplicaciones a energéticos, catálisis y sensores. *Shan et al.*, sugieren que las uniones tipo “codo” son inducidas por el dopaje de nitrógeno y que la fusión de CNTs es promovida por la formación de heptágonos y pentágonos inducidos por el azufre. Las CNT-sponges también fueron probadas como cátodos para baterías de litio por Shen et al. [8][9].

Y fue así como poco a poco los CNTs-sponges fueron despertando el interés de muchos grupos de investigación alrededor del mundo. En 2014 *Zhao et al.*, reportaron una mejora de sus propiedades

mecánicas de CNTs-sponges al aplicarles un recubrimiento de carbón amorfo a través de un método de deposición de vapor adaptado, controlando el espesor a través de la configuración 3D [10]. En la fabricación de aerogeles híbridos al convertir CNTs-sponges en un aerogel híbrido de nanoribbons de grafeno y nanotubos (GNR-CNT) heredando la configuración 3D y alta porosidad de los CNTs-sponge original [11].

En 2017, *Muñoz-Sandoval et al.*, sintetizaron nanoestructuras tipo esponja (CSTN) basados en N-MWCNTs de la descomposición de una mezcla de bencilamina, tiofeno, y etanol a 1020 °C. Las CSTN mostraron interesantes propiedades de hidrofobicidad además de ser oleofílicas.

En 2018 *Zhao et al.*, reportaron la utilización de CNT sponges en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de nanocompositos. En este mismo año, *Muñoz-Sandoval et al.*, utilizaron una configuración CVD modificada para sintetizar nanoestructuras de carbono tipo esponja dopadas con nitrógeno (N-CSTNs) a partir de una mezcla de bencilamina, tiofeno, ferroceno y etanol.

Estas estructuras de carbono 3D han despertado gran interés debido a la gran cantidad de aplicaciones potenciales, sin embargo, existen pocos estudios que estudien el efecto del nitrógeno en las propiedades fisicoquímicos.

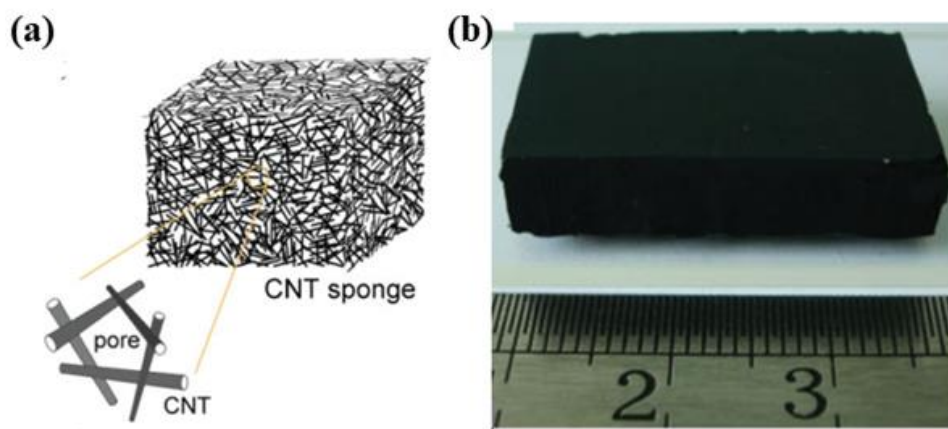


Figura 1.1 (a) Ilustración de esponja conformada por un arreglo de CNTs apilados (líneas negras) y poros abiertos. (b) Esponja en una sola pieza de 4 cm x 3 cm 0.8 cm. Imagen tomada del trabajo de *Gui et al.* [1].

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) de una sola capa son cilindros formados por láminas de grafeno de átomos de carbono sp^2 organizados en una estructura hexagonal. El diámetro de los nanotubos de carbono de una sola capa es del orden de $\sim 0.7\text{nm}$ mientras que su longitud puede ser del orden de micras. Por esta razón son considerados estructuras cilíndricas 1D.

Dopaje de nitrógeno

El dopaje es una técnica utilizada para controlar las propiedades electroquímicas de los nanotubos. Debido a la relación cercana que comparten los nanotubos y el grafito, la mayoría son químicamente inertes. El nitrógeno es una elección natural para una modificación eficiente y benéfica debido a tres principales razones:

Primero, el nitrógeno es vecino contiguo del carbono en la tabla periódica y al reemplazar un átomo de carbono por nitrógeno en la configuración de carbono, el número total de electrones en el sistema puede ser adaptado un electrón a la vez. Segundo, el nitrógeno tiene un radio atómico (56 pm) similar al del carbono (67 pm) por lo tanto, no produce una distorsión significativa en la red. Tercero, el dopaje de nitrógeno puede inducir una alteración electrónica tipo-n en la estructura de carbono, de manera análoga a los materiales semiconductores típicos, lo cual posibilita el uso potencial de estas estructuras en múltiples e importantes aplicaciones de nanoelectrónica.

Las reacciones químicas que involucran la formación de enlaces covalentes o iónicos ocurren preferentemente cerca de sitios de defectos y extremos de los nanotubos. La hidrofobicidad intrínseca de los nanotubos puede ser alterada por medio de agentes químicos “activos en superficie” o “surfactantes” que son usados frecuentemente para la dispersión de nanotubos.

El dopaje químico de nanotubos de carbono es una propuesta atractiva para un amplio rango de aplicaciones potenciales. La nanoelectrónica a base de nanotubos de siguiente generación requerirá de dopaje tipo-n y tipo-p para la construcción de diodos y transistores. Inclusive, la tentadora idea de dopaje espacialmente localizado incrementa la posibilidad de construir un dispositivo completo dentro de un nanotubo. Trabajos previos han descrito la influencia del dopaje de nitrógeno en

electrodos de nanotubos de carbono para procesos de oxi-reducción [12], materiales catalíticos para membranas de intercambio de protones para celdas de combustible (PEMFC, del inglés *proton exchange membrane fuel cell*), Y. Shao et al., reportaron una mejora en la actividad catalítica de catalizadores a base de platino utilizando nanotubos de carbono como soporte, esto puede ser atribuido a la alta dispersión de las nanopartículas de platino y a la interacción del Pt con el soporte [13]. En la mayoría de los catalizadores con potencial para la aplicación en PEMFC diferentes al Pt (Fe, Co, etc.) investigados, el nitrógeno es un elemento indispensable. Y aunque aún existe controversia, el nitrógeno piridínico (N-piridínico) es considerado el responsable de los sitios catalíticos. Es importante mencionar que la actividad catalítica aún es baja y es necesario corregir problemas concernientes a la estabilidad.

El dopaje extrínseco de la superficie de los nanotubos puede propiciar estados electrónicos localizados. Esto puede alterar la nube π inerte de los nanotubos haciéndolos químicamente activos y hacerlos fuertes candidatos para la creación de materiales funcionalizados químicamente controlados.

En el caso de dopantes distribuidos de forma no homogénea dentro de la pared del tubo, el dopaje provee una manera de activar regiones en la pared de éste. En nanotubos de una capa (SWNTs), y la capa más externa para nanotubos multicapa (MWNTs), el dopaje permitirá a incrementar la reactividad superficial. Estas regiones pueden utilizarse para la funcionalización química de la superficie de los tubos con ciertas moléculas mejorando la química covalente del tubo, los cuales una vez funcionalizados pueden servir para anclar grupos o partículas que, a su vez, pueden conducir a otras rutas de funcionalización.

Los regímenes de dopaje requeridos varían de acuerdo con la aplicación. Por ejemplo, la intrusión de impurezas en el caso de materiales semiconductores es típicamente del orden de 10^{-9} % At, por debajo del límite de detección de la mayoría de las técnicas espectroscópicas.

En principio, el nitrógeno puede ser encontrado en una red de carbono sp^2 como N-pirrólico, N-cuaternario y N-piridínico [14]. Algunos sistemas moleculares contienen estos tipos de nitrógeno de forma natural, entre esos se encuentran el polímero poliacrilonitrilo [15], polímero $C_3N_3S_3$ [16], bases de DNA como guanina, citocina, adenina, tiamina [17], y porfirina [18].

La modificación química de nanotubos de carbono puede realizarse a través de dopaje de nitrógeno, introducción de defectos y funcionalización.

El dopaje de nanotubos de carbono puede clasificarse en tres principales categorías: (a) dopaje exohedral o intercalación, (b) dopaje endohedral o encapsulación, y (c) dopaje en el plano o dopaje sustitucional (ver *Figura 1.2*). Por definición, el dopaje sustitucional es una funcionalización covalente mientras que el dopaje endohedral y exohedral pueden ser covalentes o no covalentes. Se cree que la funcionalización covalente exohedral es más favorable que el dopaje endohedral debido a que la superficie exterior (convexa) es más reactiva que la superficie interior (cóncava). La funcionalización covalente y no covalente también se conoce como quimisorción y fisisorción respectivamente.

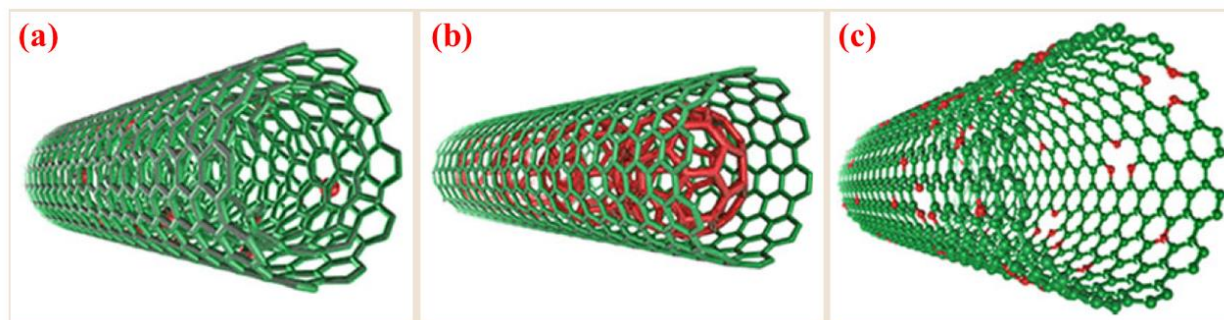


Figura 1.2 Modelos moleculares donde se ilustran los sitios posibles y los diferentes tipos de dopaje en nanotubos de carbono: (a) dopaje exahedral o de intercalación, (b) dopaje endohedral o encapsulación y (c) dopaje en el plano o sustitucional Imagen tomada de [19].

Dopaje endohedral

Este tipo de dopaje es atractivo debido a la posibilidad de colocar átomos o moléculas en el centro de estas estructuras unidimensionales para almacenamiento o transporte de especies moleculares especialmente en biología para el transporte de fármacos y como modelos para procesos bioquímicos. Este campo despertó el interés de la comunidad científica cuando *Pederson* y *Broughton* estudiaron teóricamente la capilaridad en nanotubos [20]. Experimentalmente, *Ajayan et al.*, fueron los primeros en reportar el llenado de MWCNTs con plomo u óxido de plomo al calentar los tubos en aire junto con plomo metálico [20]. Posterior a estos trabajos, se intentó llenar el interior de MWCNTs con metales de transición puros como Ni, Co y Fe lo cual resultó en la producción SWCNTs por medio de la técnica de descarga por arco eléctrico [21]. Para 1998 *Smith et al.*, y *Sloan et al.*, reportaron SWCNTs con estructuras de C_{60} en su interior [22,23]. Se intentó usar la estructura 1-D tubular como templete para la preparación de cables de diámetros muy pequeños o para la preparación de superconductores cuasi-1-D al usar metales alcalinos como relleno. Se han introducido metales pesados como Ru, Bi, Au, Pt, y Au [22,24], también Re, Pb, Cr, Ge, Cu, FeCo, FePt, FeNi, y Fe_3C [25–29] así como haluros y óxidos que fueron introducidos en SWCNTs [30].

En la **Figura 1.3** se muestran C_{60} @SWCNTs o fullerenos peapods dentro de SWCNTs (ver **Figura 1.2 (b)** y **Figura 1.3 (a)**). Después de someter C_{60} @SWCNTs a un tratamiento térmico, se obtienen nanotubos de carbono de dos capas (Ver **Figura 1.3 (b)**). El bulk de nanotubos preparados de esta manera (SWCNTs, DWCNTs o MWCNTs) pueden servir como red receptora para diferentes

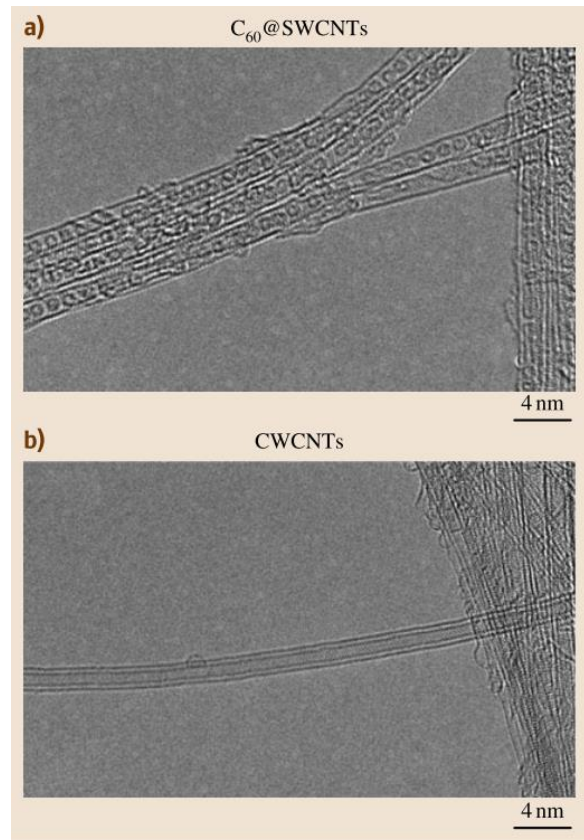


Figura 1.3 Imágenes HRTEM de: (a) peapods las cuales consisten en C_{60} encapsuladas en SWCNTs y (b) DWCNTs resultado de un tratamiento térmico de las muestras de peapods a 1700 °C en una atmósfera de Ar.

fracciones químicas modificando las propiedades químicas al dopar con diferentes átomos donadores o aceptores de electrones o pequeñas moléculas. Se espera que el dopaje endohedral incremente sustancialmente la densidad de portadores de carga libres (huecos y electrones) y por lo tanto mejorar la conductividad eléctrica y térmica en SWCNTs [19].

Dopaje exohedral

Intercalar átomos metálicos alcalinos (dopaje exohedral) actúa como donador de electrones, y esta transferencia de carga debilita los enlaces C-C en los [SWCNTs](#) [31]. Se sabe que los electrones debilitan los enlaces C-C en los materiales de carbono con hibridación sp^2 . Se encontró que con halógenos aceptores de electrones (*i.e.* $CHCl_3$, Br_2) no ocurre esto. Este tipo de dopaje es no covalente y en estas muestras de nanotubo de carbono se puede revertir el dopaje por medio de tratamientos térmicos a altas temperaturas. De esta forma la estructura del nanotubo de carbono no se ve afectada por este proceso, pero en cambio la estructura electrónica si sufre alteraciones.

El dopaje exohedral también puede ser de tipo covalente (funcionalización). Este tipo de dopaje puede modificar una gran extensión de la pared del nanotubo dependiendo de la concentración de moléculas dopantes. Existen varias rutas para el anclaje covalente de ciertas fracciones en la superficie de los nanotubos, pero una de las funcionalizaciones covalentes más simples es por medio de la carboxilación de nanotubos. Los diagramas de cargas de las densidades locales de estados provenientes de la mitad de los estados ocupados indican que las cargas están localizadas principalmente alrededor de grupos funcionales [32]. El grupo de ácidos carboxílicos (COOH) es considerado el grupo químico prototipo por

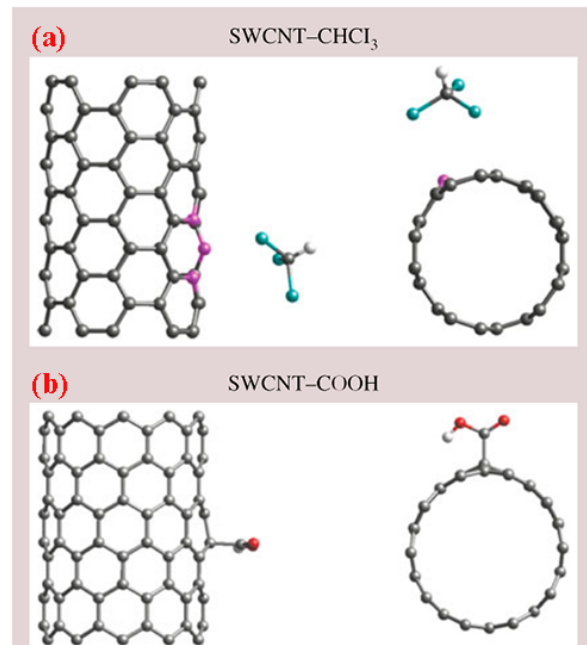


Figura 1.4 Modelos moleculares: (a) Molécula de $CHCl_3$ fisisorbida en SWCNT dopado con nitrógeno (vista lateral y sección transversal), (b) grupo COOH quimisorbido en un SWCNT (vista lateral y sección transversal); cortesía de E. Gracia-Espino.

funcionalizarse covalentemente con nanotubos de carbono debido a que el átomo de carbono es enlazado covalentemente al tubo mientras que el grupo -OH puede ser intercambiado por otros grupos químicos mediante reacciones químicas estándar mediante algún agente de acoplamiento. Esta aproximación nos permite anclar moléculas más complejas como aminoácidos, [ADN](#), aminas y amidas [30].

Métodos de dopaje de nitrógeno

El dopaje de nanotubos de carbono puede realizarse directamente durante el proceso de síntesis o como resultado de un tratamiento posterior a los nanotubos de carbono pre sintetizados. En principio, las estrategias de dopaje a partir de síntesis directa tienen el potencial de inducir modificaciones homogéneas a través de todo el material. Los métodos de dopaje “post-tratamiento” son los más usados y generalmente producen un dopaje superficial, dejando el interior del material de carbono tratado descargado. Para ambos casos se han empleado varios métodos para lograr el dopaje de nanotubos de carbono a continuación se presentan algunos de ellos.

1.1.1.1 Métodos de síntesis de alta temperatura: descarga de arco y ablación laser.

En los dos casos, se utiliza una alta temperatura para evaporar la fuente de carbono, normalmente grafito. El método de descarga por arco eléctrico fue el primero en ser aplicado a [MWNTs](#) [33]. Los tubos son crecidos a través de la evaporación de una barra de grafito junto con el catalizador por medio de un arco eléctrico en una atmósfera de gas helio [34]. Droppa et al., sintetizaron [SWNTs](#) dopados con nitrógeno al evaporar un catalizador con una barra de grafito en una atmósfera de nitrógeno-helio. También observaron que el nitrógeno propicia un incremento de estructuras fibrosas [35].

La técnica de ablación láser es una técnica comúnmente usada para la producción de fullerenos dopados con nitrógeno (azofullerenos)[36]. Esta técnica se lleva a por medio de un catalizador que contiene un blanco de grafito es sometido a ablación usando un láser pulsado. Los productos de vaporización son removidos rápidamente por un flujo de gas de N₂.

1.1.1.2 Métodos de síntesis de baja temperatura: CVD

Entre los métodos de síntesis de nanotubos de carbono multi capa dopados con nitrógeno se encuentran el método de deposición química de vapor CVD y el método de CVD asistido por aerosol. El método de deposición química de vapor (CVD) es una técnica común para producir materiales de carbono. En el proceso, el metal líquido actúa como sitios catalíticos para la absorción y disociación de gases reactantes y de esta manera crece carbón grafitico sólido del catalizador saturado por medio de precipitación. Si se introduce un agente nitrogenado en el proceso de crecimiento, los átomos de nitrógeno de igual manera se absorben, disocian y se precipitan en la red grafitica. Debido a que el proceso de dopaje se realiza junto con la recombinación de los átomos de carbono en el grafeno a altas temperaturas, los átomos de nitrógeno pueden ser introducidos de manera sustitucional en la red grafitica lo cual es difícil por otros métodos.

Recientemente se han explorado múltiples variaciones para la síntesis de estructuras de carbono dopadas con nitrógeno. Por lo general se utilizan moléculas líquidas orgánicas como fuentes de carbono, sin embargo, este proceso requiere una cuidadosa elección de la estructura precursora. Aun cuando se incluyen fracciones de nitrógeno en el líquido, solo las especies de doble enlace C=N producen grafeno dopado con nitrógeno.

Debido a este problema, la piridina líquida ha probado ser el orgánico líquido más favorable para la síntesis de grafeno funcionalizado con nitrógeno [37]. De manera alternativa, se utilizan mezclas de gases para sintetizar grafeno sintetizado y grafeno prístino. En este proceso se utiliza un hidrocarbano simple (*i.e.* CH₄) como fuente de carbono y amonio como fuente de nitrógeno. El dopaje de nitrógeno es controlado a través del ajuste de las razones de gases precursores. Mediante esta técnica se han reportado concentraciones de nitrógeno entre 1 y 9 % [38]. Por mucho tiempo fue un gran reto sintetizar MWNTs dopados con nitrógeno y los primeros trabajos realizados arrojaban concentraciones de dopaje relativamente bajas 1 ~2 % de contenido de nitrógeno [39][40]. Recientemente, se han reportado trabajos donde han logrado incorporar nitrógeno en MWNTs en concentraciones significantes (10~ 20 %At) para técnicas de CVD asistidas por aerosol

[41][42]. También se han propuesto otros métodos económicamente competitivos para producir nanotubos de carbono dopados, entre estos se encuentran “*Floating catalyst CVD*”[43], en este trabajo Maldonado et al., sintetizaron N-CNTs con contenidos de nitrógeno de hasta un 10 %At, “*microwave plasma enhanced*”, CVD tipo pirólisis

1.1.1.3 Post tratamiento de materiales de carbono sintetizados previamente

Otro método popularizado para el dopaje de nitrógeno en nanoestructuras de carbono es el post tratamiento con precursores nitrogenados. Por lo general, esto se lleva a cabo al tratar la muestra bajo una atmósfera nitrogenada, la mayoría de estos procesos son llevados a cabo en atmósferas de NH_3 a temperaturas elevadas (600 – 900 °C) [44,45]. Las investigaciones de Jiang et al. [45], mostraron que por medio de este tratamiento era posible generar grupos nitrogenados básicos (aminas, por ejemplo), que son hidrofílicas y permiten dispersar los nanotubos fácilmente en medios acuosos.

Funcionalización

La presencia de heteroátomos (O, N, H, Cl, S, ...) enlazados a bordes de grafeno en el material de carbono origina una variedad de grupos superficiales.

El desempeño de un catalizador depende de sitios activos apropiados, capaces de quimisorber los reactantes y formar intermediarios superficiales adecuados [46]. El incorporar grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno en los materiales de carbono juegan un rol importante en este contexto.

La funcionalización de CNTs con especies nitrogenadas se ha tornado un tema de interés debido a que induce modificaciones superficiales que pueden mejorar la actividad catalítica en muchas aplicaciones.

La funcionalización de especies nitrogenadas ocurre cuando se utiliza un precursor con contenido en nitrógeno o como resultado de una reacción con un reagente nitrogenado [47]. Los grupos oxigenados son anclados a la superficie de nanoestructuras de carbono a través de tratamientos con agentes oxidantes, ya sea en fase líquida (utilizando ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio) o gaseosa (con oxígeno, ozono, óxidos de nitrógeno), pero los oxidantes más usados son ácido nítrico y oxígeno para los métodos húmedos y en seco, respectivamente.

La naturaleza de las funcionalidades ancladas a los materiales de carbono depende en gran medida de las condiciones de preparación. Además, pueden ser modificados a través de post tratamientos o cambios inducidos en el proceso de síntesis. En la **Figura 1.5** se muestran las principales funcionalidades ancladas a la superficie de nanoestructuras de carbono y en la **Tabla 1-1** se muestran las energía de enlace de las principales funcionalidades en los espectros XPS de alta resolución de C 1s, N 1s y O 1s.

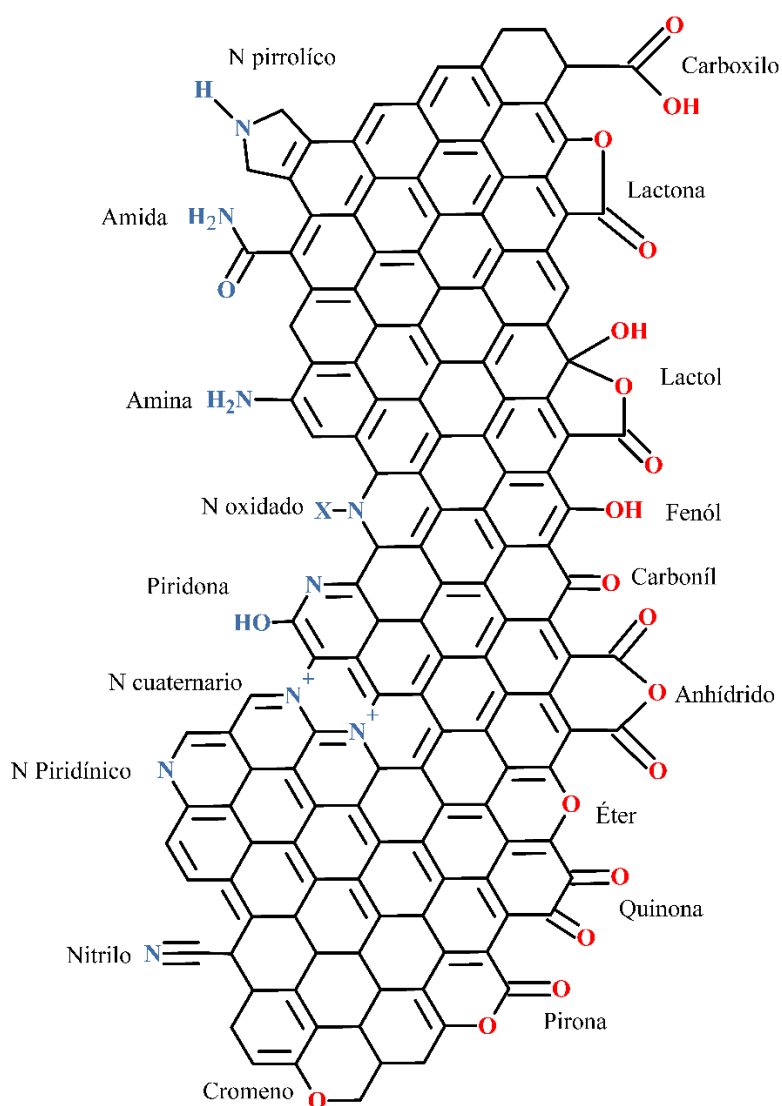


Figura 1.5 Principales funcionalidades de nitrógeno y oxígeno en materiales de carbono [46,48].

Tabla 1-1 Energías de enlace de los espectros XPS de alta resolución de C 1s, N 1s, y O 1s para las principales funcionalidades ancladas a la superficie de nanoestructuras de carbono.

Región	Grupo	Energía de enlace (eV)
C 1s	Grafito, aromáticos	284.6 ± 0.3
	Alifáticos, carbones alfa, C-NH ₂	285.1 – 285.3
	Alcoholes, fenoles, CN	286.1 ± 0.3
	Carbón en equilibrio “ <i>keto-enolic</i> ”, C-NO ₂	286.4 ± 0.3
	Grupos Keto	287.6 ± 0.3
	Grupos carboxílicos	289.1 ± 0.3
	Carbonatos, CO ₂	290.6 ± 0.3
	Pérdidas plasmónicas	291.3 ± 0.3
N 1s	N-piridínico	398.7 ± 0.3
	Nitrilos, amidas, aminas	399.3 ± 0.3
	N-piridínico o pirrólico	400.3 ± 0.3
	N-cuaternario (N-Q)	401.4 ± 0.3
	Óxidos de nitrógeno o nitratos (N-X)	402 - 405
O 1s	C=O	531.1 ± 0.3
	Hidroxilos, éteres y C=O en ésteres, amidas, anhídridos	532.3 ± 0.3
	C-O en ésteres y anhídridos	533.3 ± 0.3
	Grupos carboxílicos	534.2 ± 0.3
	Agua	536.1 ± 0.3

Objetivos generales

Sintetizar esponjas de nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno mediante la técnica de deposición química de vapores asistida por aerosol (AACVD) a partir de diferentes precursores nitrogenados y evaluar el efecto de los precursores nitrogenados en el tipo de dopaje y funcionalización.

Objetivos específicos

Producir nanoesponjas utilizando como precursores:

- bencilamina
- urea-bencilamina
- piridina-bencilamina
- acetonitrilo

Caracterizar las nanoesponjas sintetizadas mediante:

- Microscopía electrónica de barrido
- Difracción de rayos X
- Microscopía Raman
- Análisis termogravimétrico
- Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
- Microscopía electrónica de transmisión

Probar la capacidad de absorción de las nanoesponjas utilizando diferentes solventes como:

- gasolina

- metanol
- diésel
- aceite de motor
- aceite vegetal
- etilenglicol
- diclorobenceno

Esclarecer los efectos que los precursores tienen sobre el tipo de estructura generada y las propiedades fisicoquímicas en cada caso.

Hipótesis

Es posible fabricar nanoestructuras de carbono nitrogenadas tipo esponja utilizando diferentes precursores químicos conteniendo nitrógeno que nos de cómo resultado especies químicas de nitrógeno mayoritarias dependiendo del precursor usado.

Justificación

Las esponjas de carbono a base de nanotubos de carbono (CNTs-sponges) han despertado gran interés debido a la amplia gama de aplicaciones potenciales que se han reportado en los últimos años. Existen pocos estudios que evalúen el efecto de la naturaleza de los precursores nitrogenados en la producción de esponjas N-CNT. En esta tesis se estudia el efecto en este tipo de estructuras de carbono el usar bencilamina, urea, piridina y acetonitrilo como precursores nitrogenados. De acuerdo con nuestro conocimiento no se tiene referencia bibliográfica al respecto.

2 Metodología

Síntesis de nanoesponjas de carbono dopadas con nitrógeno por CVD

Las muestras fueron sintetizadas mediante el método de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD), del inglés *Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition*. En la **Figura 2.1** se muestra de manera esquemática el sistema mencionado. Este proceso involucró la descomposición de diferentes precursores nitrogenados como son: bencilamina, urea, piridina y acetonitrilo. Se utilizó un horno tubular del tipo Barnstead Thermolyne Mod. F21135 con una longitud de 40 cm. Como sustrato catalizador, se utilizaron tubos de cuarzo de 90 cm de longitud y 2.54 cm de diámetro. Como gas de arrastre, se mantuvo un flujo constante de 1.0 L/min de una mezcla de argón/hidrógeno (Infra, 95/5 %). Todas las síntesis fueron realizadas a una temperatura de 1020 °C.

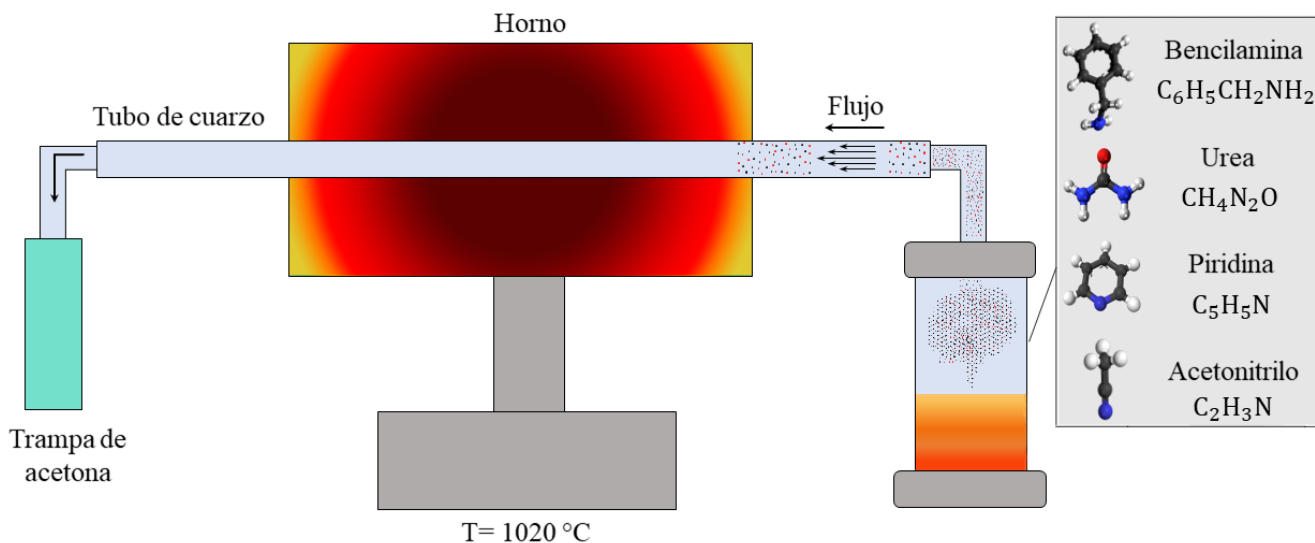


Figura 2.1. Esquema representativo del sistema de deposición química de vapor utilizado para la realización de las esponjas.

Esponja de carbono de bencilamina (BZ)

Se realizó la solución precursora a partir del compuesto nitrogenado de bencilamina ($C_6H_5CH_2NH_2$), tiofeno (C_4H_4S , Sigma-Aldrich, 99.00%), etanol (C_2H_5OH) y como compuesto catalizador se utilizó ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$, Sigma-Aldrich, 98.00 %). Se preparó 350 ml de una solución de 49.21 % P/P de etanol, 48.5 % P/P de bencilamina, 1.876 % P/P de ferroceno y 0.312 % P/P de tiofeno.

Una vez preparada la solución, se depositaron 350 ml en el nebulizador para la pirolisis de la solución. La fuente de alimentación eléctrica del piezoeléctrico fue mantenida a una frecuencia de 7.40 Hz y 8.10 watts para la formación de la nube. La síntesis se realizó durante 4 horas.

Esponja de carbono de urea y bencilamina (UR-BZ)

Se realizó la solución precursora a partir de 45.91 % P/P de bencilamina (C_7H_9N), 2.85 % P/P de urea (CH_4N_2O), 49.22 % P/P de etanol (C_2H_6O), 1.67 % P/P de ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$), y 0.33 % P/P de tiofeno (C_4H_4S). La solución fue sometida a baño ultrasónico durante un tiempo de 1 hora.

Una vez preparada la solución se depositaron 350 ml en el nebulizador. La fuente de alimentación eléctrica fue mantenida a una frecuencia de 4.2 Hz y 5.6 watts. La síntesis se realizó durante 4 horas.

Esponja de carbono de piridina y bencilamina (PY-BZ)

Se preparó una solución precursora de 48.5 % P/P de bencilamina ($C_6H_5CH_2NH_2$), 51.2 % P/P de piridina (C_5H_5N), como compuesto catalizador se utilizó 2.5 % P/P de ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$), y 0.5 % P/P de tiofeno (C_4H_4S). La fuente de alimentación eléctrica fue mantenida a una frecuencia de 7.7 Hz y 7.3 watts. La síntesis se realizó durante 4 horas.

Esponja de carbono de piridina y bencilamina sintetizada durante 3:00 horas (PY-BZ-3H)

Se utilizó la misma solución precursora que en el caso de PY-BZ-4h. La fuente de alimentación eléctrica fue mantenida a una frecuencia de 7.28 Hz y 7.49 watts. La síntesis se realizó durante 3:00 horas.

Esponja de carbono de piridina-bencilamina sintetizada durante 1:30 horas (PY-BZ-1:30h)

Se utilizó la misma solución precursora que en el caso de PY-BZ-4h y PY-BZ-1:30h. La fuente de alimentación eléctrica fue mantenida a una frecuencia de 7.30 Hz y 7.60 watts. La síntesis se realizó durante 1:30 horas.

Esponja de carbono de acetonitrilo

Se preparó una solución precursora de 48.5 % P/P de acetonitrilo (CH_3CN), 49.312 % P/P de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), como compuesto catalizador se utilizó 1.8 % P/P de ferroceno ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$), y 0.5 % P/P de tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). La fuente de alimentación eléctrica fue mantenida a una frecuencia de 7.7 Hz y 7.3 watts. La síntesis se realizó durante 4 horas.

Caracterización de las nanoestructuras de carbono dopadas con nitrógeno

En esta sección se presenta la metodología general utilizada para la caracterización de todas las esponjas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (HRTEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico (TGA), espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), pruebas de absorción de solventes.

SEM

La caracterización morfológica se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido Helios Nanolab 600 Dual Beam. Se depositó una pequeña cantidad de esponja sobre cinta de carbono que fue adherida a un pin de aluminio.

Microscopia electrónica de transmisión (HRTEM)

La caracterización morfológica por microscopio electrónico de transmisión (HRTEM) se realizó mediante un microscopio FEI Tecnai F30. Todas las muestras fueron preparadas al tomar una pequeña cantidad de muestra y sometidas a baño ultrasónico durante 30 minutos en etanol a fin de dispersar la muestra. Posteriormente, se depositó una alícuota sobre una rejilla de cobre.

Difracción de rayos X

Para la obtención de los patrones de difracción de las esponjas se usó un difractómetro Bruker XD8 ADVANCE realizando un barrido de $5 - 90^\circ$, con un paso de 0.01, a un voltaje de 40 kV y una corriente de 44 mA. Se utilizaron entre 15 y 40 mg de muestra, cada una de las esponjas fueron pulverizadas en un mortero de ágata y posteriormente sometidas a un baño ultrasónico en 30 ml de etanol durante 30 minutos a fin de homogenizar la muestra. Posterior al baño ultrasónico, la

solución fue filtrada utilizando un filtro de nylon y una bomba de vacío a fin de agilizar el proceso de filtrado. Una vez realizada la filtración se formó una película delgada sobre la superficie del filtro, misma que fue secada en un horno de convección durante 24 horas a fin de remover la humedad.

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El contenido de nitrógeno en las esponjas de carbono se midió mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Para esta prueba se utilizó un equipo PHI 5000 VersaProbe II con una fuente de radiación monocromática de Al-K α (1486.7 eV). El espectro de inspección se realizó con un *pass energy* de 117.4 eV y los espectros de alta resolución para C 1s, N 1s y O 1s fueron obtenidos a un *pass energy* de 23.5 eV. Para propósitos de calibración la energía de C 1s fue referenciado en ~284.4 eV. Posterior a la substracción de la línea base se realizó el ajuste de curvas utilizando el software SDP v4.1 por medio de un ajuste no lineal por mínimos cuadrados asumiendo un perfil tipo Gaussiano. Las muestras se prepararon de la misma manera que las muestras para el análisis DRX (ver la sección 0).

Microscopia Raman

Para caracterizar las muestras por espectroscopia Raman se utilizó un espectrómetro Renishaw microRaman y un láser con una longitud de onda 514 nm. Las muestras fueron preparadas de igual manera que las muestras para difracción de rayos X (ver sección 0).

Análisis termogravimétrico

Para la realización del perfil termogravimétrico de las esponjas se utilizó un equipo STA 6000 Perkin-Elmer en un rango de temperatura de 50-950 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo un flujo de oxígeno de 20 ml/min. En esta caracterización no fue necesaria una preparación previa de la muestra.

Absorción de solventes

Para cada una de las esponjas se seleccionó un trozo de esponja, se registró su peso inicial, se colocó en un recipiente con el solvente a probar y se mantuvo durante 3 minutos, posteriormente se registró su peso final. A partir del peso inicial y final, se calculó Q ($Q=p_f/p_i$). Este procedimiento se repitió 3 veces por solvente para cada una de las esponjas. Las esponjas fueron embebidas en gasolina, metanol, diésel, aceite de motor, aceite vegetal, etilenglicol, y diclorobenceno.

3 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la síntesis de nano-esponjas. Las esponjas de carbono fueron caracterizadas por SEM, DRX, TGA, XPS, microscopía Raman, FTIR y TEM.

Para la caracterización de las *CNTs-sponges* se identificaron cuatro zonas de crecimiento de material de carbono en el interior del tubo de cuarzo. El crecimiento de material tipo esponja ocurrió en todos los casos en la Z_2 del tubo de cuarzo que es la zona ubicada al interior del horno. En la **Figura 3.1** se muestra un esquema representativo del tubo de cuarzo utilizado en la síntesis, así como las zonas en las que fue dividido para la recolección de las *CNTs-sponges*.



Figura 3.1 Esquema representativo del tubo de cuarzo utilizado como sustrato para la deposición de la síntesis. Se diferenciaron cuatro principales zonas de crecimiento etiquetadas como Z_1 , Z_2 , Z_3 , y Z_4 .

Caracterización de esponjas de carbono sintetizadas a partir de bencilamina

De la síntesis de bencilamina se obtuvo un total de 0.31 g de muestra. En esta sección se presenta la discusión de resultados de las caracterizaciones correspondientes a esta síntesis.

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de transmisión (ver *Figura 3.3*) reveló información acerca de la morfología de las muestras sintetizadas a partir de bencilamina (BZ). A lo largo de esta muestra, es posible observar nanoestructuras carbono irregulares de diámetros variados donde es posible notar una superficie rugosa y fibras enredadas, además de posible material gráfitico sobre la superficie.

En la *Figura 3.3* (b) se muestra una imagen SEM BSE donde se observa una partícula de hierro localizadas en lo que parece ser la fusión de varios tubos.

En las *Figura 3.3* (c) y (d) se observan tubos recubiertos por una fibra rugosa, irregulares, enredados, con múltiples “codos” que producen esa apariencia enredada en la esponja. Se ha reportado previamente que la aparición de “codos”, “ramificaciones” y la fusión de tubos pueden ser consecuencia del dopaje de nitrógeno y el uso de tiofeno en la solución precursora, el cual es usado como promotor de ramificaciones debido a la formación de heptágonos y por uniones entre CNTs [7,49,50]. Del histograma de distribución de tamaños (ver *Figura 3.2*) se encontró que prevalecen al menos dos tamaños de estructuras, la más frecuente son estructuras robustas del orden de 326 nm y la segunda más frecuente es de 193 nm.

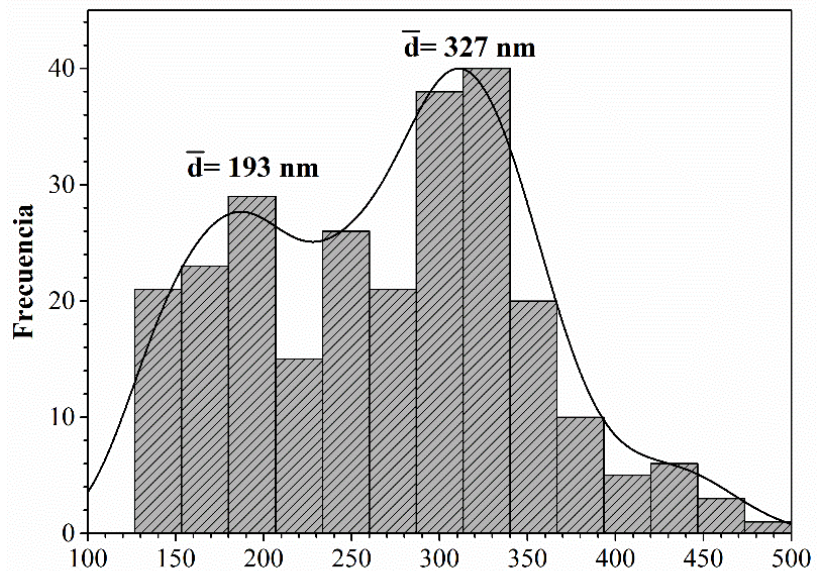


Figura 3.2 Histograma de distribución de diámetros de N-CNS de bencilamina (BZ). La distribución muestra que predominan nanoestructuras de al menos dos diámetros, 193 y 327 nm.

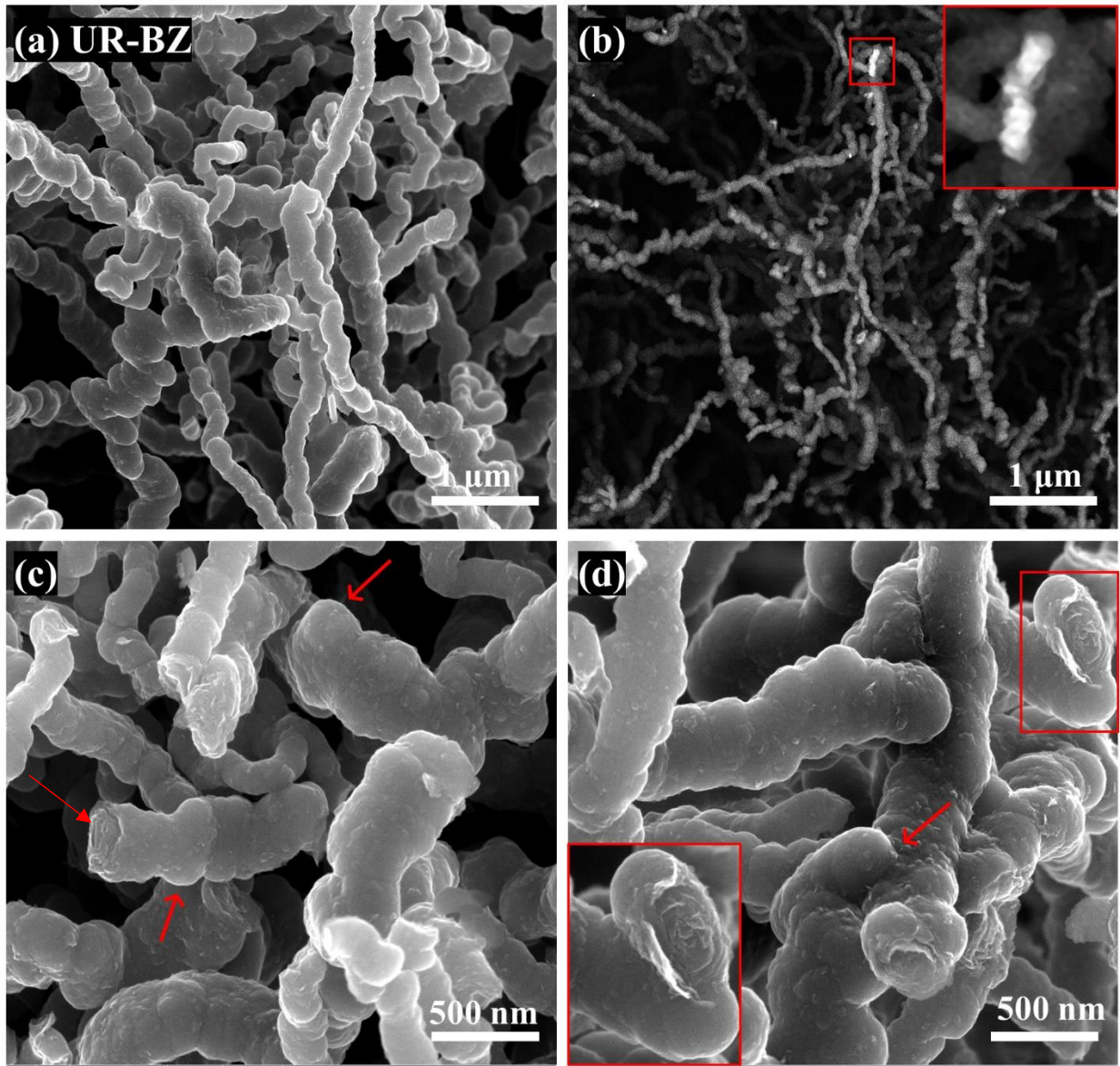


Figura 3.3 Imagen SEM de N-CNS sintetizada por bencilamina, ferroceno, tiofeno y etanol. (a) Imagen macroscópica típica de N-CNS. (b) micrografía BSE con énfasis en partícula de hierro localizada al interior de N-CNS. En (c) Estructuras tubulares con múltiples codos. (d) fibras fusionadas y extremos de múltiples capas.

3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante TGA se estudia la estabilidad oxidativa de N-CNS. De acuerdo con la información obtenida de microscopia electrónica de barrido (SEM) y del análisis de diámetros de las fibras, se sabe que las fibras de BZ presentan múltiples defectos en la superficie. Los defectos en grafito [51] y diamante [52], incluyen bordes, funcionalización, vacancias, y dislocaciones. Adicionalmente a los bordes y funcionalización, los nanotubos también contienen defectos de anillos 5,7. Los defectos, incluyendo los pentágonos, son responsables de cerrar los extremos de los nanotubos.

Los defectos también se presentan en las curvaturas, uniones tipo “Y” y en los pliegues de los nanotubos. Utilizando tecnología “*V-ridge*”, Lu *et al.* [53], introdujeron pliegues dentro de los nanotubos y demostraron mediante SEM, que la oxidación a altas temperaturas ocurre preferentemente en esos sitios de pliegues.

Además de los defectos, Yao *et al.*, encontraron que la estabilidad de los nanotubos de carbono está influenciada por el diámetro de los nanotubos [54]. Un diámetro pequeño da como resultado un alto grado de curvatura y subsecuentemente una alta reactividad con el oxígeno.

De acuerdo con la **Figura 3.4** las temperaturas de oxidación más importantes ocurren a 628.41, 641.55 y 663.43 °C. Nosotros creemos que estas temperaturas de oxidación están asociadas con las tres principales morfologías encontradas a lo largo de N-CNS (ver **Figura 3.3**). Pang *et al.* [55], realizaron un análisis termogravimétrico de nanotubos de carbono sintetizados por arco eléctrico y compararon sus resultados con otros materiales de carbono encontrando, entre otras cosas, que ciertos nanotubos tienen curvaturas positivas y negativas a lo largo del tubo. Estos son sitios probables de oxidación inicial. Sin embargo, solo los sitios en la capa más externa de los nanotubos están accesibles al oxígeno. Debido a que estos sitios son relativamente raros comparados con el bulk de carbono en las capas internas, estas estructuras son remarcablemente más resistentes a la oxidación. Por lo tanto, concluyen que es probable que, a mayor número de capas gráficas en los nanotubos, mayor será la resistencia del material bulto a la oxidación.

Se sabe además, que la presencia residual de metal sobre o dentro de los nanotubos puede catalizar la gasificación de carbono y disminuir la temperatura a la cual ocurre la máxima tasa de gasificación [56]. Cuando ocurre un incremento aparente en el peso inicial, podría ser atribuido a la adición de átomos de oxígeno a la estructura de carbono antes de la combustión principal

(gasificación), posterior a esto la pérdida de peso comienza, se ha encontrado resultados similares en el caso de C₆₀ [57].

Por otra parte, *Misra et al.* [58], sintetizaron N-MWCNTs por la técnica de MPCVD y posteriormente sometieron las muestras a un tratamiento térmico partiendo de temperatura ambiente hasta los 900 ° C mediante TGA, encontrando que la intensidad de los picos de FTIR debido a N-CH₃, C-N y C-H se reducen después del tratamiento de 400 ° C y eventualmente desaparecen a altas temperaturas (900 ° C). Esta disminución en la intensidad de las bandas de FTIR está ligada a cambios de peso importantes en TGA, sugiriendo así que la remoción de los picos estaría relacionada a la remoción gradual de las especies nitrogenadas y oxigenadas funcionalizadas a la superficie.

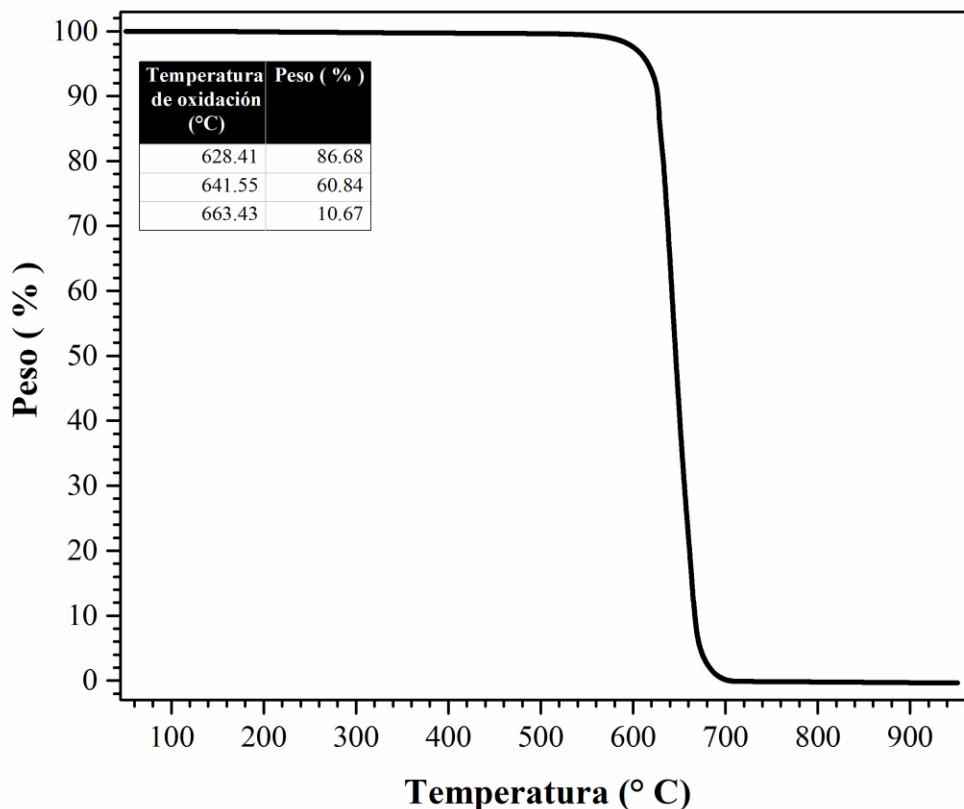


Figura 3.4 . Análisis termogravimétrico de N-CNS de BZ donde se muestra el cambio de peso respecto a la temperatura con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de oxígeno a 20 ml/min. En la tabla localizada en la parte superior izquierda de este gráfico se muestran las principales temperaturas de oxidación junto con el respectivo cambio de peso.

3.1.3 Difracción de rayos X

En la *Figura 3.5* se muestra el patrón de difracción de rayos X de la esponja de bencilamina. En esta imagen se aprecia el pico de difracción (002) (punto azul) característico de los materiales grafíticos.

La segunda señal más prominente entre los 40 y 50 grados está relacionada a las nanopartículas catalizadoras de carburo de hierro. Como se aprecia en la *Figura 3.5* esta señal no se encuentra bien definida y es difícil identificar los planos de difracción característicos del Fe_3C . Aun así, es posible observar señales muy difusas en los ángulos de 35° , 40° , 42.8° , 43.7° , 44.9° , 45.8° , 49° , 54.4° , 77.8° que corresponden a los planos (200), (002), (211), (102), (031), (112), (221), (040) y (401), respectivamente.

De acuerdo con la bibliografía consultada los patrones de difracción poco definidos podrían estar asociado a partículas de orden nanométrico. Cuando ocurre la difracción por rayos X, la interferencia destructiva y constructiva es una consecuencia directa de la periodicidad del arreglo de átomos. Si la diferencia de caminos de los fotones de rayos X dispersados por los dos primeros planos difieren ligeramente de un número entero de longitudes de onda, entonces el plano de átomos dispersando rayos X desfasados respecto a los fotones del primer plano decaerán dentro del cristal. Si el cristal es tan pequeño que este plano de átomos no existe, entonces la cancelación completa de todos los rayos X dispersados no resultará. Por lo tanto, existe una relación entre la cantidad de “fuera de fase” que puede ser tolerada y el tamaño del cristal. Cristales muy pequeños producen la ampliación de los haces difractados (pequeña divergencia angular), *i.e.*, difracción (dispersión) a ángulos cerca pero no igual al ángulo exacto de Bragg. El ancho de la curva de difracción se incrementa a medida que el espesor del cristal disminuye [59].

Pero en general, dos factores contribuyen al ensanchamiento de los picos, el tamaño del cristal y la presencia esfuerzos inhomogéneos en el material. El ensanchamiento debido a esfuerzos sobre la red cristalina es debido a un gran volumen de fronteras de grano [60,61]. Para elucidar estas dos contribuciones existe un método conocido como análisis *Williamson-Hall* [62]. Este procedimiento ofrece resultados razonables cuando se presentan al menos tres picos de difracción bien resueltos. Pero en este caso no es posible llevarlo a cabo debido a los resultados obtenidos en la región del carburo de hierro.

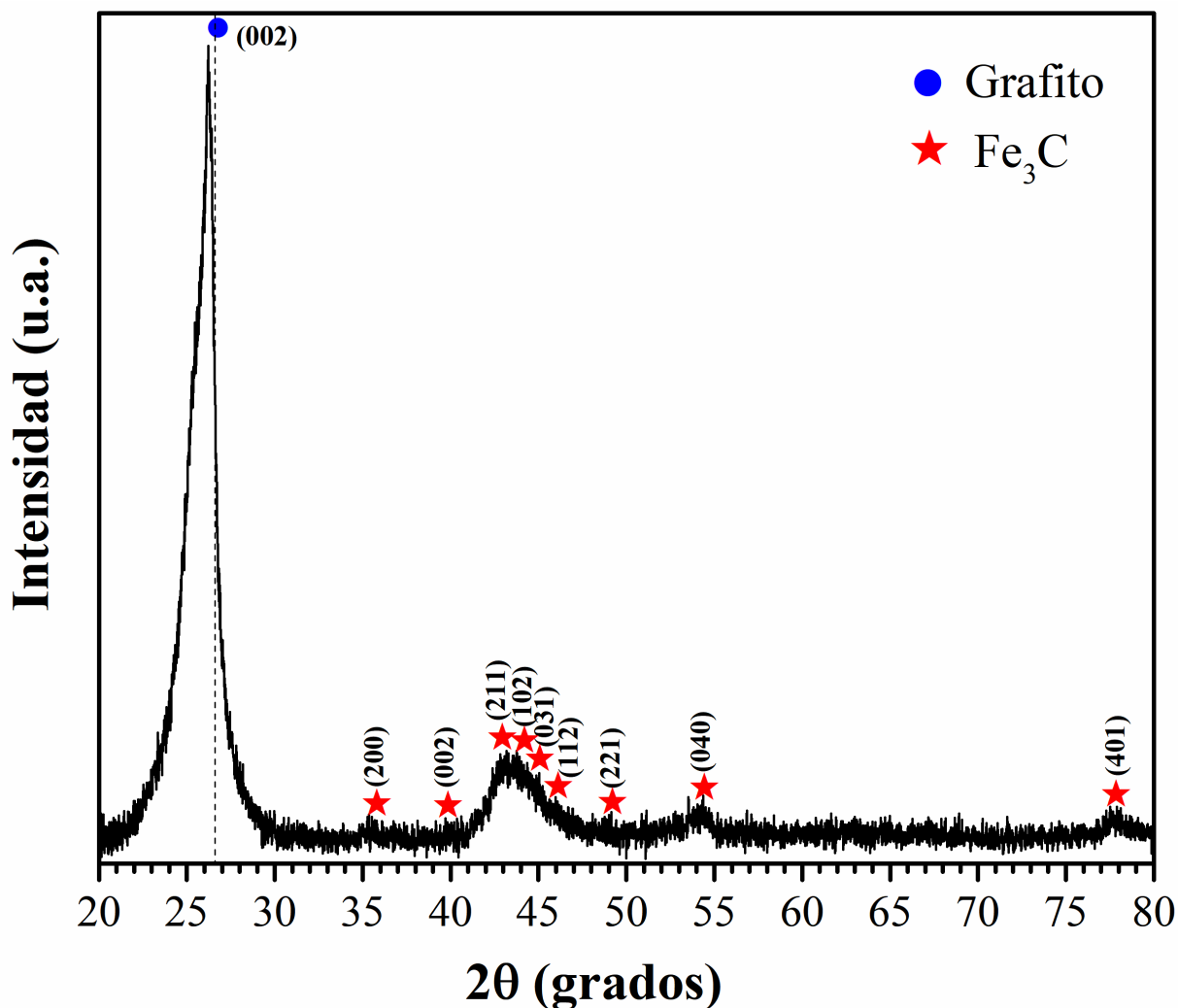


Figura 3.5 Patrón de difracción de rayos X N-CNS de BZ. El círculo azul representa el plano cristalográfico (002) característico de los materiales gráfiticos. Las estrellas rojas representan planos cristalográficos del carburo de hierro.

Por otra parte, es interesante notar que el uso de precursores nitrogenados, en este caso la bencilamina produjo un pico (002) asimétrico sugiriendo la presencia de al menos dos materiales gráfiticos. El ensanchamiento de la reflexión del plano C (002) es además atribuido a un incremento en el desorden de la red o una amorfización del material gráfitico y también se ha asociado a la formación de partículas extremadamente pequeñas. Para evaluar este cambio, se realizó una deconvolución del pico (002) mediante dos curvas PsdVoigt1 alrededor de 25 y 26, la banda γ y la banda π , respectivamente (ver **Figura 3.6**).

La banda γ ha sido reportada previamente por varios autores [63–70] y está atribuida a la presencia de estructuras saturadas tales como cadenas laterales de naturaleza alifática ancladas a los bordes de cristalitos de carbono [71,72] o carbón turbostrático, que se define como una estructura intermedia entre un estado grafitico y amorfo. El carbono cristalino es el carbono dentro de la estructura turbostrática, mientras que el carbono amorfo se refiere a cualquier carbón no aromático que solo contribuye a la intensidad del background [69].

De acuerdo con *Rao et al.* [73] el desplazamiento de los picos de difracción a valores 2θ menores está atribuido a la distorsión en la regularidad cristalina por la introducción de átomos de nitrógeno en la red grafitica.

Los parámetros obtenidos después de la deconvolución del pico (002) se muestran en la **Tabla 3-1**. Para esta muestra la banda γ se localizó en la posición de 25.5° , y por medio de la ecuación de Bragg se determinó la distancia interplanar. La banda π brinda información acerca de la grafitización del material (grafito con empaquetamiento convencional AB). Por otro lado, el área bajo la curva provee información de la cantidad de material tipo grafito y de los otros materiales de carbono presentes en la muestra.

En análisis de la deconvolución del pico (002) (ver **Figura 3.6**) nos proporciona dos resultados importantes: (1) la esponja sintetizada a partir de bencilamina presenta una grafitización de solo 37.60 % , y una distancia interplanar de $\sim 3.39 \text{ \AA}$ de acuerdo con los resultados presentados en la **Tabla 3-1**. (2) El material remanente, carbón no convencional, exhibe una presencia dominante alcanzando un 62.40 % y una distancia interplanar de $\sim 3.49 \text{ \AA}$. Las distancias interplanares de los dos tipos de carbono presentes son muy similares, de acuerdo con Muñoz-Sandoval *et al.*, quienes sintetizaron esponjas de carbono dopadas con nitrógeno a partir de bencilamina, estas distancias interplanares podría corresponder a átomos de Fe u otras especies químicas intercaladas entre las capas grafiticas [74].

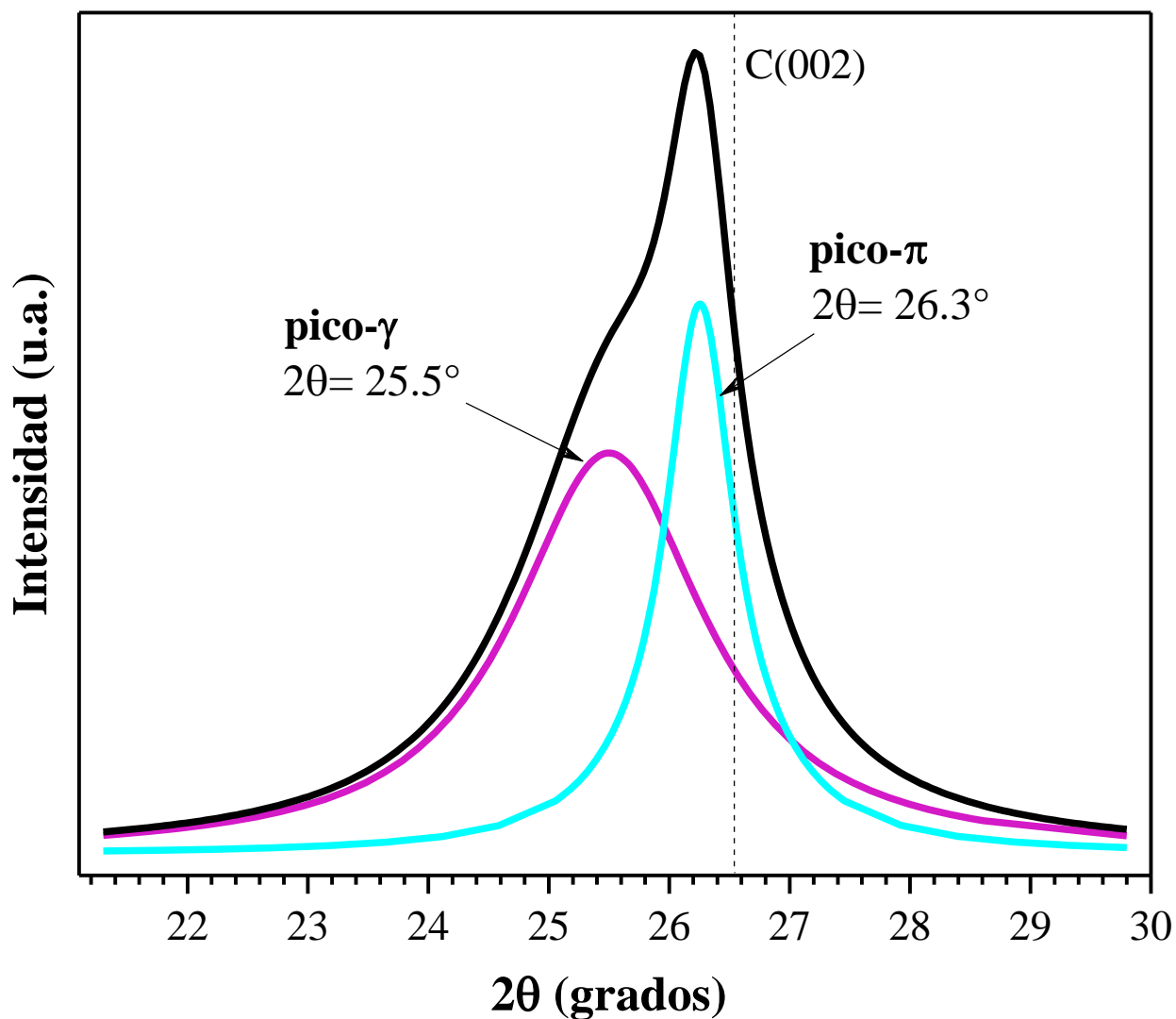


Figura 3.6 Patrón DRX y deconvolución del pico (002) de N-CNS de BZ. El pico (002) es atribuido a materiales grafiticos. El pico (002) se deconvolucionó en dos bandas, el área integrada de la banda γ está relacionada con la cantidad de desorden en los materiales grafiticos. El área integrada de la banda π está relacionada al número de átomos aromáticos o grafitización en el material.

Tabla 3-1 Datos de la deconvolución del pico de C(002) en dos bandas: banda- γ (color rojo) y banda- π (color negro). En la siguiente tabla se muestra la posición del pico (centro de gravedad, 2θ), la distancia interplanar (d_{002}), intensidad del pico, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la curva.

Centro de gravedad	$d_{002}(\gamma), d_{002}(\pi)$	Intensidad	FWHM	Área integrada
25.50	3.493	47.9	1.92	62.40
26.30	3.390	65.7	0.73	37.60

3.1.4 Espectroscopía Raman

La **Figura 3.7** muestra el espectro Raman para la esponja sintetizada a partir de bencilamina. En conformidad con estudios previos, el espectro Raman de primer orden de materiales de carbono contiene las bandas I ($\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$), D ($\sim 1354 \text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1487 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$) y D' ($\sim 1624 \text{ cm}^{-1}$) de acuerdo a la convención de Cuesta *et al.* [75] En este caso, no fue necesario incluir la banda D' asociada con espaciamiento irregular d_{002} ya que no se encuentra presente.

La banda D, que tiene una intensidad débil en materiales grafiticos bien organizados, se torna equivalente o más intensa que la banda G para solidos más desordenados. La banda D y D' son características Raman de defectos inducidos y, por lo tanto, estas bandas no son visibles en grafito altamente cristalino. La razón de intensidad integrada I_D/I_G para la banda D y G es usada ampliamente para caracterizar la cantidad de defectos en materiales grafiticos [76]. Después del trabajo de Tuinstra y Koenig, la razón I_D/I_G por mucho tiempo se utilizó para para estimar el L_a en materiales de carbono desordenados [77,78]. F. Tuinstra, F. Villalpando *et al.*, encontraron que la razón I_D/I_G se relaciona linealmente con el dopaje de nitrógeno en SWCNTs y MWCNTs-N [77,79]. En el caso de N-CNS con bencilamina (BZ), se calculó la relación $I_D/I_G = 0.79$.

La banda G es un modo fonónico doblemente degenerado en el BZ centro que es Raman activo para configuraciones de carbono sp^2 . Adicionalmente a estas dos bandas mayores, se ha postulado la existencia de otras bandas más pequeñas con la principal finalidad de mejorar los ajustes en espectros deconvolucionados.

El espectro Raman de primer orden presenta las bandas D y G a $\sim 1346 \text{ cm}^{-1}$ y 1582 cm^{-1} , respectivamente. La banda D se origina del carbón desordenado con hibridación sp^2 . La posición de la banda D presenta un corrimiento hacia la izquierda respecto al grafito ($\sim 1354 \text{ cm}^{-1}$). La banda G está asociada con el modo de estiramiento tangencial de grafito pirolítico altamente ordenado e indica la presencia de carbono grafitico cristalino. El corrimiento de la banda G a frecuencias mayores está relacionada a un incremento en el contenido de nitrógeno [73,80,81].

Con la finalidad de revelar más precisamente el cambio en la posición e intensidad de los picos Raman, el espectro fue ajustado mediante cuatro componentes de Lorentz para el espectro de primer orden.

Por otra parte, las bandas I y G' pueden ser ajustadas en $\sim 1190 \text{ cm}^{-1}$ y 1500 cm^{-1} , otras fuentes referencian estas bandas como D* y D** respectivamente [82]. *Kaniyoor et al.*, mencionan que estas bandas pueden ser encontradas en carbonos desordenados. Algunos reportes han atribuido la banda I a una fase rica en carbón sp^3 de carbono amorfo desordenado. La banda D'' puede ser atribuida a la contribución de la densidad fonónica de estados en cristales grafiticos de tamaño finito o debido a vibraciones C-H en carbonos hidrogenados [83], así como a funcionalidades oxigenadas [84].

Sin embargo, *Ferrari y Robertson* [85] han argumentado que esas dos bandas son la suma y diferencia de estiramientos C=C y modos CH transversales de trans-poliacetileno (cadena alternante de carbono sp^2 con un solo hidrógeno anclado al carbono) en diamante nanocristalino y no debido a carbono sp^3 . *Kanlyoor et al.*, atribuyen estas características Raman (I y D'') a morfologías altamente desordenadas y corrugadas y argumentan el efecto de los defectos debido al tamaño del cristalito de las láminas grafiticas [82].

La banda D'' fue introducida por *Beny-Basses y Rouzaud* para explicar las características espectrales de películas de carbono y atribuidas por ellos a defectos intersticiales a diferencia de los defectos en el plano responsables de la presencia de la banda D [86].

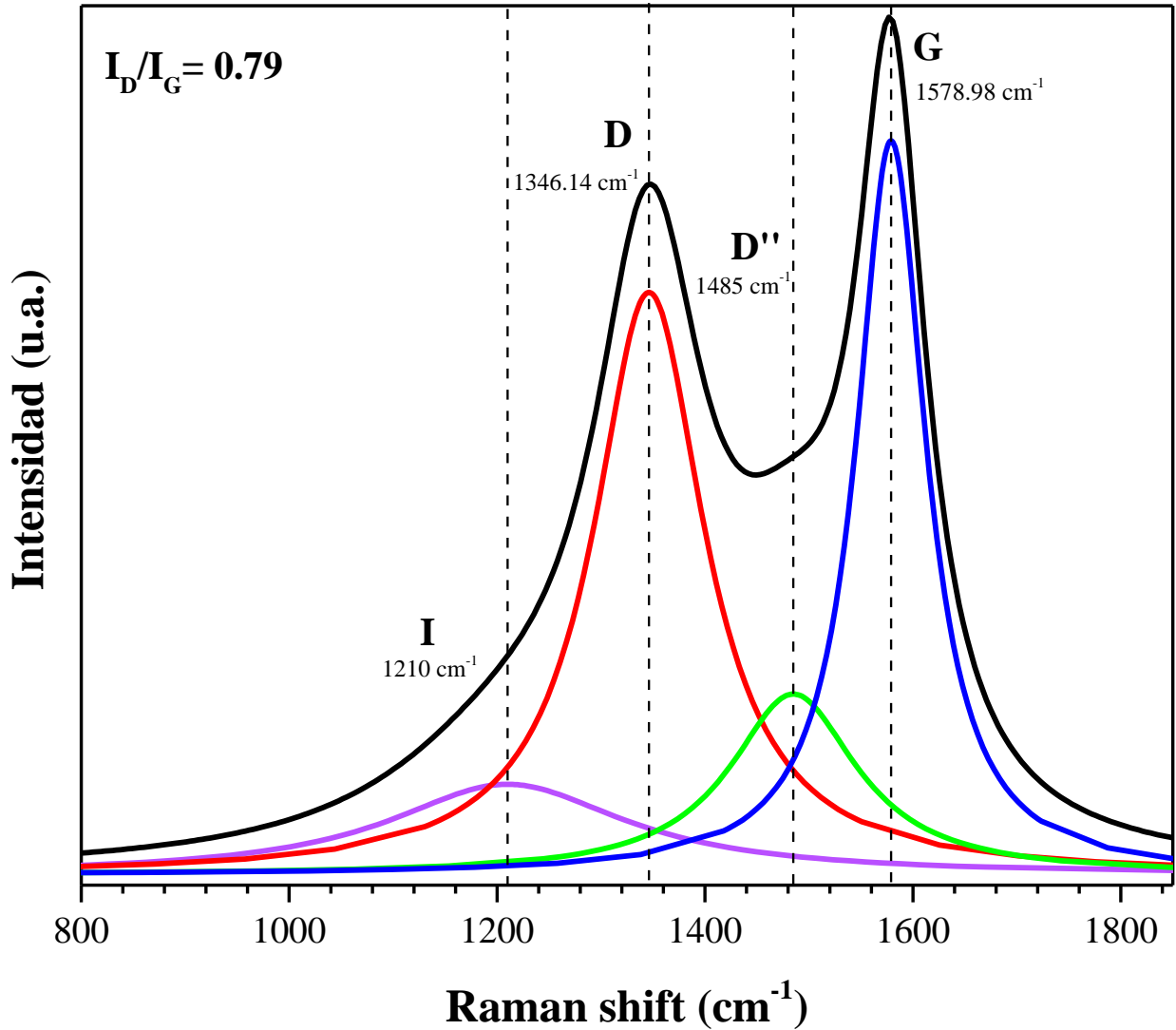


Figura 3.7 Deconvolución de espectro Raman de primer orden de N-CNS de BZ utilizando una fuente excitación de 633 nm. Con líneas punteadas y verticales se indican las bandas I (morada), D (roja), D'' (verde), y G (azul) así como sus respectivos centros de gravedad.

Tabla 3-2. Resultados de la deconvolución del espectro Raman de primer orden de BZ deconvolucionado en cuatro bandas. La banda I es atribuida a una fase rica en carbón sp^3 de carbono amorfo desordenado [82], la banda D es una característica Raman de defectos inducidos y se origina del carbón desordenado con hibridación sp^2 [73]. La banda D'' es atribuida a defectos intersticiales [86]. Por último, la banda G es atribuida a carbono grafitico cristalino.

Banda	Centro de gravedad (cm⁻¹)	Intensidad	FWHM	Área integrada (%)
I	1210.00	10.80	279.13	12.46
D	1346.14	69.52	129.49	40.78
D''	1485.00	21.56	149.11	14.22
G	1579.00	87.62	81.05	32.54

3.1.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La **Figura 3.8** muestra los resultados de los espectros de C 1s, N 1s, y O 1s derivados de la caracterización XPS de alta resolución. La composición superficial de las N-CNS de bencilamina, fue obtenida del espectro de inspección de XPS y reveló un porcentaje de 98.41 % de C 1s, 0.91 % de N 1s, y 1.38 % de O 1s (ver **Figura 3.8 (a)**).

Como resultado de la deconvolución del espectro de C 1s (**Figura 3.8 (b)**), encontramos que para las N-CNS de bencilamina (BZ), del 98.41 % que corresponde a carbono, la mayor contribución corresponde a carbono sp^2 con un 70 % (284.38 eV) aunque algunos autores mencionan que esta señal también podría corresponder a alcoholes o éteres [87], y el 14.3 % a carbono sp^3 (285.21 eV). En 283.71 eV, se identificaron enlaces C-O que podrían ser atribuidos a ésteres y grupos etoxi anclados a la superficie de las N-CNS a través de los defectos de éstas [74]. Esta energía también podría corresponder a enlaces C-N. En 283.7 eV, se identificaron enlaces metálicos que corresponden a enlaces C-Fe. Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-3**.

En la **Figura 3.8 (c)** se presenta la deconvolución del espectro XPS de N 1s para N-CNS de bencilamina. Este procedimiento nos proporcionó información acerca de cómo el nitrógeno se encuentra embebido en las capas gráficas de las fibras, así como la funcionalización de la superficie de N-CNS de diferentes especies químicas. A partir del área integrada de las curvas gaussianas se realizó una estimación del porcentaje de las especies químicas contenidas en la muestra de bencilamina (al menos en el rango de integración). Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-4**.

Se determinó que la especie con mayor presencia corresponde a nitrógeno pirrólico (400.84 eV) con un área integrada de 41.10 %, la segunda especie con mayor presencia con 29.40 % corresponde a nitrógeno cuaternario (401.94 eV). *Bulusheva et al.*[88], sintetizaron N-MWCNTs por AACVD a partir de bencilamina y ferroceno. De manera análoga con nuestros resultados, sugieren que los precursores son descompuestos en átomos individuales, los cuales interaccionan con la superficie del catalizador formando especies CN y NH, y para el caso de bencilamina,

mencionan que las especies NH_2 presentes en la bencilamina contribuyen a la formación de dopaje grafítico o pirrónico que corresponden a las especies con mayor presencia en las esponjas sintetizadas a partir de bencilamina (BZ). La bencilamina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$) es una atractiva fuente de NH_2 a temperaturas tan bajas como los 930°C , ya que la bencilamina se descompone fácilmente para producir NH_2 y radicales benceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) [89].

El pico en 398.50 eV, con una presencia relativa de 7.50 % se asocia que a nitrógeno piridínico. El pico en 399.69 eV, con una contribución de 14.20 % se presume puede corresponder a aminas (NH_2) y/o imidas [90]. En energías cercanas a ~ 403 eV es posible observar otra señal que, de acuerdo con la literatura, podría corresponder a nitrógeno oxidado (NO_x) contribuyendo con un 7.90 %.

Susi et al., realizaron estudios de teoría del funcional de la densidad (DFT) encontrando que el carbono atómico y el nitrógeno poseen barreras energéticas pequeñas respecto a su movilidad en un *clúster* de hierro y tienden a interactuar rápidamente, produciendo C_2 y unidades de CN [91], estas fracciones podrían corresponder a las funcionalidades encontradas en las superficie de las fibras de carbono.

La **Figura 3.8 (d)** muestra el espectro típico de O 1s indicando la presencia de diferentes grupos funcionales oxigenados. El espectro de O 1s fue deconvolucionado en cinco picos. El contenido total de oxígeno es de 1.38 %. Se identificó oxihidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$) en 530.63 eV con un 5 %. En 531.59 eV y 532.49 eV se identificó grupos oxigenados del tipo C-O y C-O/ COO^- con 16.80 y 45.80 % respectivamente, que pueden ser asociados a ésteres, grupos etoxi y pueden ser responsables del comportamiento hidrofóbico de las esponjas [46][74][87]. En 534.49 eV se identificó una señal que podría corresponder a grupos carboxílicos (COOH) funcionalizados en la superficie de las esponjas de bencilamina. Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-5**.

Sharifi et al., encontraron que los sitios de N-cuaternario son los sitios más activos para las reacciones de oxido-reducción (ORR, del inglés *Oxygen Reduction Reaction*) a [73]

El nitrógeno cuaternario (N-cuaternario) se ha reportado en la literatura como un pico ancho centrado alrededor de 401.3 eV con un FWHM ~ 3 eV [92]. Wang *et al.* [93], sugieren que el valor grande de FWHM

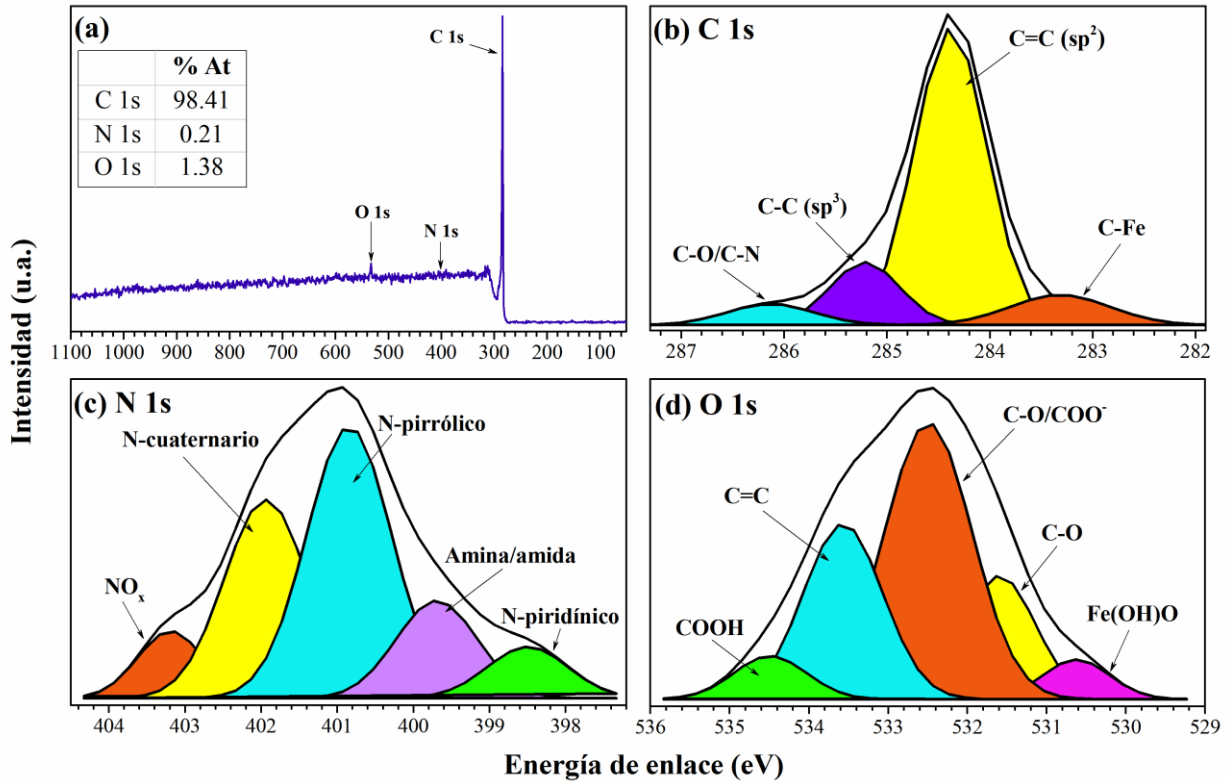


Figura 3.8. (a) Espectro de inspección de fibras de (BZ), en la parte superior izquierda se incluye la tabla correspondiente a las concentraciones elementales obtenidas, (b) deconvolución del espectro de alta resolución de C 1s (centrado alrededor de 284.5 eV), (c) deconvolución del espectro de alta resolución de N 1s donde se muestran las funcionalidades encontradas para esta muestra, (d) espectro de alta resolución de O 1s.

Tabla 3-3 Datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de C 1s para N-CNS de BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace (eV)	FWHM	Área integrada (%)
C-Fe	283.71	1.14	9.80
C=C (sp ²)	284.38	0.82	70.00
C-C (sp ³)	285.21	0.79	14.30

C-O/C-N	286.13	0.98	5.90
---------	--------	------	------

Tabla 3-4 Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de N 1s de N-CNS de bencilamina. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
N-piridínico	398.50	1.26	7.50
Amina/amida	399.69	1.26	14.20
N-pirrólico	400.84	1.31	41.10
N-cuaternario	401.94	1.28	29.40
N-oxidado	403.19	1.02	7.90

Tabla 3-5 Datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de O 1s de muestra de BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Centro de gravedad	FWHM	Área integrada (%)
Fe(OH)O	530.63	0.99	5.00
C-O	531.59	1.07	16.80
C-O/COO ⁻	532.49	1.30	45.80
C-O-C	533.57	1.18	26.40
COOH	534.49	1.08	5.90

3.1.6 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Se utilizó FTIR como una técnica adicional para la caracterización de los grupos funcionales en la superficie de las N-CNS de bencilamina. Reforzando los resultados obtenidos mediante XPS (sección 0). De la **Figura 3.9** es posible notar que la principal contribución corresponde a bandas características de vibraciones de enlaces C=C sp^2 (1500-1550 cm^{-1}) relacionadas a material grafitico. También se identifican bandas características de moléculas alifáticas CH₂ y CH₃ comprendidas entre 2980 y 2850 cm^{-1} con su conjugado en 1336 cm^{-1} [94][74].

Por debajo de los 2000 cm^{-1} , el espectro FTIR de las esponjas BZ exhiben bandas típicas de grupos funcionales superficiales y componentes de especies oxigenadas. Estos espectros son similares a otros reportados para derivados de carbono de una gran variedad de fuentes [95–98]. La banda cercana a los 1746 cm^{-1} puede ser atribuida a vibraciones de estiramiento de los enlaces de fracciones de C=O en carboxílicos, ésteres, lactonas o grupos anhídridos [87]. Otra banda importante corresponde a la región comprendida entre 1470 y 1380 cm^{-1} [99]. Esta banda consiste en una serie de interferencias de transmisión atribuibles a las vibraciones de deformación de los grupos hidroxilos (OH) en la superficie y vibraciones en el plano de C-H en varias estructuras C=C-H [87]. El grupo amino tiene múltiples bandas IR y Raman entre 3500 y 3100 cm^{-1} involucrando además las vibraciones NH₂ y su doblete entre 1650 y 1620 cm^{-1} de la deformación del NH₂ [100].

La región comprendida entre 3900 y 2500 cm^{-1} está asociada a vibraciones C-H, grupos O-H, así como a N-H. La región comprendida entre 2950 y 2850 cm^{-1} es consistente con vibraciones de C-H de hidrógeno quimisorbido de varios tipos presentes.

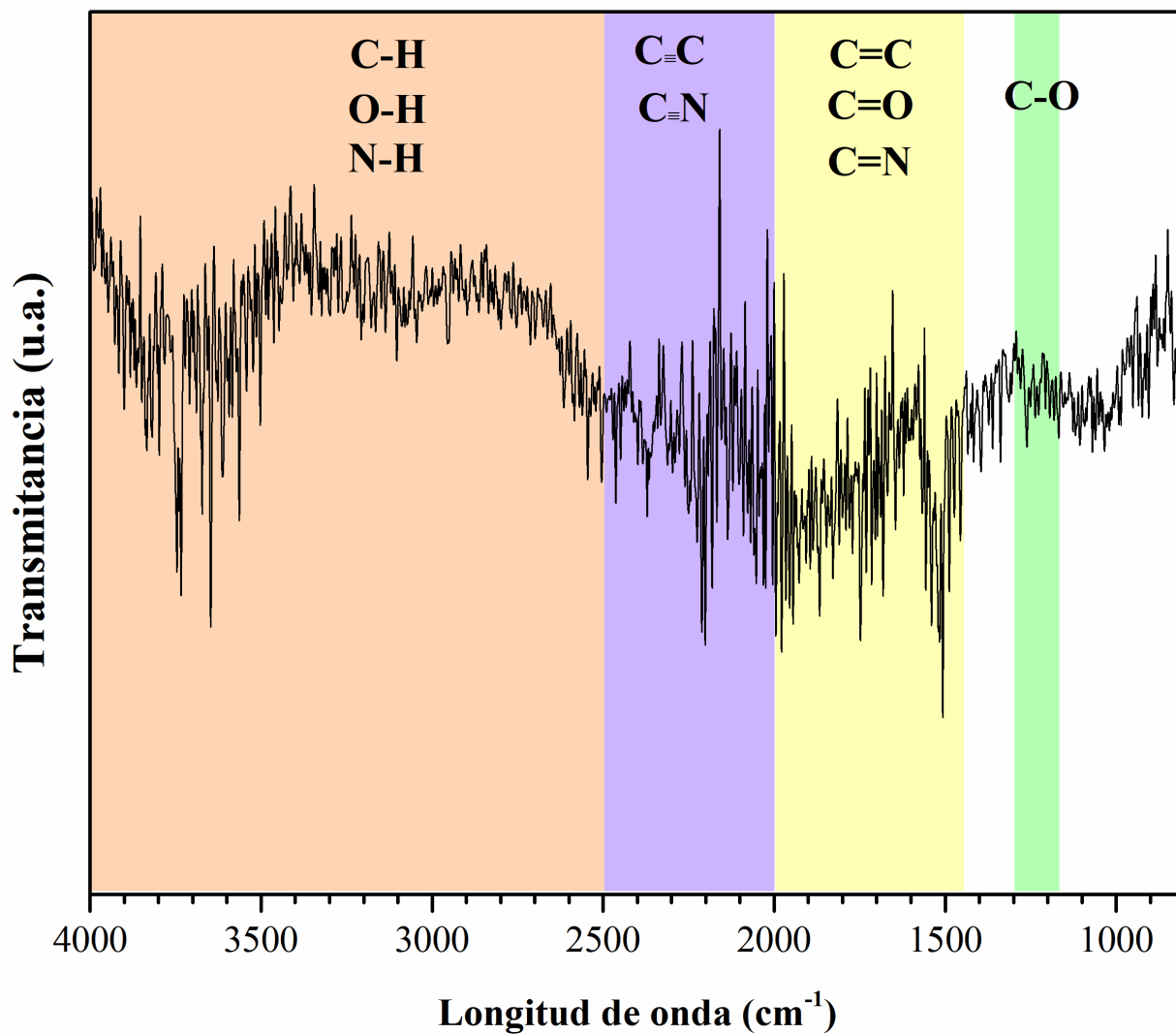


Figura 3.9. Espectro FTIR de N-CNS de BZ. De derecha a izquierda, en color verde se indica la región de vibraciones que corresponden a enlaces C-O. En color amarillo, se indica la región cuyas longitudes de onda corresponden a enlaces C=C, C=O, C=N y por último la región en color rosa corresponde a vibraciones características de enlaces C-H, O-H, N-H.

3.1.7 Microscopia electrónica de transmisión

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM) revelaron información detallada acerca de la estructura de los “codos” y puntos de fusión observados por SEM (**Figura 3.10 (a)** y **(b)**) así como esfuerzos (zonas más oscuras) en regiones cercanas a los puntos de fusión. De acuerdo a la literatura los codos y fusiones pueden estar asociados al efecto del dopaje de nitrógeno y el tiofeno [7]. En la imagen **(c)** de la **Figura 3.10** se observa una protuberancia de material de carbono poco ordenado. Del análisis de las imágenes HRTEM se encontró que la distancia entre las capas de grafito aumenta ligeramente indicando una mayor tensión hacia el centro de los tubos (ver **Figura 3.10**)

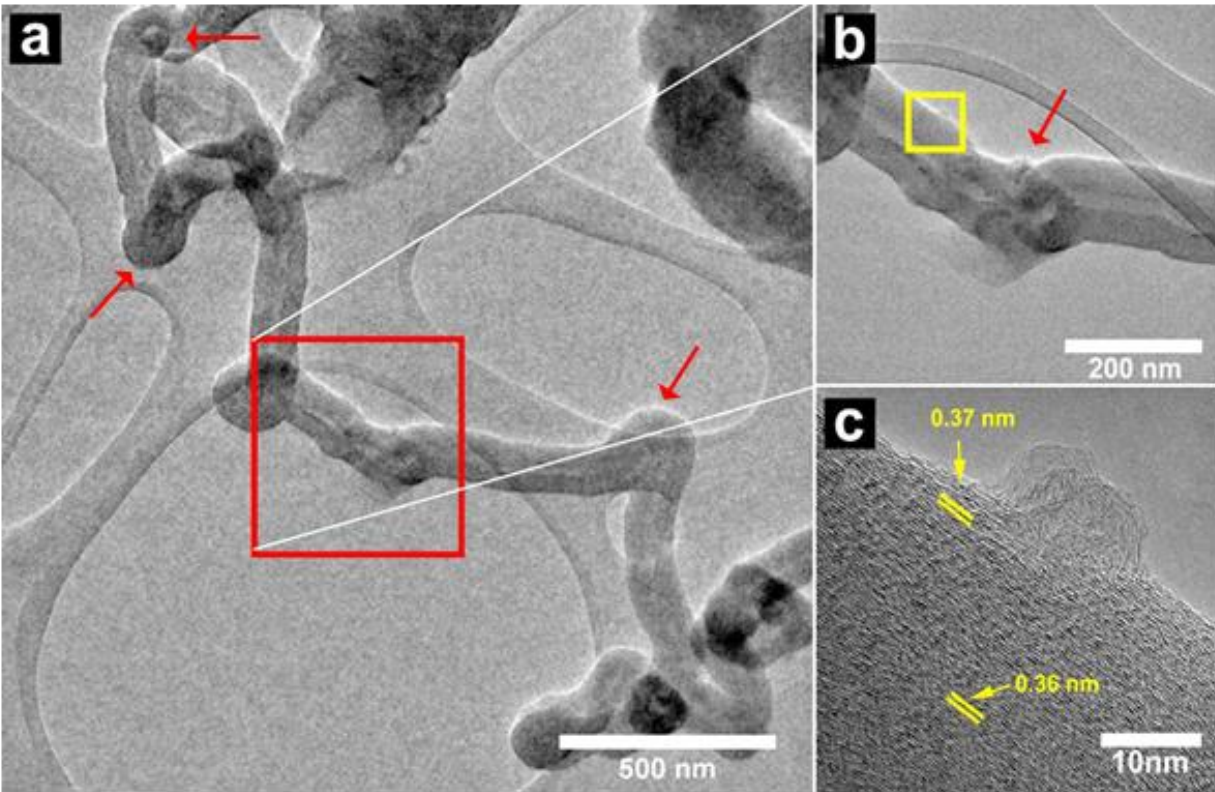


Figura 3.10. Imágenes TEM y HRTEM de N-CNFs sintetizadas usando bencilamina (BZ) como precursor de C y N. **(a)** CNF de ~ 180 nm, se observa estrés en la superficie (áreas oscuras), giros y dobleces. El cuadro rojo se muestra en **(b)** con mayor escala, es notable una estructura tubular y fibrosa con un diámetro interno de ~ 40 nm, el espesor de las paredes externas tiene una distancia de ~ 70 nm. El cuadro amarillo se muestra con alta resolución en **(c)**, donde se pueden observar las

capas gráficas con un ordenamiento paralelo al eje de crecimiento del tubo, se muestran con líneas amarillas las distancias interplanares 0.36nm y 0.37nm, relacionadas con el plano (002) de grafito.

Caracterización de esponjas de carbono sintetizadas a partir de urea-bencilamina

De manera análoga a la muestra de BZ, se caracterizó la muestra obtenida de la Z₂ del tubo de cuarzo (**Figura 3.1**) y se sintetizó un total de 3.8602 gramos de muestra de N-CNS de urea-bencilamina (UR-BZ).

3.1.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

A lo largo de la esponja sintetizada a partir de urea-bencilamina se observan fibras de carbono zigzagueantes irregulares tipo nanoribbons con vértices pronunciados y diámetros variados (**Figura 3.12 (a)**). La distribución de diámetros reveló que prevalecen al menos dos diámetros: 86.6 nm y 193.3 nm (**Figura 3.11**). Al igual que las fibras de BZ (**Figura 3.3 (d)**), las esponjas de UR-BZ presentan una aparente rugosidad fibrosa en la superficie.

En la **Figura 3.12 (b)** es interesante notar que las partículas de Fe catalizadoras están situadas en los vértices de las fibras indicando una posible ruta de crecimiento. A pesar de la morfología, esta muestra no presenta bifurcaciones a lo largo de la fibra a diferencia de la esponja de BZ (**Figura 3.3**), cualidad que pudiera ser atribuida a la urea.

Este tipo de estructura fue reportada anteriormente por *Campos-Delgado et al.* [101], ellos sintetizaron los nanoribbons grafíticos utilizando el método AACVD a 950 °C a partir de una solución de etanol, tiofeno, y ferroceno. Utilizando una aproximación experimental similar,

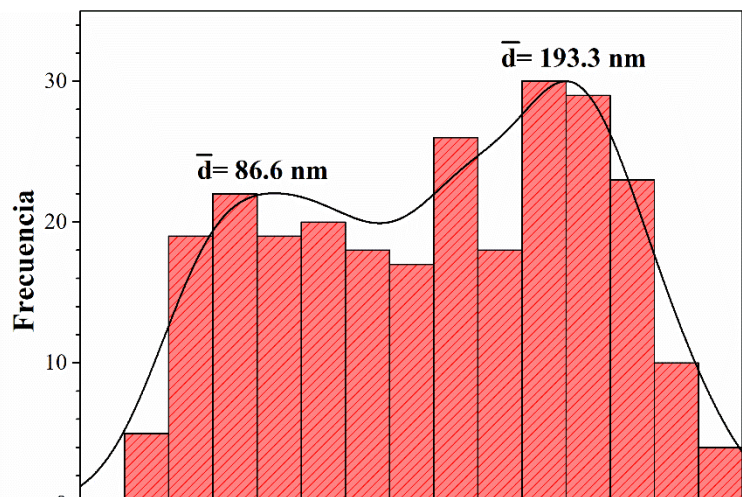


Figura 3.11 Histograma de distribución de diámetros de fibras de carbono sintetizadas con urea-bencilamina (UR-BZ).

Ortiz-Medina et al., [102] reportaron nanoribbons grafíticos dopados con nitrógeno utilizando etanol, tiofeno, ferroceno y pirazina. El precursor común entre los dos reportado y nuestro experimento es el etanol, tiofeno y ferroceno. Trabajos previos han reportado que utilizando una combinación de precursores como ferroceno y tiofeno producen nanotubos de carbono de pocas capas. Por lo tanto, el oxígeno proporcionado por el etanol podría ser la clave para sintetizar

nanoribbons gráfiticos zigzagueantes. Cabe resaltar que en nuestro experimento el oxígeno adicional es provisto por la urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$).

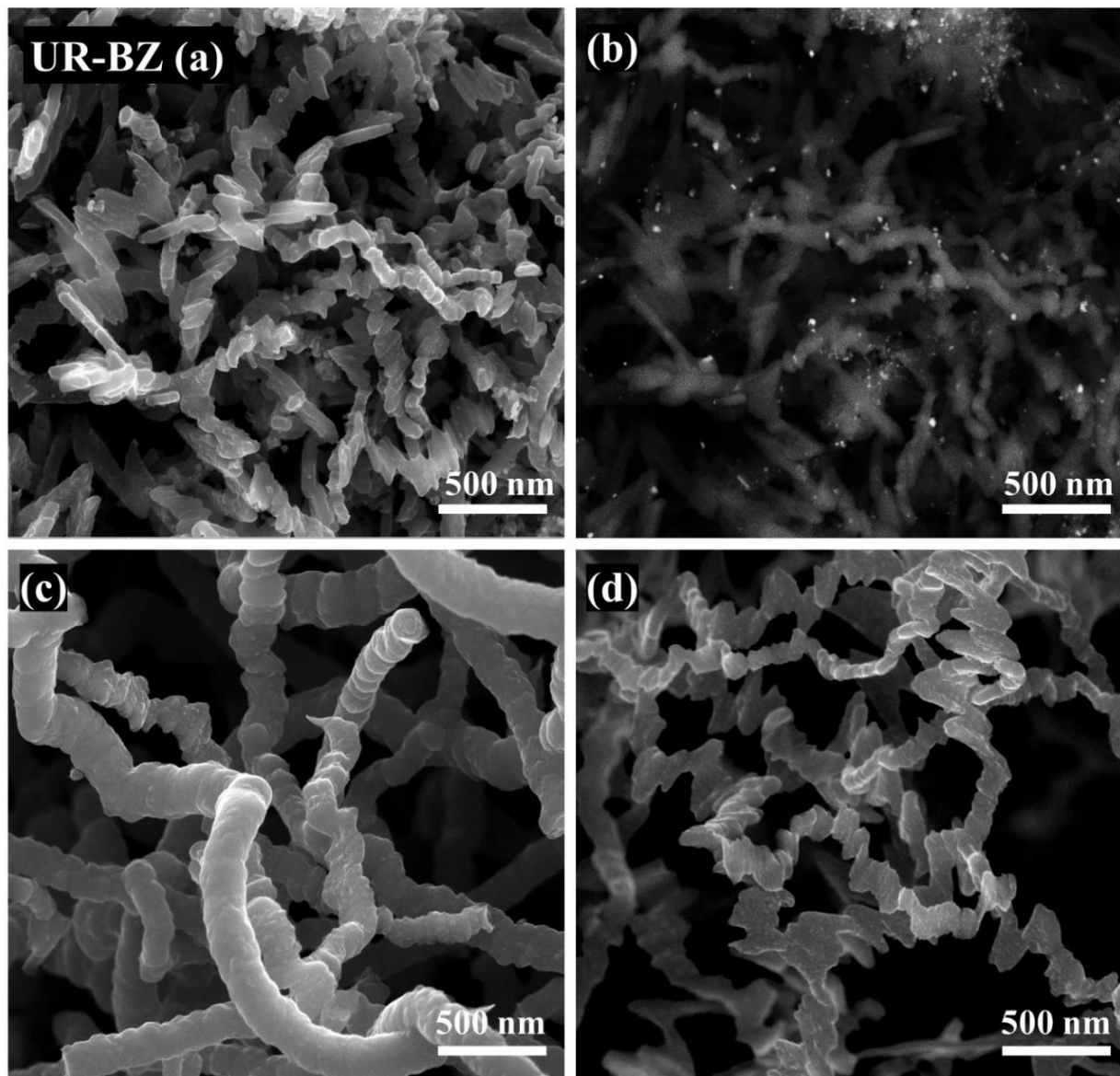


Figura 3.12 Imágenes SEM de N-CNS de urea-bencilamina (UR-BZ). (a) Morfología típica de N-CNS encontrada a lo largo de toda la esponja. (b) Imagen SEM BSE, fibras de UR-BZ y partículas de Fe catalizadoras. (c)

3.1.9 641Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (*Figura 3.13*) nos proporciona información de la estabilidad oxidativa de las muestras. Las N-CNS de UR-BZ presentan al menos dos importantes temperaturas de oxidación en 641.63 y 662.95 °C. Nosotros creemos que existe una relación entre estas temperaturas y la variedad de morfologías encontradas a lo largo de la muestra. Del histograma *Figura 3.11* pudimos elucidar que prevalecen al menos dos diámetros promedio a lo largo de la muestra que podrían oxidarse a temperaturas diferentes.

De manera análoga a lo discutido en la sección 3.1.2, los defectos presentes a lo largo de las capas gráficas (bordes, funcionalizaciones, vacancias, dislocaciones) producen curvaturas, pliegues y rugosidades sobre la superficie que son sitios donde ocurre preferentemente la oxidación a altas temperaturas [53].

Se sabe que además de los defectos, la estabilidad de los nanotubos de carbono está influenciada por el diámetro de los tubos y que los nanotubos con un alto grado de curvatura presentan una alta reactividad con el oxígeno [54].

De acuerdo con la *Figura 3.13* las temperaturas de oxidación más importantes ocurren a 628.41, 641.55 y 663.43 °C. Las temperaturas importantes de oxidación podrían ser atribuidas a las dos principales morfologías observadas por SEM a lo largo de las N-CNS de UR-BZ.

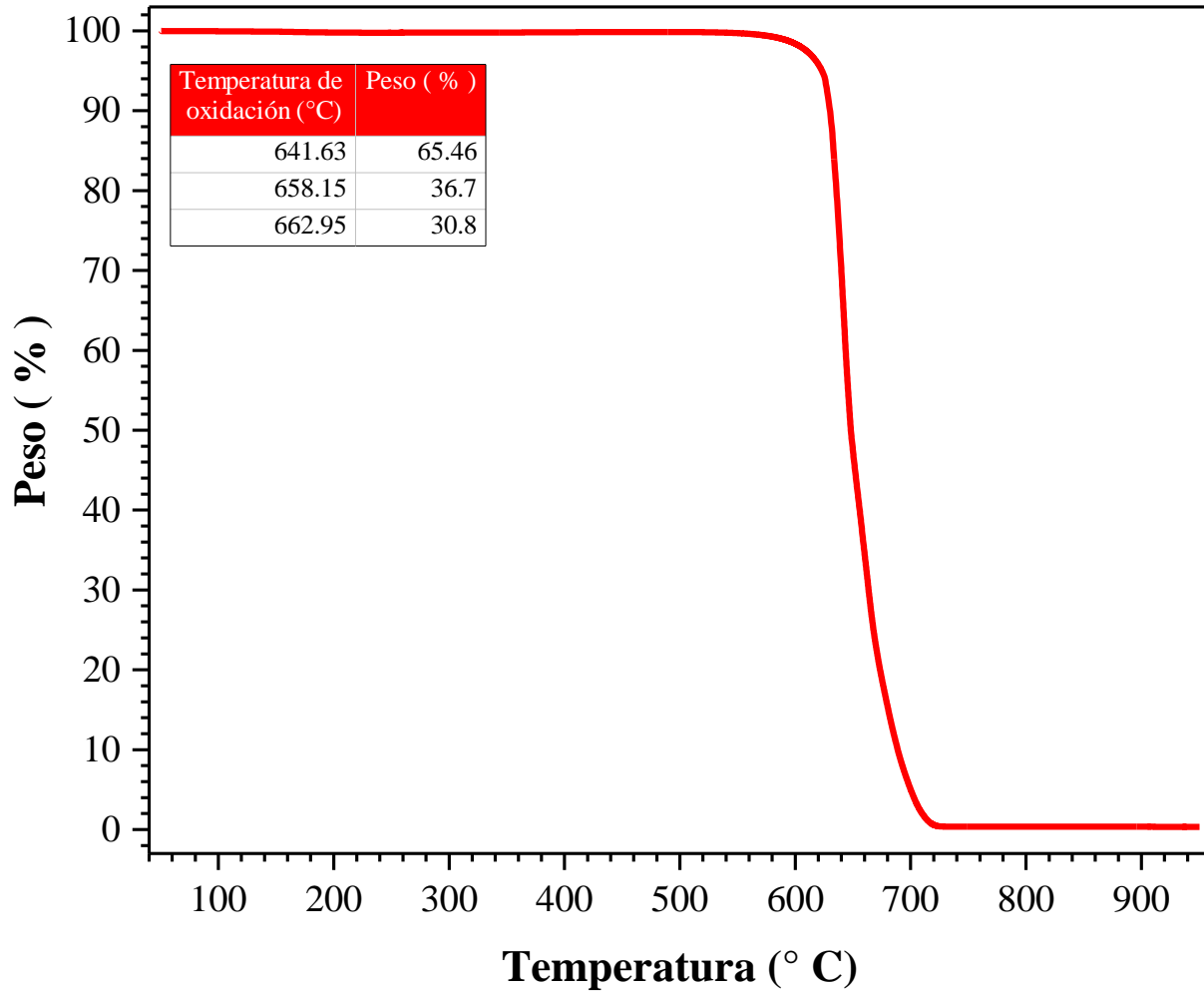


Figura 3.13 Análisis termogravimétrico de N-CNS de UR-BZ donde se muestra el cambio de peso respecto a la temperatura con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de oxígeno a 20 ml/min. En la tabla localizada en la parte superior izquierda de este gráfico se muestran las principales temperaturas de oxidación junto con el respectivo cambio de peso.

3.1.10 Difracción de rayos X

En la **Figura 3.14** se muestra el patrón de difracción DRX para la esponja UR-BZ. Entre 21 y 20° se identifica claramente el pico (002) característicos de los materiales grafiticos (círculo azul). En la región comprendida entre 39 y 60° se observan de manera difusa los planos de difracción (102), (220), (221), (040) y (401) característicos del carburo de hierro (estrellas rojas) de la partícula catalizadora. De manera análoga con la esponja de BZ (sección **3.1.3**), creemos que la poca definición en los planos de difracción del carburo de Fe está asociada con un tamaño de partículas de orden nanométrico [59]. Otra causal de patrones poco resueltos está asociada a esfuerzos sobre la red cristalina es debido a un gran volumen de fronteras de grano [60,61].

También podemos notar que el precursor de urea-bencilamina produjo un pico (002) asimétrico lo cual sugiere la presencia de al menos dos materiales grafiticos. El ensanchamiento de esta reflexión también puede ser atribuido a un incremento de desorden en la red o una amorfización del material grafitico y también puede ser asociado a la formación de partículas extremadamente pequeñas. Para evaluar esta asimetría en el pico (002) se realizó la deconvolución de éste mediante dos curvas PsdVoigt1 (ver **Figura 3.15**). El centro de la banda γ se situó en 25.5° y el de la banda π se situó en 26.3° , un valor muy cercano al característico de los materiales grafiticos (26.6°). Los resultados de esta deconvolución se muestran en la tabla **Tabla 3-6**.

El área bajo la curva de las bandas γ y π nos proporciona información acerca de la cantidad de material turbostrático y de material grafitico respectivamente. De la deconvolución del pico C(002) encontramos que la banda γ representa un 63.27% del material de carbono de la muestra de UR-BZ con una distancia interplanar de $\sim 3.523 \text{ \AA}$, esto nos indica que la esponja está conformada en mayor medida de material grafitico desordenado. Por otra parte, la banda π representa el 36.73 %, con una distancia interplanar de $\sim 3.410 \text{ \AA}$ indicando el carácter grafitico de la esponja. En la **Figura 3.15** también podemos notar que la banda π se encuentra desplazada ligeramente a la izquierda respecto al valor del grafito (26.6°). Este desplazamiento podría estar asociado a vacancias, presencia de grupos funcionales en los bordes e intercalamiento de átomos por ejemplo Fe o dopaje de N.

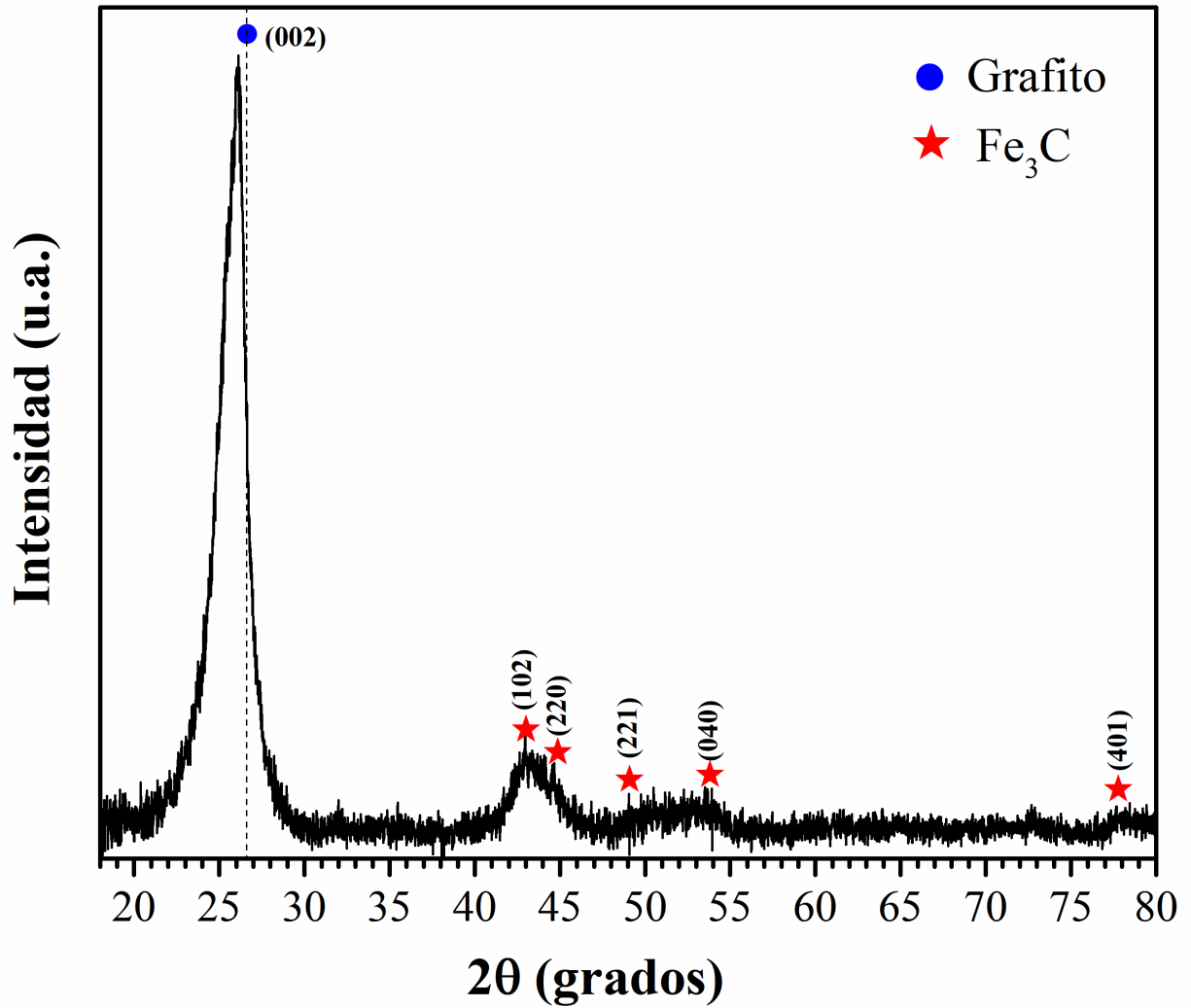


Figura 3.14 Patrón DRX de N-CNS de urea-bencilamina (UR-BZ). El círculo azul representa el plano cristalográfico (002) característico de los materiales gráfiticos. Las estrellas rojas representan planos cristalográficos del carburo de hierro.

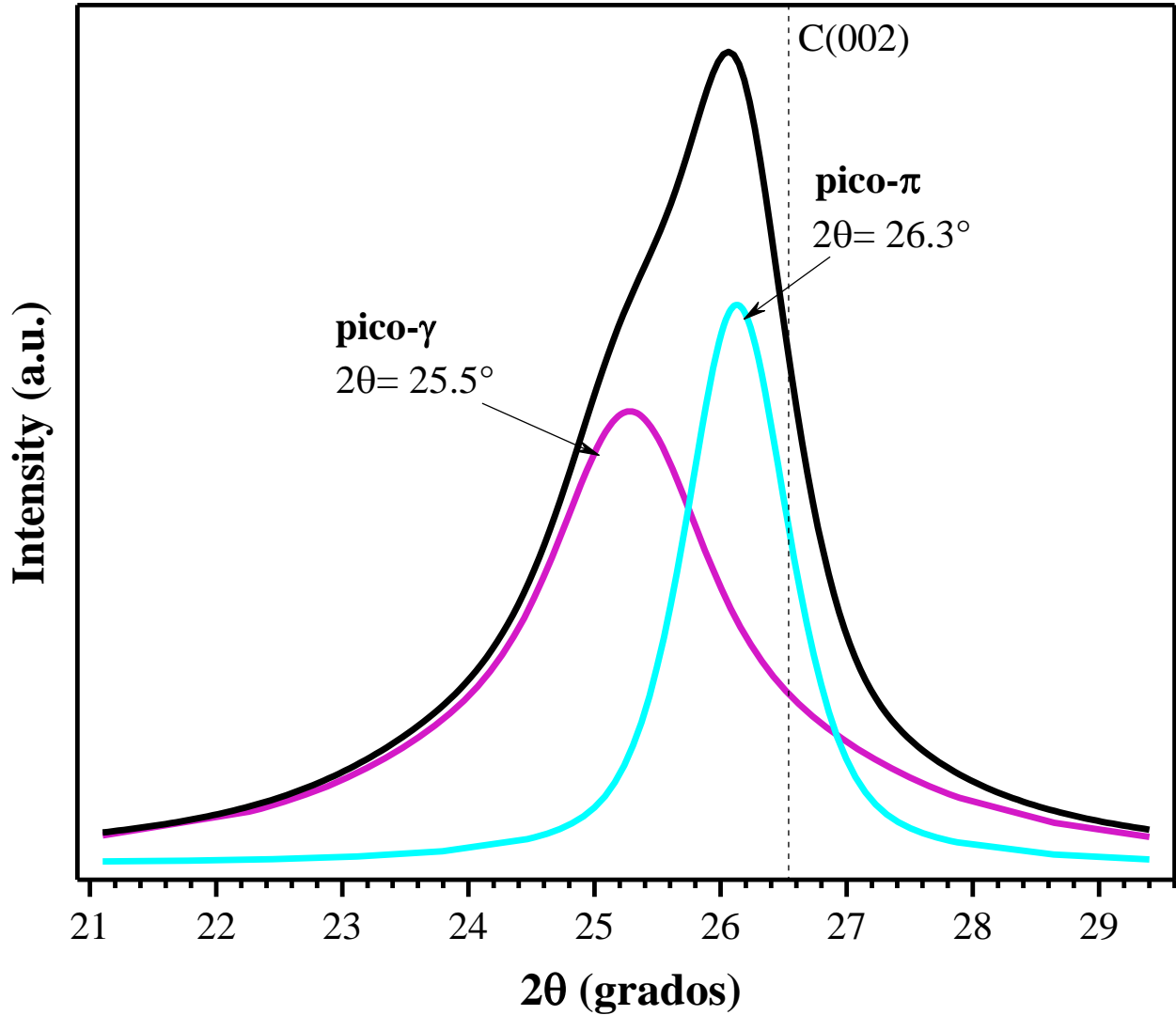


Figura 3.15. Patrón DRX y deconvolución del pico (002) de N-CNS de bencilamina (BZ). El pico (002) es atribuido a materiales grafiticos. El pico (002) se deconvolucionó en dos bandas, el área integrada de la banda γ está relacionada con la cantidad de desorden en los materiales grafiticos. El área integrada de la banda π está relacionada al número de átomos aromáticos o grafitización en el material.

Tabla 3-6 Datos de la deconvolución del pico de C(002) en dos bandas: banda- γ (color rojo) y banda- π (color negro). En la siguiente tabla se muestra la posición del pico (centro de gravedad, 2θ), la distancia interplanar (d_{002}), intensidad del pico, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la curva.

Centro de gravedad	$d_{002(\gamma)}$, $d_{002(\pi)}$	Intensidad	FWHM	Área integrada
25.28	3.523	52.97	1.86	63.27
26.13	3.410	65.40	0.99	36.73

3.1.11 Espectroscopia Raman

El espectro Raman de primer orden fue deconvolucionado en cuatro bandas de manera análoga a el trabajo de Cuesta *et al.* [75], los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-7**. La banda I (en 1213.63 cm^{-1}) se atribuye a una fase rica en carbón sp^3 de carbono amorfo desordenado y está representada con un área de 10.30 %. La banda D (1352.05 cm^{-1}) es un buen indicador del grado de cristalinidad de la esponja y nos brinda información acerca la presencia de defectos en la estructura gráfitica, el área bajo la curva es de 41.47 %. La intensidad de la banda D también puede incrementar por la inserción de átomos externos en la red gráfitica.

La banda en 1490 cm^{-1} corresponde a D'' y el área bajo la curva es de 17.10 %. Esta banda se ha reportado previamente en materiales de carbono desordenados y podría estar asociada a vibraciones C-H en carbonos hidrogenados como grupos epoxi e hidroxilos [82][103]. Es interesante notar en FTIR una intensa señal en longitudes de onda cercanas a los 1500 cm^{-1} lo cual podría corresponder a quinonas o ácidos carboxílicos [87][97].

La banda G se localiza en $\sim 1588 \text{ cm}^{-1}$ presentando un corrimiento hacia la izquierda respecto al valor reportado para nanotubos de carbono (1597 cm^{-1}). Esta banda está asociada con el modo de estiramiento tangencial de grafito pirolítico altamente ordenado e indica la presencia de carbono gráfitico cristalino.

la banda G está asociada con el modo de estiramiento tangencial de grafito pirolítico altamente ordenado e indica la presencia de carbono grafitico cristalino. [73][80][81].

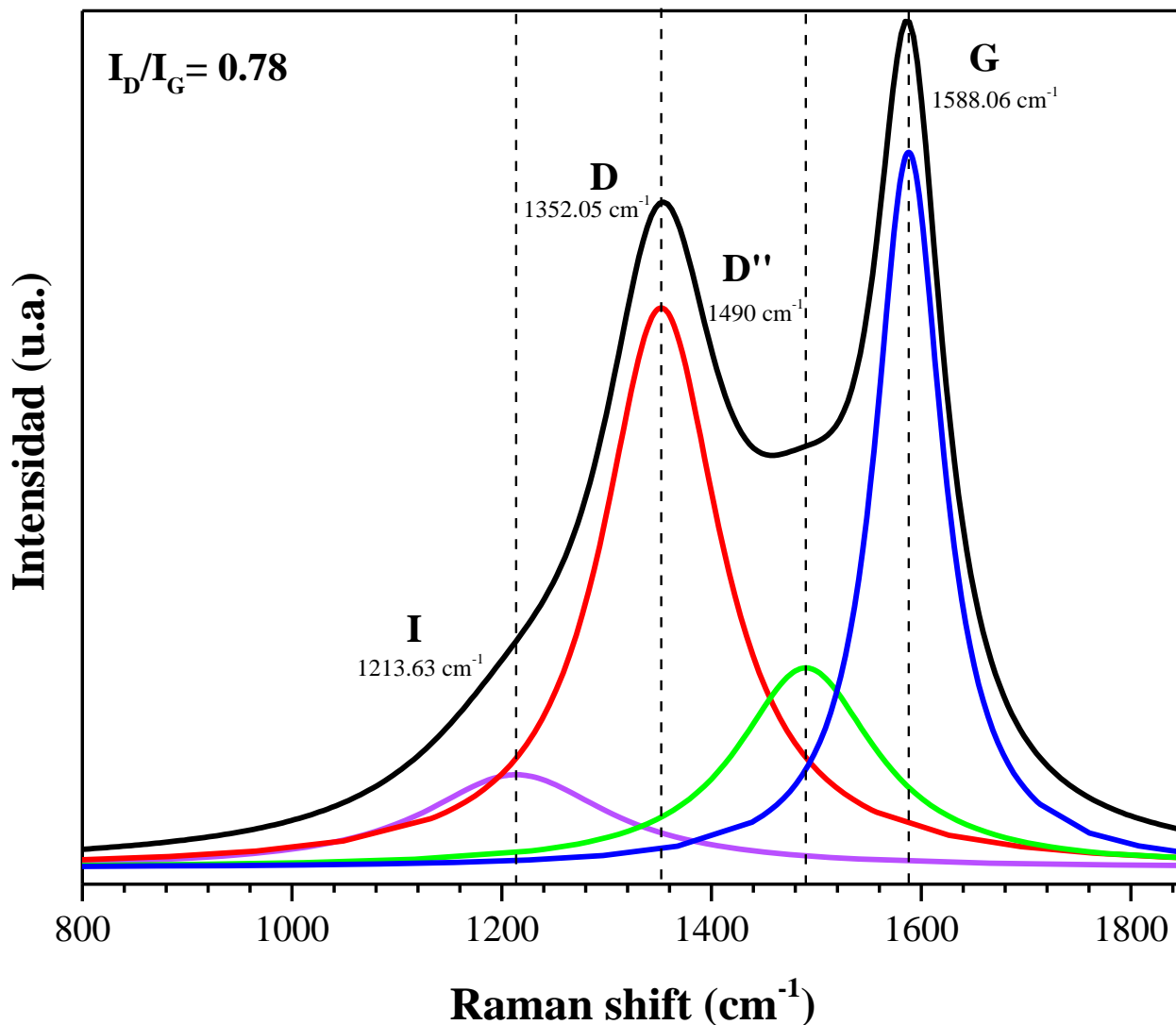


Figura 3.16 Deconvolución de espectro Raman de primer orden de N-CNS de UR-BZ utilizando una fuente excitación de 633 nm. Con líneas punteadas y verticales se indican las bandas I (morada), D (roja), D'' (verde), y G (azul) así como sus respectivos centros de gravedad. El valor de la relación I_D/I_G se presenta en la parte superior izquierda.

Tabla 3-7. Resultados de la deconvolución del espectro Raman de primer orden de N-CNS de UR-BZ deconvolucionado en cuatro bandas. La banda I es atribuida a atribuido a una fase rica en carbón sp^3 de carbono amorfo desordenado [82], la banda D es una característica Raman de defectos inducidos y se origina del carbón desordenado con hibridación sp^2 [73]. La banda D'' es atribuida a defectos intersticiales [86]. Por último, la banda G es atribuida a carbono grafitico cristalino.

Banda	Centro de gravedad (cm⁻¹)	Intensidad	FWHM	Área integrada (%)
I	1213.63	11.24	215.98	10.30
D	1352.05	67.35	136.84	41.47
D''	1490.00	24.07	161.32	17.10
G	1588.06	86.06	78.42	31.13

3.1.12 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La **Figura 3.17** muestra los resultados de los espectros XPS de alta resolución de C 1s, N 1s, y O 1s derivados de la caracterización XPS de alta resolución. La composición superficial de las fibras de carbono sintetizadas a partir de bencilamina, fue obtenida del espectro de inspección de XPS y reveló un porcentaje de 97.52 % de C 1s, 1.92 % de N 1s, y 1.28 % de O 1s (**Figura 3.17 (a)**).

En el espectro de alta resolución de C 1s (**Figura 3.17 (b)**) se identificaron diferentes señales asociadas a diferentes grupos funcionales. La señal más intensa (284.43 eV) corresponde a enlaces C=C (sp^2) la cual manifiesta el carácter grafitico de la muestra. La señal en 285.11 eV está asociada a enlaces C-C característicos de carbono sp^3 . En 286.11 eV se identificaron enlaces C-O que podrían ser atribuidos a ésteres y grupos etoxy anclados a las esponjas de carbono vía defectos.

En la **Figura 3.17 (c)** se muestra la deconvolución del espectro de alta resolución de N 1s para las fibras de UR-BZ, el cual fue deconvolucionado en siete picos que están asociados al tipo de incorporaciones de nitrógeno en la estructura grafitica, esta muestra es la que presenta una mayor variedad de tipos de dopaje/funcionalización. En 397.8 eV se localiza el pico asociado enlaces N-Fe. El pico centrado en 399.40 eV está asociado a N-piridínico, en 400.40 eV se localiza el pico asociado a amidas [104,105] lo cual podría ser atribuido a la disociación de radicales NH producidos vía pirólisis de las moléculas de urea ($CO(NH_2)$) y bencilamina (C_7H_9N).

La señal más intensa (401.2 eV) corresponde a N-pirrónico. Es interesante notar que de manera análoga con los resultados de la deconvolución de N 1s (**Figura 3.8 (c)**) en la esponja de bencilamina (BZ) (sección 550) y como lo predijeron *Bulusheva et al.*[88], la utilización de bencilamina producirá en mayor medida dopaje tipo pirrónico y grafitico. El pico centrado alrededor de ~402 eV es el tercero más prominente y corresponde a N-cuaternario o grafitico, lo cual está en concordancia con lo mencionado anteriormente. El pico centrado en 403.47 eV se ha reportado como NO_x N-óxido de piridina [106]. Y por último, en ~405 eV es posible observar un pequeño hombro que de acuerdo a la literatura podría ser atribuido a N_2 fisisorbido [80].

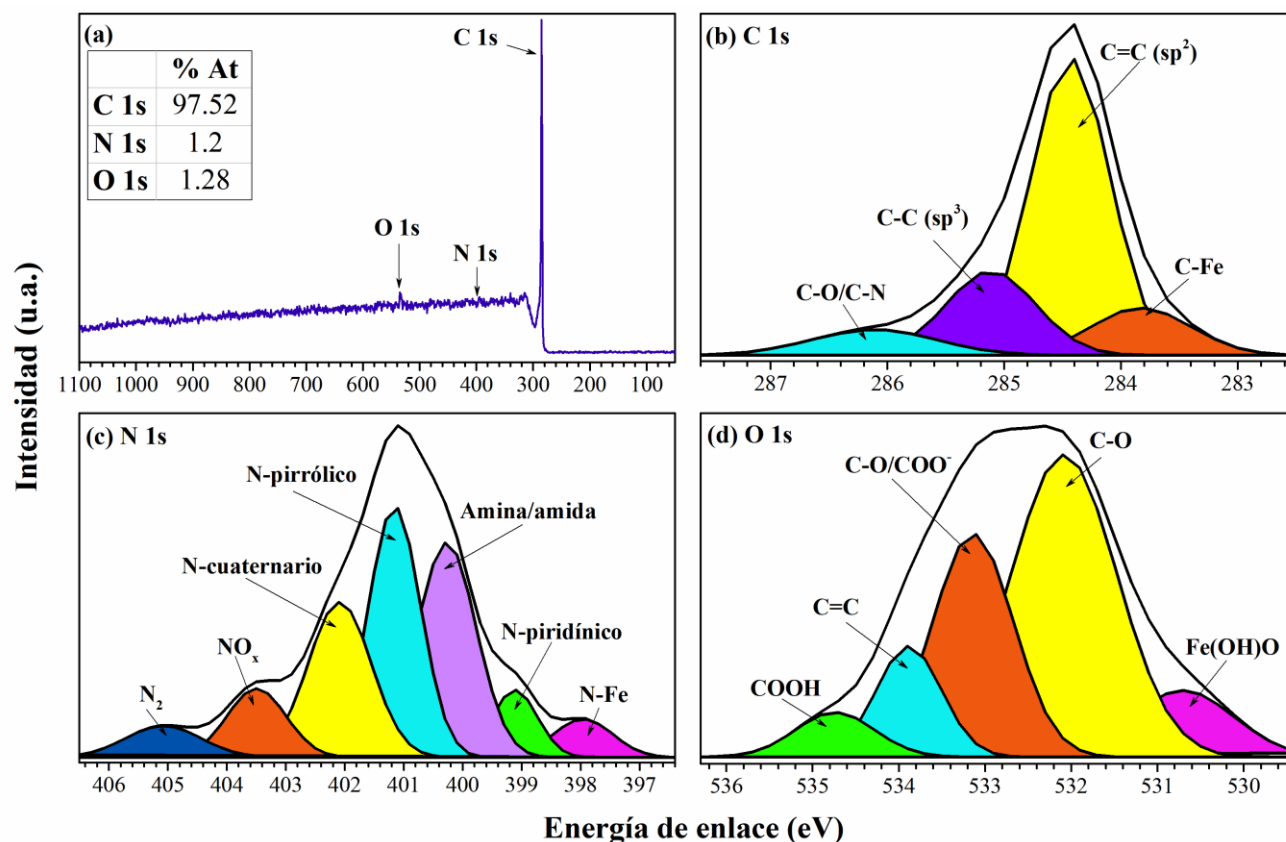


Figura 3.17 (a) Espectro de inspección de fibras (UR-BZ), en la parte superior izquierda se incluye la tabla correspondiente a las concentraciones elementales obtenidas. (b) deconvolución de espectro de alta resolución de C 1s (centrado alrededor de 284.5 eV), (c) deconvolución de espectro de alta resolución de N 1s, (d) deconvolución de espectro de alta resolución de O 1s.

Tabla 3-8 Datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de C 1s para N-CNS de UR-BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
C-Fe	283.83	1.01	12.20
C=C (sp ²)	284.43	0.80	60.20
C-C (sp ³)	285.11	0.91	19.40

C-O/C-N	286.11	1.26	8.20
---------	--------	------	------

Tabla 3-9. Datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de N 1s para N-CNS de UR-BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
N-Fe	397.80	1.04	4.90
N-piridínico	399.40	1.61	6.40
Aminas/amidas	400.40	1.09	26.70
N-pirrólico	401.19	1.06	27.60
N-cuaternario	402.09	1.26	20.70
NO _x	403.47	1.17	8.60
N ₂	405.03	1.51	5.10

Datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de O 1s para muestra de PY-BZ 1:30 h.

Tabla 3-10. Datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de O 1s para N-CNS de UR-BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Centro de gravedad	FWHM	Área integrada (%)
	530.71	1.40	10.10
	532.08	1.44	47.30
	533.14	1.10	26.70
	533.88	0.89	10.70
	534.74	1.08	5.20

3.1.13 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Se utilizó FTIR como una técnica adicional para la caracterización de los grupos funcionales en la superficie de las fibras UR-BZ reforzando los resultados obtenidos mediante XPS (sección 3.1.12). Estos espectros son similares a otros reportados para derivados de carbono de una gran variedad de fuentes [95–98]. En la *Figura 3.18* la banda comprendida entre 1470 y 1380 cm^{-1} consiste en una serie de interferencias de transmisión atribuibles a las vibraciones de deformación de los grupos hidroxilos (OH) en la superficie y vibraciones en el plano de C-H en varias estructuras C=C-H [87,99].

La principal contribución corresponde a la señal de C=C sp^2 (1500-1550 cm^{-1}) relacionada a materiales grafiticos. La banda comprendida entre los 1700 y 1800 cm^{-1} puede ser atribuida a vibraciones de estiramiento de los enlaces de radicales C=O en carboxílicos, ésteres, lactonas o grupos anhídridos [87]. También se identifican las bandas características de moléculas alifáticas CH₂ y CH₃ comprendidas entre 2980 y 2850 cm^{-1} con su conjugado en 1336 cm^{-1} [74,94]. El grupo amino tiene múltiples bandas IR y Raman entre 3500 y 3100 cm^{-1} involucrando además las vibraciones NH₂ y su doblete entre 1650 1620 cm^{-1} de la deformación del NH₂ [100].

La región comprendida entre 3900 y 2500 cm^{-1} está asociada a vibraciones C-H, grupos O-H, así como a N-H. La región comprendida entre 2950 y 2850 cm^{-1} es consistente con vibraciones de C-H de hidrógeno quimisorbido de varios tipos presentes.

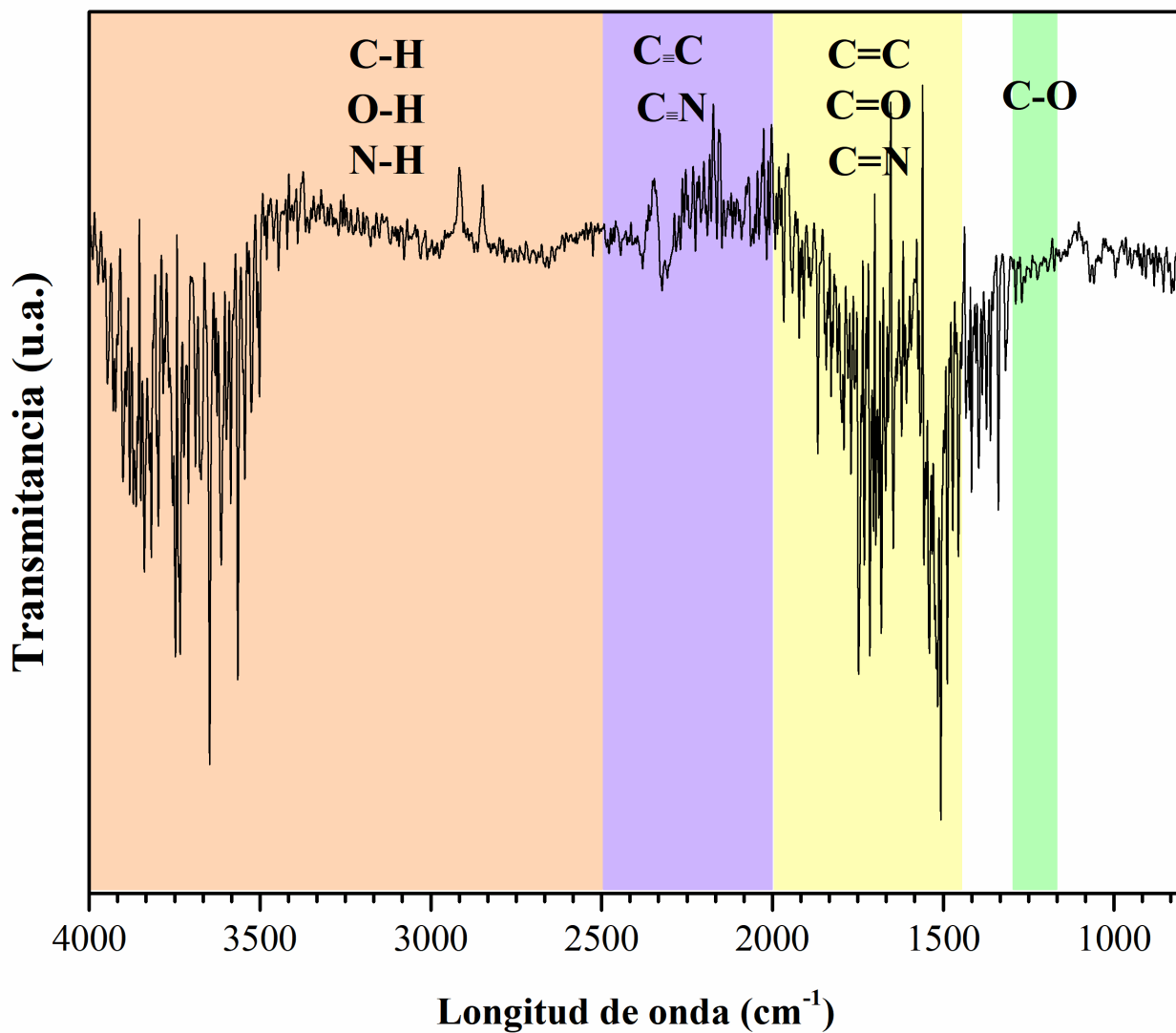


Figura 3.18 Espectro FTIR N-CNS de UR-BZ. De derecha a izquierda, en color verde se indica la región de vibraciones que corresponden a enlaces C-O. En color amarillo, se indica la región cuyas longitudes de onda corresponden a enlaces C=C, C=O, C=N y por último la región en color rosa corresponde a vibraciones características de enlaces C-H, O-H, N-H.

3.1.14 Microscopia electrónica de transmisión

La microscopia electrónica de transmisión nos proporciona información de la composición estructural de las N-CNS. En la **Figura 3.19 (a)** se observan fibras enredadas, corrugadas con múltiples tensiones en la superficie (regiones gris oscuro) localizadas en puntos de fusión de fibras. En la **Figura 3.19 (b)** es posible observar con un poco más detalle la interconexión de fibras así como bifurcaciones tipo “Y”, que podrían ser atribuidas a los defectos producidos por el dopaje de nitrógeno o a la influencia del tiofeno como se mencionó previamente.

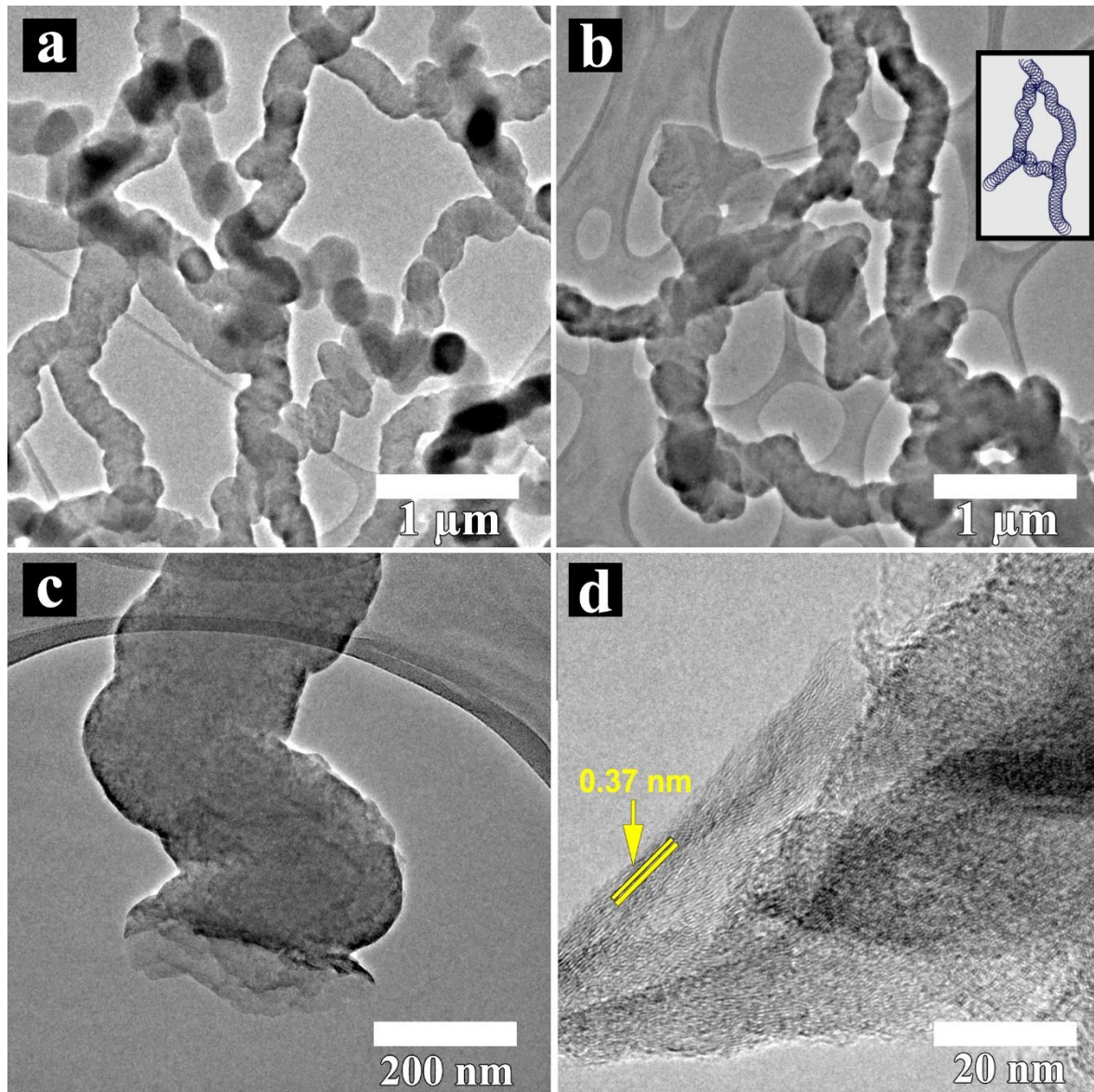


Figura 3.19. Imágenes TEM y HRTEM de N-CNS sintetizadas usando urea-bencilamina, ferroceno, tiofeno y etanol (UR-BZ). (a) imagen TEM macroscópica típica de N-CNFs de UR-

BZ. (b) fibras de carbono interconectadas con múltiples . (c) Extremo de N-CNS y distancia interplanar de extremo.

El extremo de una fibra que se muestra en la *Figura 3.19* (c) nos permite pensar que en el caso de UR-BZ se trata de una fibra a base de material grafitico, cuya superficie presenta irregularidades y tensiones. En la *Figura 3.19* (d) se observa la punta de una fibra donde se observa una región grafitica con una distancia interplanar de 3.7 nm indicando una separación importante entre las capas grafiticas.

Caracterización de esponjas de carbono sintetizadas a partir de piridina-bencilamina

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a las N-CNS piridina-bencilamina (PY-BZ). De manera complementaria a la síntesis de cuatro horas, se realizaron dos síntesis adicionales utilizando los mismos precursores y concentraciones que para PY-BZ-4h con tiempos de síntesis de tres horas y una hora y treinta minutos PY-BZ-3h y PY-BZ-1:30h, respectivamente. Estos resultados se muestran al final de esta sección. En **Tabla 3-11** están contenidos los pesos en gramos de las N-CNS sintetizadas a partir de los precursores nitrogenados de piridina-bencilamina.

Tabla 3-11. Cantidad de muestra tipo esponja sintetizada de PY-BZ, PY-BZ-3h y PY-BZ-1:30h.

Muestra	Peso (gr)
PY-BZ	2.69
PY-BZ-3h	3.60
PY-BZ-1:30h	3.36

3.1.15 Microscopia electrónica de barrido

Se encontró que las fibras de PY-BZ-4h (*Figura 3.21*) presentan una morfología variada compuesta de fibras de carbono de diámetros y longitudes variadas. A lo largo de la muestra se observó una tendencia de material carbonoso con apariencia polimerizada (*Figura 3.21 (a)*). También se observó otro tipo de material carbonoso conformado por estructuras similares a diminutas esferas conglomeradas que conforman fibras enredadas que además presenta una composición gráfitica en su interior con múltiples capas (*Figura 3.21 (c)*). Derivado de la estadística de la distribución de diámetros se determinó que a lo largo de la muestra predominan al menos dos tipos de fibras con diámetros de ~ 270 nm y ~ 390 nm. La micrografía de electrones retrodispersados (BSE) en la *Figura 3.21 (b)* nos brinda información acerca de la localización de múltiples partículas de hierro inmersas en el material carbonoso polimerizado de menor diámetro. En la *Figura 3.21 (c)* muestra otra estructura de carbono vista de manera frontal donde es posible observar una fibra con su eje axial expuesto.

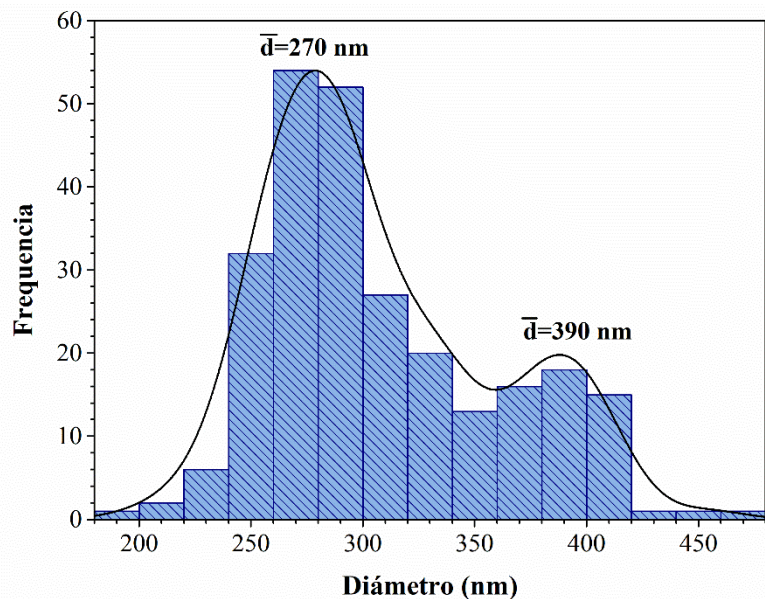


Figura 3.20 Histograma de distribución de diámetros de fibras PY-BZ-4h. De acuerdo al perfil de distribución, prevalecieron al menos dos diámetros a lo largo de la muestra.

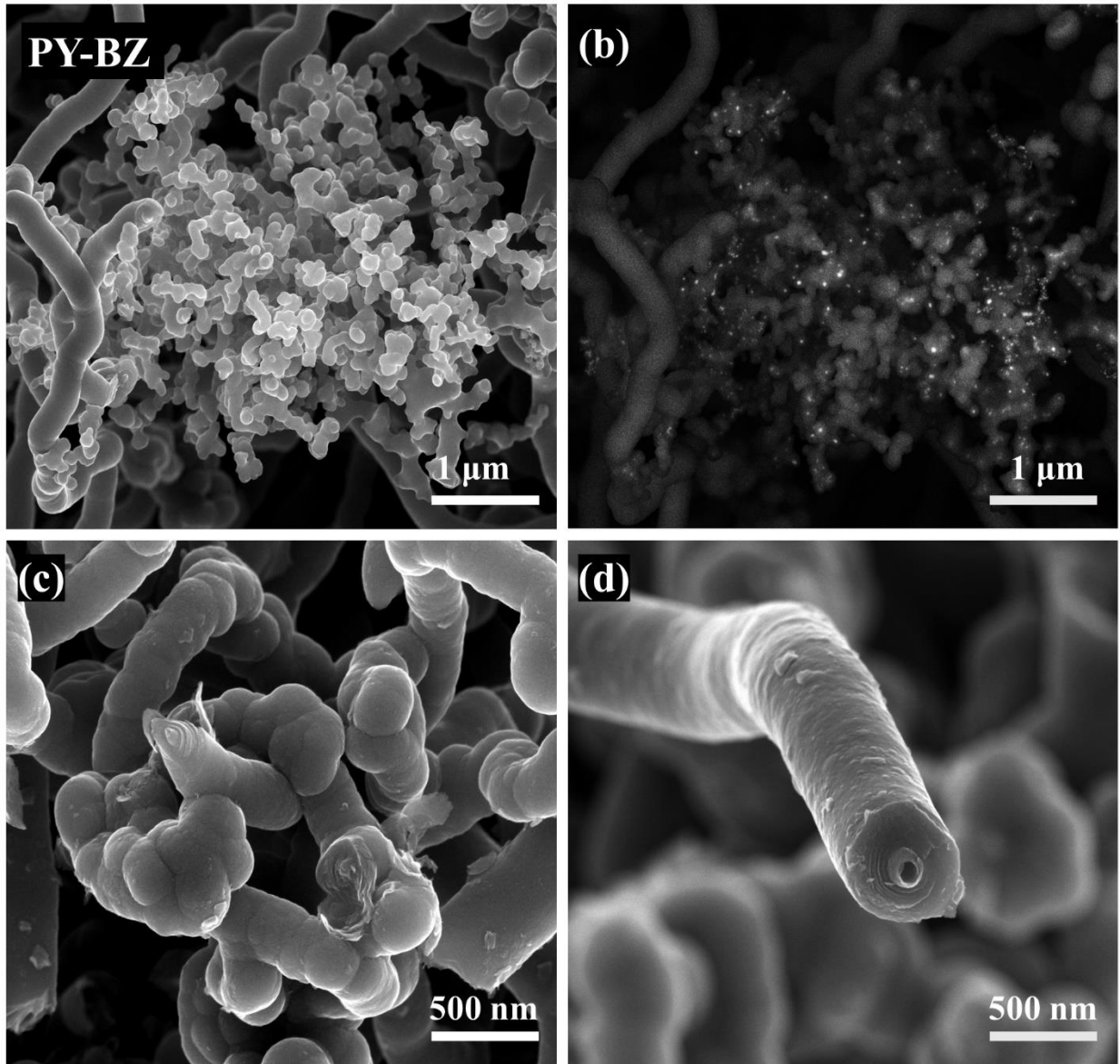


Figura 3.21 Imágenes SEM N-CNS de PY-BZ. **(a)** Imagen macroscópica típica de la morfología de N-CNS de PY-BZ encontrada a lo largo de la muestra. **(b)** Partículas de hierro a lo largo de las N-CNS mediante el modo SEM BSE. **(c)** extremos de varias fibras de PY-BZ donde se es posible visualizar la composición interna de las fibras. **(d)** Vista frontal de extremo de una fibra de PY-BZ.

3.1.16 Análisis termogravimétrico (TGA)

Como se discutió en la sección 3.1.2, las temperaturas de oxidación pueden estar asociadas a múltiples defectos a lo largo de las fibras, estos defectos pueden ser por bordes, funcionalización, vacancias, y dislocaciones, curvaturas, uniones tipo “Y” y curvaturas [53]. El análisis termogravimétrico (**Figura 3.22**, curva color cian) reveló que las muestras de PY-BZ-4h presentan cuatro importantes temperaturas de oxidación en 510 °, 532.9, 575.5, y 619.54 °C que de acuerdo con *Pang et al.*, podrían estar asociadas a las diferentes morfologías presentes en la muestra así como a la presencia de múltiples defectos en las capas gráficas de las fibras, lo que produce morfologías tan diversas con curvaturas positivas y negativas con sitios activos de oxidación inicial. *Pang et al.*, mencionan que la resistencia del material bulto a la oxidación puede estar asociado al número de capas gráficas, y a mayor número de capas gráficas, mayor será la resistencia a la oxidación. Por lo tanto, las temperaturas de oxidación encontradas podrían corresponder a la degradación de determinadas estructuras [55].

Otra posible explicación a las temperaturas de oxidación podría estar asociada a la remoción gradual de las especies nitrógenadas y oxigenadas que están funcionalizadas a la superficie de las fibras de carbono dopadas con nitrógeno. *Misra et al.*, [58] proponen realizar el TGA hasta las principales temperaturas de oxidación encontradas y posteriormente realizar un análisis FTIR para conocer la naturaleza de los grupos funcionales removidos de la superficie de las nanoestructuras de carbono.

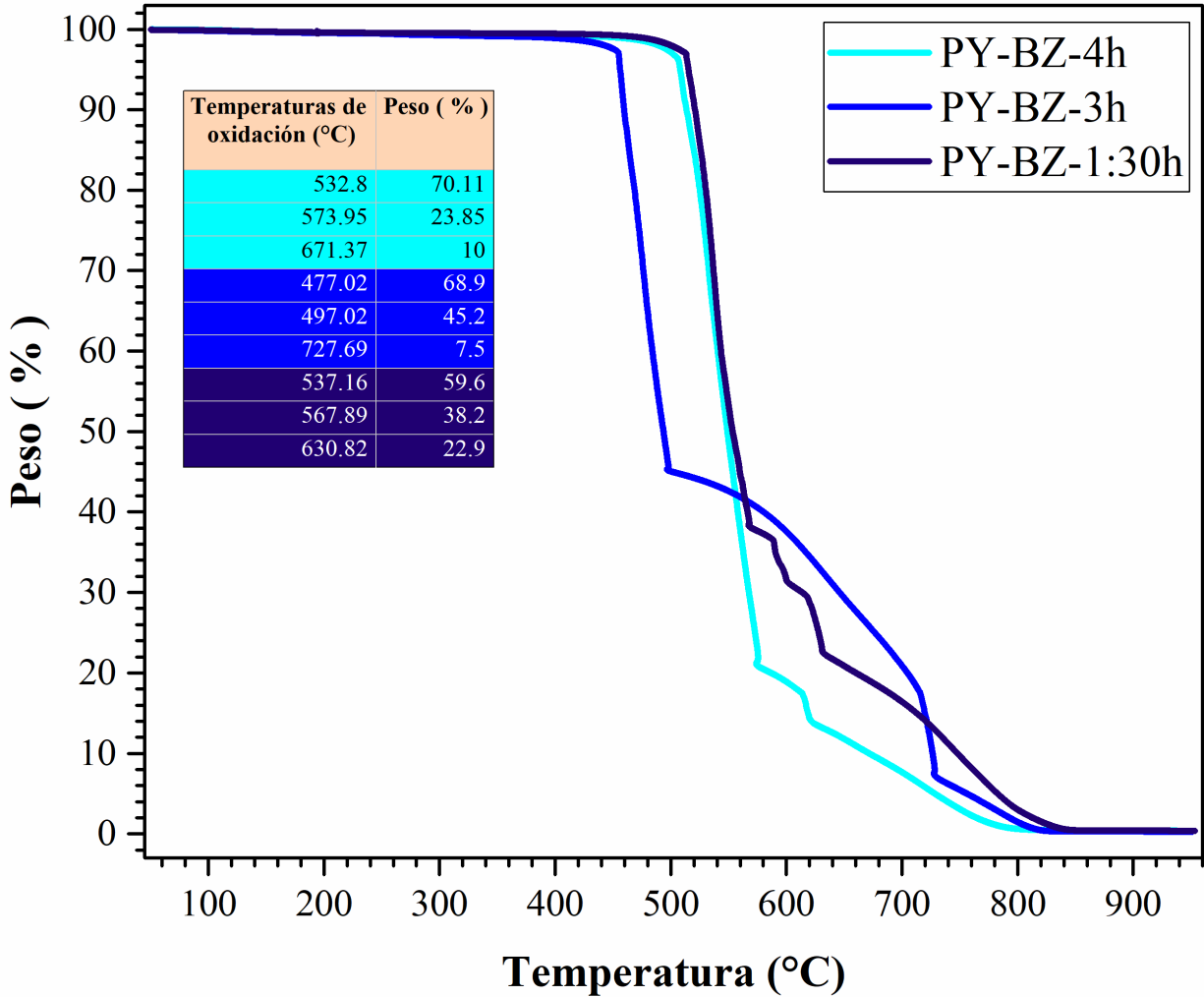


Figura 3.22 Análisis termogravimétrico de N-CNS de PY-BZ-4h (color cian), PY-BZ-3h (color azul), PY-BZ-1:30h (morado) donde se muestra el cambio de peso respecto a la temperatura con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de oxígeno a 20 ml/min. En la tabla localizada en la parte superior izquierda de este grafico se muestran las principales temperaturas de oxidación junto con el respectivo cambio de peso.

3.1.17 Difracción de rayos X

En el espectro DRX de las fibras PY-BZ-4h (*Figura 3.23*) únicamente se identificó el plano de difracción (002) característico de los materiales grafiticos. En la región entre los 40 y 60° es posible observar una serie de señales que podrían corresponder a carburo de hierro de la partícula catalizadora. Creemos que la falta de resolución en los planos de difracción característicos del carburo de hierro podría deberse a un tamaño de partícula de orden nano.

El plano (002) característico de los materiales grafiticos presenta una forma asimétrica lo cual podría ser debido a la presencia de diferentes materiales de carbono. Por esta razón, se realizó la deconvolución en dos en dos picos (*Figura 3.24*). Los centros de la banda γ y π se situaron en 24.9° y 25.9°. Los resultados de la deconvolución se presentan en la *Tabla 3-12*. La banda γ representa un 39.26 % del área integrada del pico (002) y está asociada a

El centro de la banda γ se situó en 25.5° y el de la banda π se situó en 26.3°, un valor muy cercano al característico de los materiales grafiticos (26.6°). Los resultados de esta deconvolución se muestran en *Tabla 3-6*. La banda γ ha sido reportada previamente por varios autores [63–70] y es atribuida a la presencia de estructuras saturadas tales como cadenas laterales de naturaleza alifática ancladas a los bordes de cristalitos de carbono [71,72] o carbón turbostrático, que se define como una estructura intermedia entre un estado grafitico y amorfo. El carbono cristalino es el carbono dentro de la estructura turbostrática, mientras que el carbono amorfo se refiere a cualquier carbón no aromático que solo contribuye a la intensidad del background [69]. Y por los resultados observados en XPS (sección 3.1.5) donde se obtuvo un 2.26 %At de O 1s además de un alto porcentaje de grupos C-O/C=O creemos que el intenso background podría estar relacionado a grupos funcionales anclados a los bordes del material grafitico. De la ecuación de Bragg se determinó que la distancia interplanar para la banda γ es de 3.57 Å. El área bajo la curva nos provee información acerca de la cantidad de material turbostrático, y en el caso de PY-BZ-4h este valor asciende al 39.26 %.

Por otra parte, la banda π nos proporciona información acerca del carácter grafitico de la muestra. El pico de la banda π se situó en 25.9°, este valor se encuentra desplazado ligeramente hacia ángulos menores respecto a la posición del plano (002) característico del grafito (26.6°) lo cual podría ser atribuido a vacancias, presencia de grupos funcionales en los bordes e intercalamiento

de átomos por ejemplo Fe o dopaje de N. De la ecuación de Bragg se calculó una distancia interplanar de ~ 3.44 Å. El área bajo la curva asciende a 60.74 % y este valor provee información de la cantidad de material grafítico. Los datos de la deconvolución se incluyen en la *Tabla 3-12*.

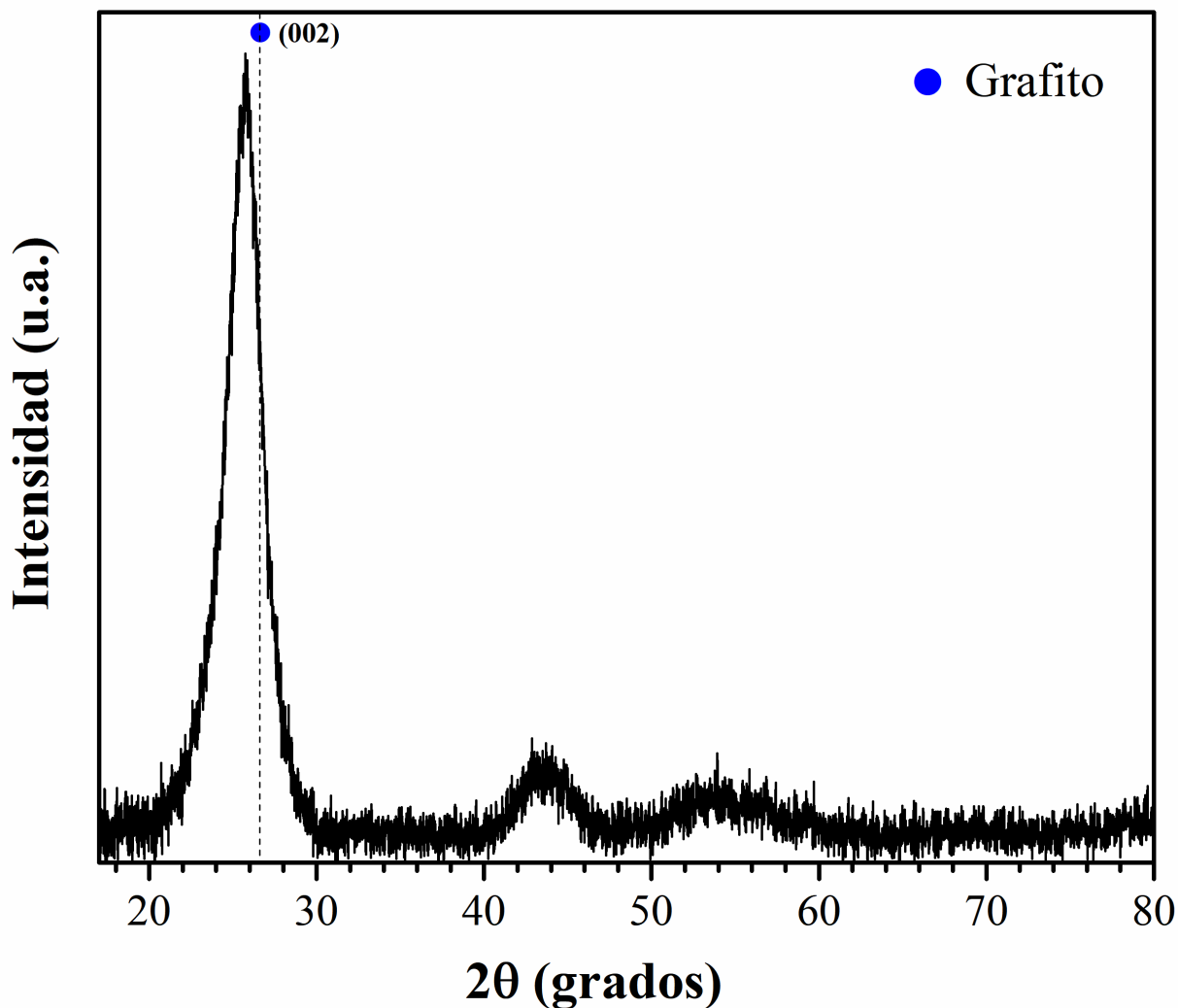


Figura 3.23 Patrón DRX de N-CNS de PY-BZ-4h. La línea vertical indica la posición del plano de difracción (002) característico de materiales grafíticos (26.6 °). El círculo azul representa el plano cristalográfico (002) característico de los materiales grafíticos. Las bandas comprendidas entre los 40 y 60° están asociadas a los planos de difracción característicos del Fe₃C.

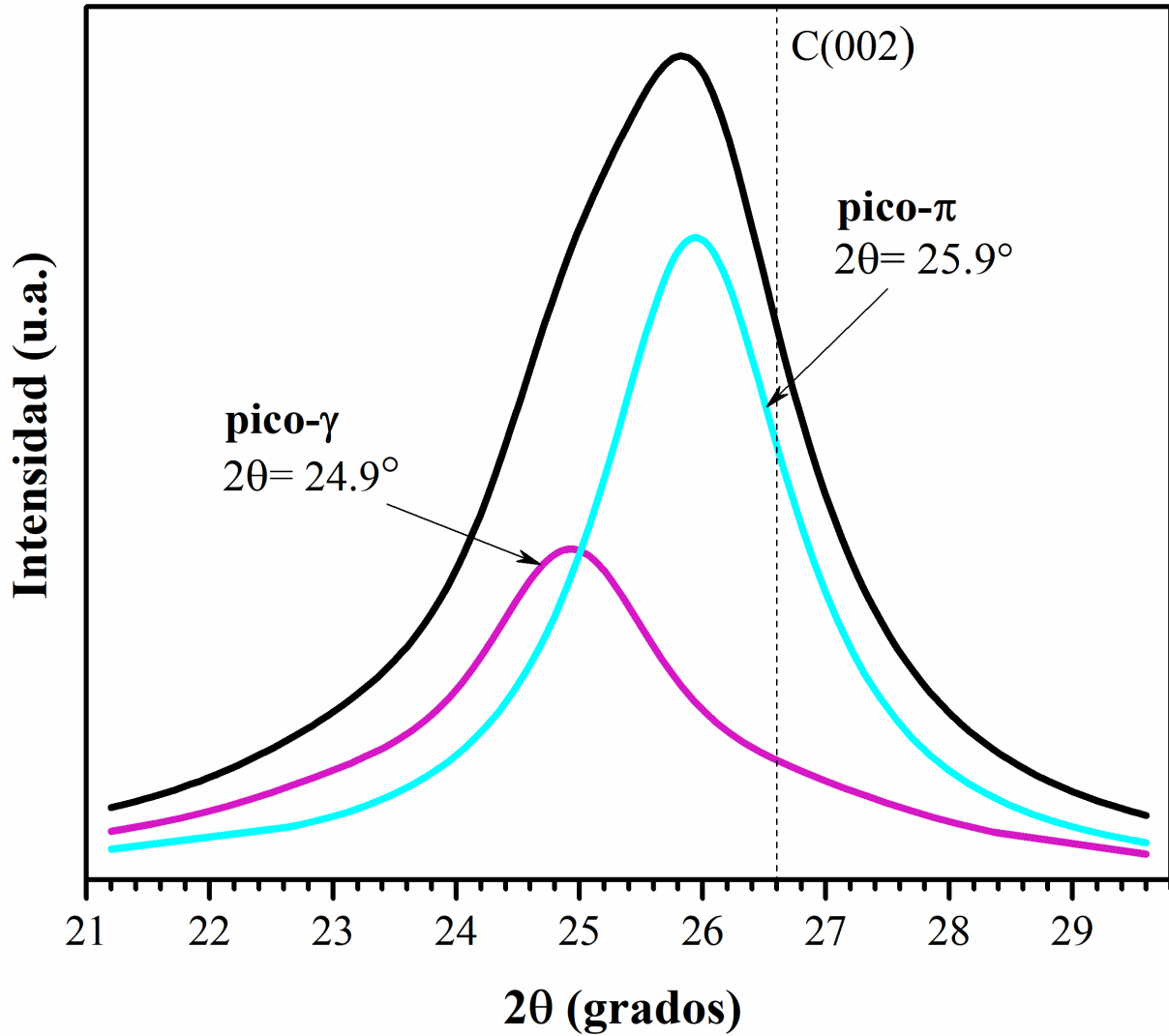


Figura 3.24 Patrón DRX y deconvolución del pico (002) de N-CNS de PY-BZ-4h. El pico (002) es atribuido a materiales grafiticos. El pico (002) se deconvolucionó en dos bandas, el área integrada de la banda γ está relacionada con la cantidad de desorden en los materiales grafiticos. El área integrada de la banda π está relacionada al número de átomos aromáticos o grafitización en el material.

Tabla 3-12 Datos de la deconvolución del pico de C(002) de N-CNS de PY-BZ-4h en dos bandas: banda- γ (color rojo) y banda- π (color negro). En la siguiente tabla se muestra la posición del pico (centro de gravedad, 2θ), la distancia interplanar (d_{002}), intensidad del pico, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la curva.

Centro de gravedad	$d_{002}(\gamma)$, $d_{002}(\pi)$	Intensidad	FWHM	Área integrada
24.93	3.571	37.13	2.20	39.26
25.94	3.435	72.53	1.90	60.74

3.1.18 Espectroscopia Raman

La **Figura 3.25** muestra la deconvolución del espectro Raman de primer orden de PY-BZ-4h. En 1256.77 cm^{-1} se localiza la banda I. En la literatura esta banda es atribuida a una fase de carbono sp^3 amorfo desordenado y representa $\sim 22 \%$ del espectro Raman de primer orden.

La banda D se localiza en $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ presentando un corrimiento a la derecha respecto al grafito (1352 cm^{-1}) y tiene un área bajo la curva de 34% . Esta nos proporciona información acerca de la presencia de defectos en la estructura gráfitica. Se sabe que la frecuencia de la banda D en grafeno incrementa para dopaje positivo y decrece para dopaje negativo [107]. La posición de esta banda también se ha asociado empíricamente a la distribución de diámetros de MWCNTs y con el decremento de la longitud de nanotubos [108][109]. El grado de cristalinidad de la muestra se determinó mediante la relación I_D/I_G de 0.75.

La banda D'' se ha designado como un indicador de defectos en el apilamiento de las capas gráfiticas. La banda D'' puede activarse debido a relajaciones en la simetría local originadas por distorsiones de la red.

La banda G está centrada en 1589 cm^{-1} y presenta un corrimiento hacia la izquierda respecto al grafito (1597 cm^{-1}). Esta banda está asociada a hibridación sp^2 . Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-13**.

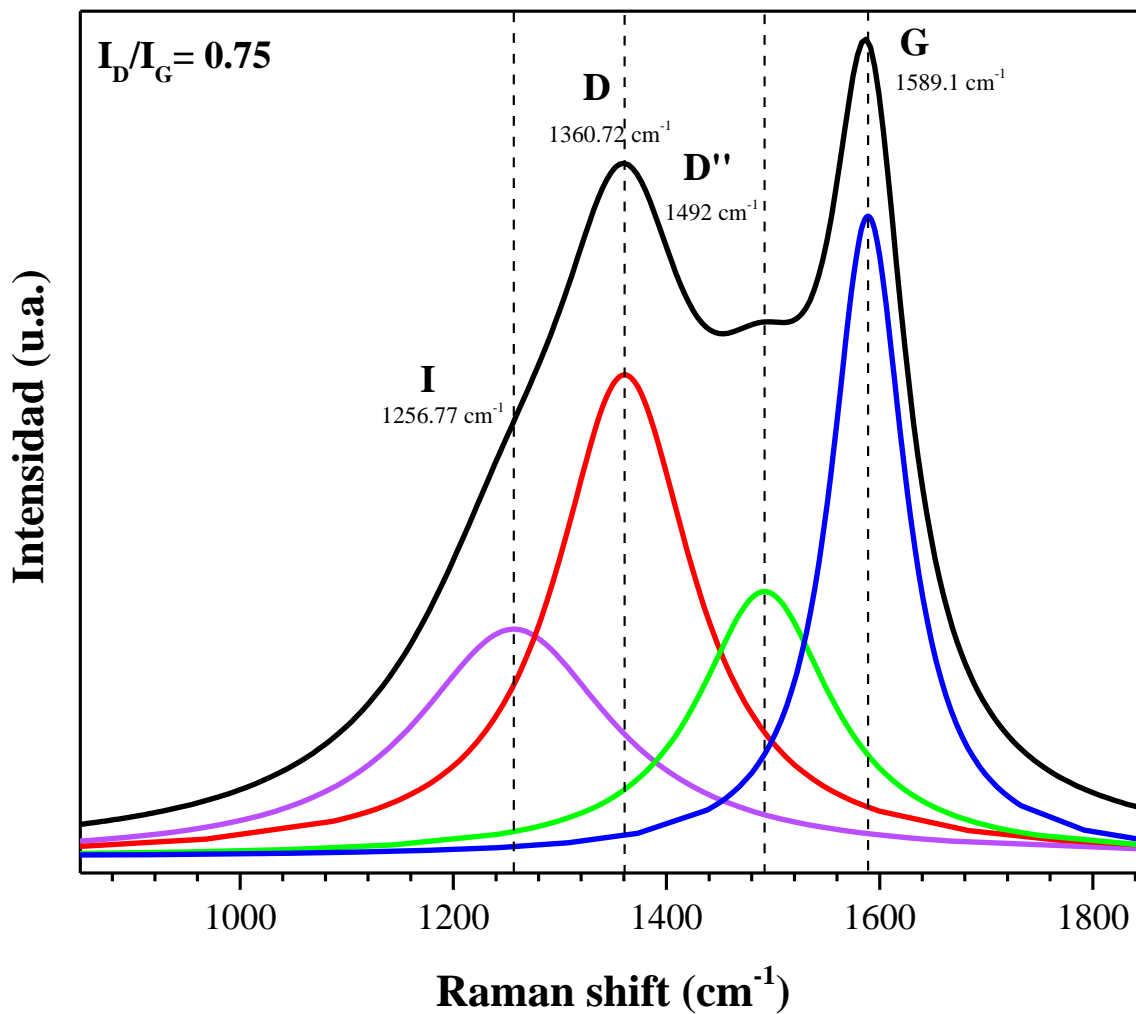


Figura 3.25. Deconvolución de espectro Raman de primer orden de N-CNS de PY-BZ utilizando una fuente excitación de 633 nm. Con líneas punteadas y verticales se indican las bandas I (morada), D (roja), D'' (verde), y G (azul) así como sus respectivos centros de gravedad. El valor de la relación I_D/I_G se presenta en la parte superior izquierda.

Tabla 3-13. Resultados de la deconvolución del espectro Raman de primer orden de N-CNS de PY-BZ deconvolucionado en cuatro bandas. La banda I es atribuida a atribuido a una fase rica en carbón sp^3 de carbono amorfo desordenado [82], la banda D es una característica Raman de defectos inducidos y se origina del carbón desordenado con hibridación sp^2 [73]. La banda D'' es atribuida a defectos intersticiales [86]. Por último, la banda G es atribuida a carbono grafítico cristalino.

Banda	Centro de gravedad (cm⁻¹)	Intensidad	FWHM	Área integrada (%)
I	1256.77	27.24	224.57	22.08
D	1360.73	57.63	155.00	34.02
D''	1492.00	31.72	153.51	18.37
G	1589.10	76.57	84.86	25.53

3.1.19 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Por XPS se analiza la composición elemental de la superficie de las fibras de PY-BZ-4h. Se determinó del espectro de inspección (**Figura 3.26 (a)**) un 95.68 %At de C1s. Alrededor de los 100 eV se observa una débil señal de 0.4 % At atribuida a Si 2p. Esta señal no fue detectada en las síntesis de BZ ni UR-BZ lo cual podría sugerir el efecto directo de la piridina sobre el sustrato de cuarzo produciendo un ataque agresivo sobre la superficie del tubo de cuarzo utilizado para la síntesis.

También se determinó que el contenido de N 1s fue de 1.65 %At y el de O 1s de 2.26 %At. El espectro XPS de C 1s (**Figura 3.26 (b)**) se deconvolucionó en cuatro picos. El pico dominante localizado en 284.45 eV corresponde a enlaces C=C sp². El pico en 285.25 eV está asociado a enlaces C-C sp³ mientras que los picos menos intensos en 283.79 eV y 286.48 eV corresponden a C-Fe ó C-Si y grupos COOH respectivamente. Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-14**.

El espectro XPS de N 1s (**Figura 3.26 (c)**) se deconvolucionó en cinco picos. El pico más prominente en 400.34 eV con un área bajo la curva de 40.8 % está asociado a N-pirrólico. *Bulusheva et al.*, [88] encontraron que las especies aminas presentes en la bencilamina contribuyen a la formación de dopaje cuaternario y grafitico. Es interesante notar que en las síntesis de BZ y UR-BZ el mayor porcentaje de dopaje corresponde a N-pirrólico y N-cuaternario. Esto podría reforzar lo encontrado por *Bulusheva et al.* Los resultados de la deconvolución del espectro XPS de N 1s se muestran en la **Tabla 3-15**.

El espectro de O 1s (**Figura 3.26 (d)**) se deconvolucionó en cinco picos, de los cuales el más intenso en 531.89 eV corresponde a enlaces C-O con 50.20% del área integrada. El segundo pico más intenso en ~533 eV corresponde a enlaces C-O ó COO⁻, el área integrada es de 30.10%. De acuerdo a la señal de Si 2p identificada en el espectro de inspección (**Figura 3.26 (a)**) se identificó la señal de O-Si en ~ 529.91 eV [110] con un área bajo la curva de 3.8%. También se identificó una señal atribuida a Fe(OH)O en 530.83 eV con un área bajo la curva de 9.8 %. Por último, la señal en 534.3 eV la atribuimos ácidos carboxílicos. Los resultados de la deconvolución del espectro XPS de O 1s se muestran en la **Tabla 3-16**.

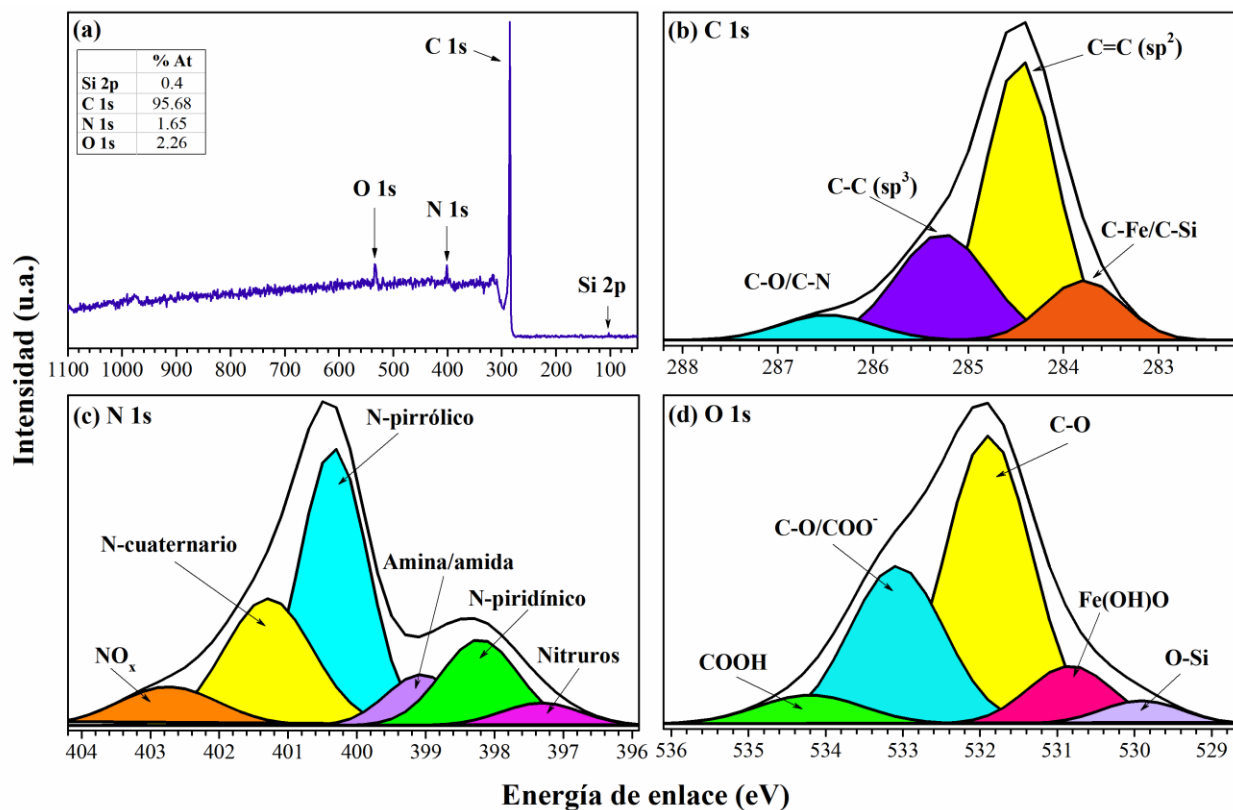


Figura 3.26 (a) Espectro de inspección XPS de N-CNS de PY-BZ, en la parte superior izquierda se incluye la tabla correspondiente a las concentraciones elementales obtenidas. (b) deconvolución de espectro de alta resolución de C 1s, (c) deconvolución de espectro de alta resolución de N 1s, (d) deconvolución de espectro de alta resolución de O 1s.

Tabla 3-14. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de C 1s de N-CNS de PY-BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
C-Fe/C-Si	283.79	0.96	12.60
C=C (sp ²)	284.45	0.89	54.50
C-C (sp ³)	285.27	1.14	26.50
COOH	286.48	1.16	6.50

Tabla 3-15. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de N 1s de N-CNS de PY-BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
Si-N	397.17	1.30	3.00
N-Fw	398.19	1.33	15.60
Aminas/amidas	399.10	1.20	7.90
N-pirrólico	400.34	1.16	40.80
N-cuaternario	401.29	1.51	24.30
N-oxidado (NO _x)	402.74	1.71	8.40

Tabla 3-16. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de O 1s de N-CNS de PY-BZ. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Centro de gravedad	FWHM	Área integrada (%)
Si-O	529.91	1.22	3.80
Fe(OH)O	530.83	1.27	9.80
C-O	531.89	1.31	50.20
C-O/COO ⁻	533.08	1.43	30.10
COOH	534.2	1.59	6.10

3.1.20 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Se utilizó FTIR como una técnica adicional para la caracterización de los grupos funcionales en la superficie de las fibras PY-BZ-4h reforzando los resultados obtenidos mediante XPS (sección 3.1.12). Estos espectros son similares a otros reportados para derivados de carbono de una gran variedad de fuentes [95–98]. En la *Figura 3.27* la banda comprendida entre 1470 y 1380 cm^{-1} consiste en una serie de interferencias de transmisión atribuibles a las vibraciones de deformación de los grupos hidroxilos (OH) en la superficie y vibraciones en el plano de C-H en varias estructuras C=C-H [99][87].

La principal contribución corresponde a la señal de C=C sp^2 (1500-1550 cm^{-1}) relacionada a materiales grafiticos. La banda comprendida entre los 1700 y 1800 cm^{-1} puede ser atribuida a vibraciones de estiramiento de los enlaces de radicales C=O en carboxílicos, ésteres, lactonas o grupos anhídridos [87]. También se identifican las bandas características de moléculas alifáticas CH_2 y CH_3 comprendidas entre 2980 y 2850 cm^{-1} con su conjugado en 1336 cm^{-1} [94][74]. El grupo amino tiene múltiples bandas IR y Raman entre 3500 y 3100 cm^{-1} involucrando además las vibraciones NH_2 y su doblete entre 1650 1620 cm^{-1} de la deformación del NH_2 [100].

La región comprendida entre 3900 y 2500 cm^{-1} está asociada a vibraciones C-H, grupos O-H, así como a N-H. La región comprendida entre 2950 y 2850 cm^{-1} es consistente con vibraciones de C-H de hidrógeno quimisorbido de varios tipos presentes.

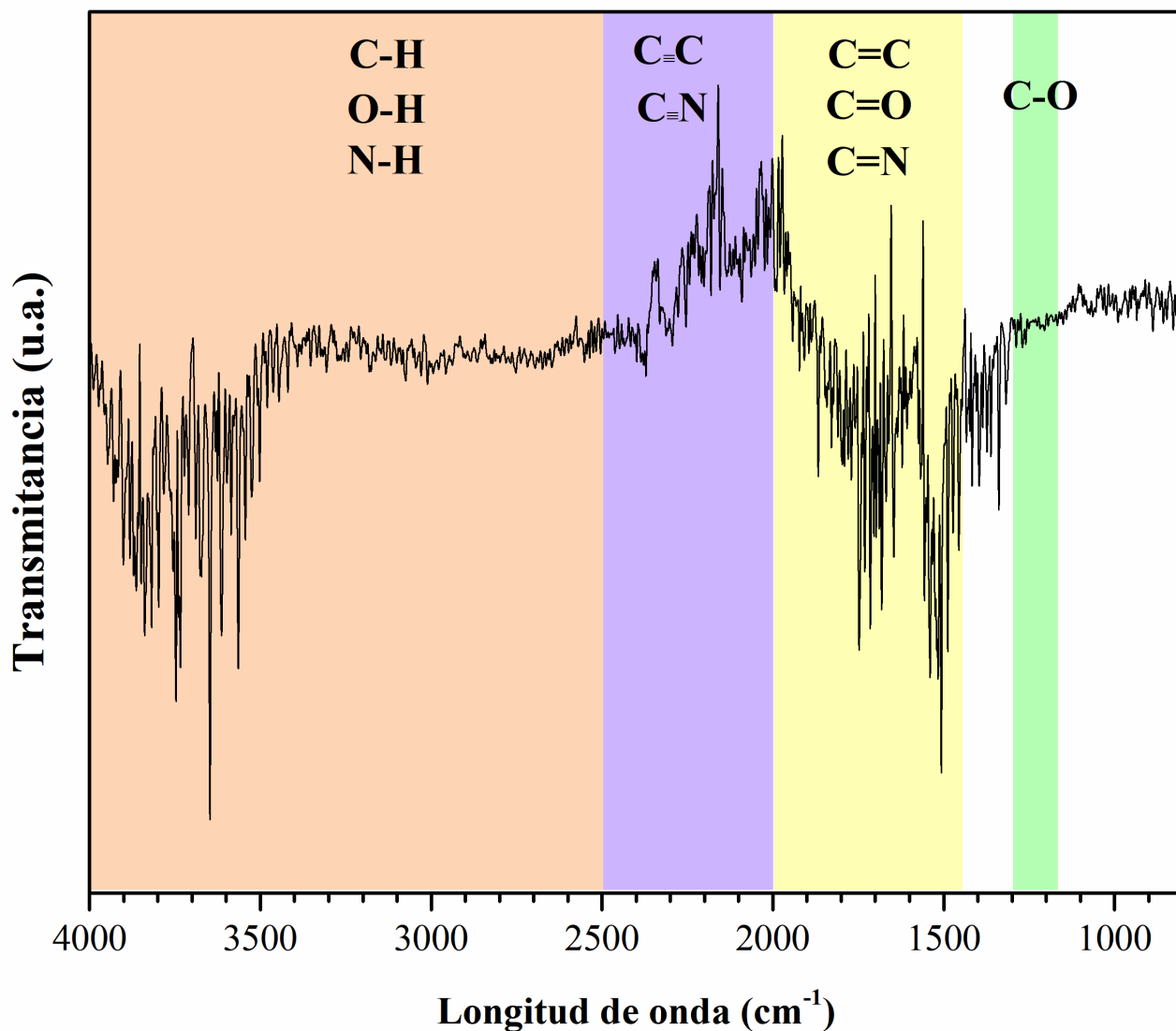


Figura 3.27 Espectro FTIR de esponja de PY-BZ-4h. De derecha a izquierda, en color verde se indica la región de vibraciones que corresponden a enlaces C-O. En color amarillo, se indica la región cuyas longitudes de onda corresponden a enlaces C=C, C=O, C=N y por último la región en color rosa corresponde a vibraciones características de enlaces C-H, O-H, N-H.

3.1.21 Microscopia electrónica de transmisión

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM) nos proporcionaron información acerca de la composición estructural de las N-CNS de PY-BZ. En la **Figura 3.28 (a)** se presenta la morfología típica de N-CNS de PY-BZ. Se observan fibras alargadas compuestas de tubos de poca longitud fusionados unos con otros, generando así un “enramado” aleatorio y enredado.

En la **Figura 3.28 (b)** se observa el extremo de una fibra de carbono compuesta de paredes gráficas con una distancia interplanar de 0.34 nm. Derivado del análisis HRTEM se encontró que la distancia interplanar del material gráfico de la superficie no se mantiene uniforme, lo cual podría ser consecuencia de la fusión de varias estructuras tubulares produciendo múltiples tensiones en la superficie. En la figura **Figura 3.28 (c)** se calculó una distancia interplanar de 0.35 nm en una zona más oscura que podría corresponder al punto de fusión de dos nanotubos. De igual manera en la **Figura 3.28 (d)** se calculó una distancia interplanar de 0.36 nm

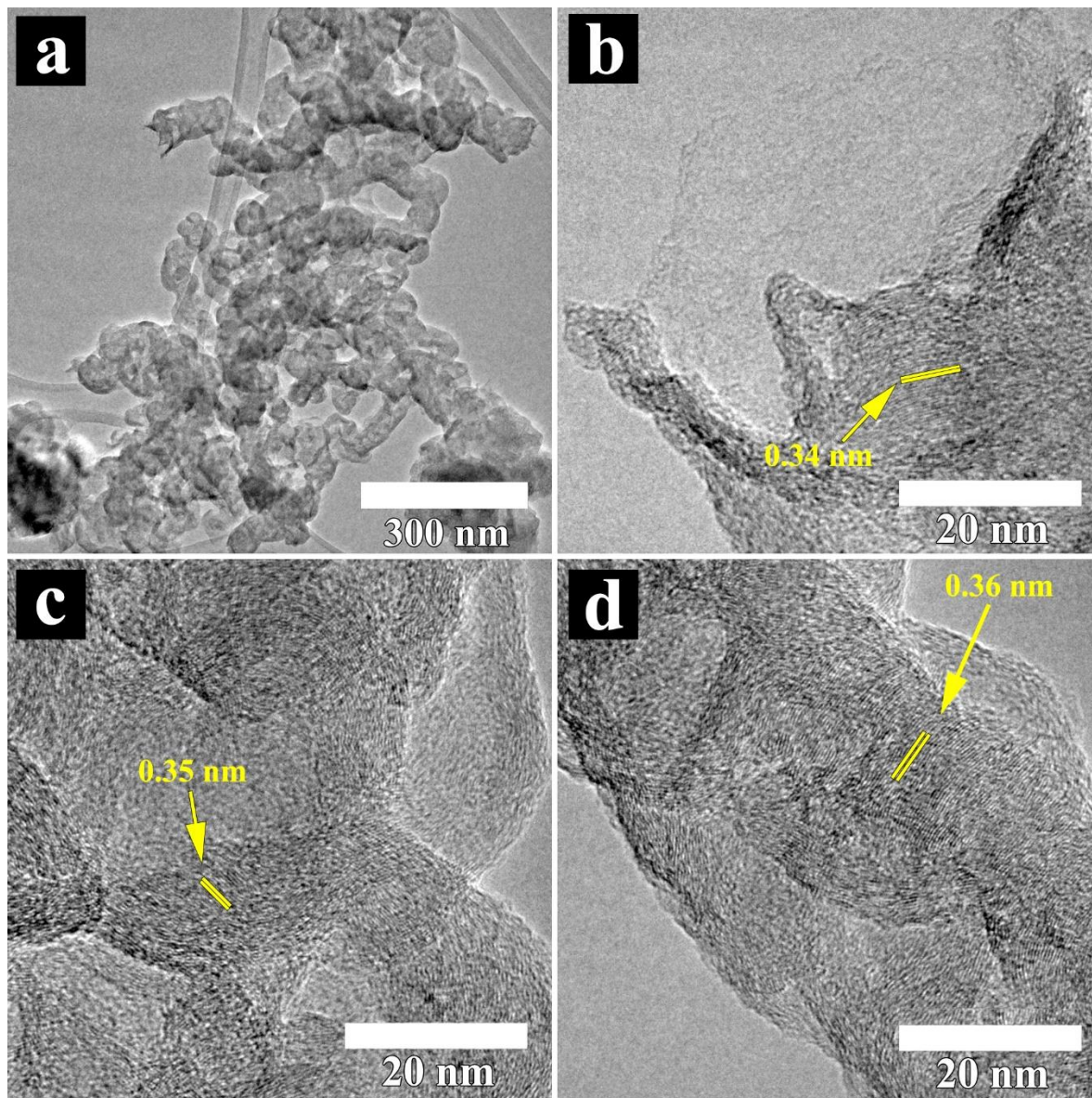


Figura 3.28. Imágenes TEM y HRTEM de N-CNS PY-BZ sintetizadas usando piridina, bencilamina como precursor de N y C, ferroceno y tiofeno como catalizador. (a) N-CNS de PY-

BZ típica encontrada a lo largo de la muestra. **(b)** Extremo de N-CNS de PY-BZ. **(c)** Distancia interplanar de 0.35 nm en parte central de N-CNS. **(d)** Distancia interplanar de 0.36 nm sobre superficie de N-CNS.

3.1.22 PY-BZ-3h

3.1.22.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología encontrada en las fibras de PY-BZ-3h no varía mucho respecto a las observadas en las fibras de PY-BZ-4h. De manera similar, se observan fibras inhomogéneas, de diámetros y longitudes variadas. Lo cual hizo realmente difícil realizar una estimación estadística acerca de diámetros de las fibras. En la *Figura 3.28 (a)* se observan incontables fibras enredadas junto con otro tipo de estructuras de carbono más grandes, estas estructuras pueden ser vista a mayor detalle en la *Figura 3.28 (b)* y *(c)*. También se encontraron fibras compuestas de múltiples capas gráficas, conformadas por estructuras similares a esferas de carbono conglomeradas (*Figura 3.28 (d)*) similares a las observadas en SEM en la síntesis de PY-BZ-4h.

3.1.22.2 Análisis termogravimétrico

De la curva del TGA (*Figura 3.22*) se determinó que las fibras de PY-BZ-3h presentan al menos tres importantes temperaturas de oxidación en 477, 497.9, y 727.69 °C. De manera análoga a lo discutido en el análisis termogravimétrico de PY-BZ-4h, creemos que estas temperaturas de oxidación están asociadas a las diferentes morfologías presentes en la muestra de PY-BZ-3h, así como al diámetro de las diferentes nanoestructuras de carbono observadas a lo largo de la muestra. Y a la gran cantidad de defectos presentes en las fibras que producen curvaturas en éstas.

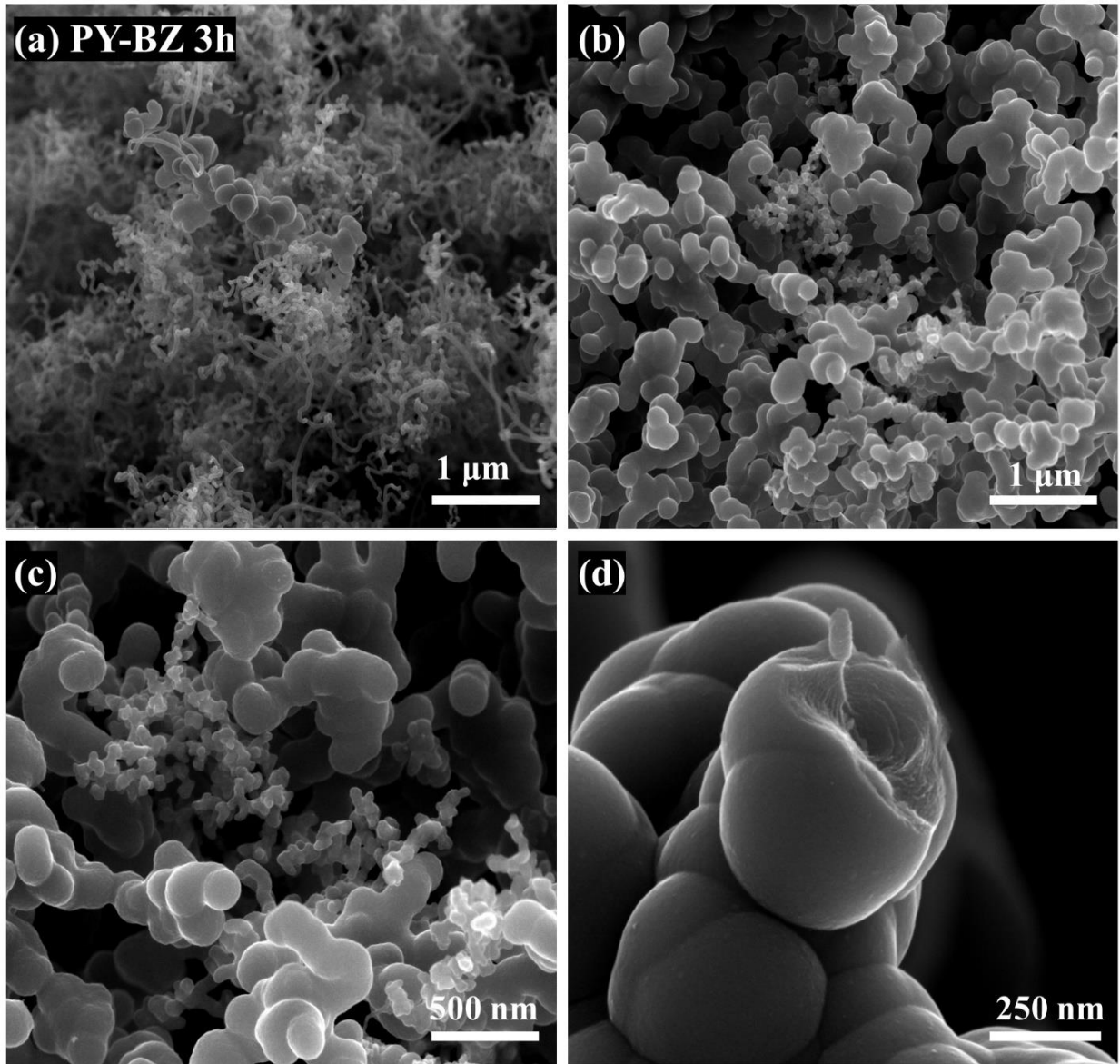


Figura 3.29 En la imagen (a) se observan al menos dos tipos de nanoestructuras de carbono diferentes. En el fondo de la imagen se observan fibras de carbono delgadas y enredadas semejantes a un arrecife, mientras que en el centro de la micrografía se observa otro tipo de estructura de carbono conformada por una especie de esferas conglomeradas. En (b) Se observa una mayor cantidad de estructuras similares a la encontrada en el centro de la micrografía (a). En la micrografía (c) se observa más a detalle las estructuras de carbono tipo arrecife. En (d) se observa un extremo de una fibra donde se ve el centro conformado de múltiples capas gráficas.

3.1.22.3 Difracción de rayos X

En el patrón de difracción DRX de las fibras PY-BZ-3h (*Figura 3.30*) se observa claramente el plano cristalográfico C(002) característico del grafito. El pico asociado a C(002) se extiende desde los 17° hasta los 32° , lo cual indica la presencia de otros tipos de carbono diferentes al carbono sp^2 característico de los materiales grafiticos. El ensanchamiento del plano C(002) también puede estar asociado al tamaño de cristalito o la presencia de esfuerzos en la red grafitica [62]. Para elucidar la contribución de carbono sp^2 y otras formas de carbono se realizó la deconvolución del pico C(002) (*Figura 3.31*) pero esto se discutirá más adelante.

Continuando con la *Figura 3.30*, la región comprendida entre los 40° y 50° presenta una banda ensanchada cuyo origen creemos puede estar relacionado a Fe_3C . Se han etiquetado con estrellas rojas algunos de los posibles planos cristalográficos manifestados en el patrón de difracción. Aunque estos planos no se definen completamente es posible observar señales de intensidad solo un poco por encima del background que caen justo en los planos de difracción etiquetados. Nosotros creemos que la falta de resolución en estos planos cristalográficos característicos del Fe_3C podría estar asociado a partículas catalizadoras de orden nanométrico.

La deconvolución del plano cristalográfico C(002) se deconvolucionó en dos curvas PsdVoigt1. La banda γ se localiza en 24.3° y está asociada a la presencia de estructuras saturadas tales como cadenas laterales de naturaleza alifática ancladas a los bordes de cristalitos de carbono [71,72] así como también puede estar atribuida a carbón turbostrático. También puede estar asociado a carbón turbostrático o carbono amorfo que se refiere a cualquier carbono no aromático que solo contribuye a la intensidad del background [69]. El área bajo la curva es de 43.34 % y nos provee información acerca de la cantidad de material turbostrático, el cual es un valor considerable. La distancia interplanar se calculó a partir de la ecuación de Bragg y es de $\sim 3.7 \text{ \AA}$.

La banda π está centrada en 25.8° . Esta banda nos proporciona información del carácter grafitico de la fibra PY-BZ-3h y su desplazamiento a valores 2θ menores a la posición característica del grafito (26.6°) podría ser atribuido a vacancias, presencia de grupos funcionales en los bordes e intercalamiento de átomos, por ejemplo, Fe o dopaje de N. El área bajo la curva es de $\sim 56.6\%$ y representa el porcentaje de material tipo grafito. Los resultados de la deconvolución se presentan en la *Tabla 3-17*.

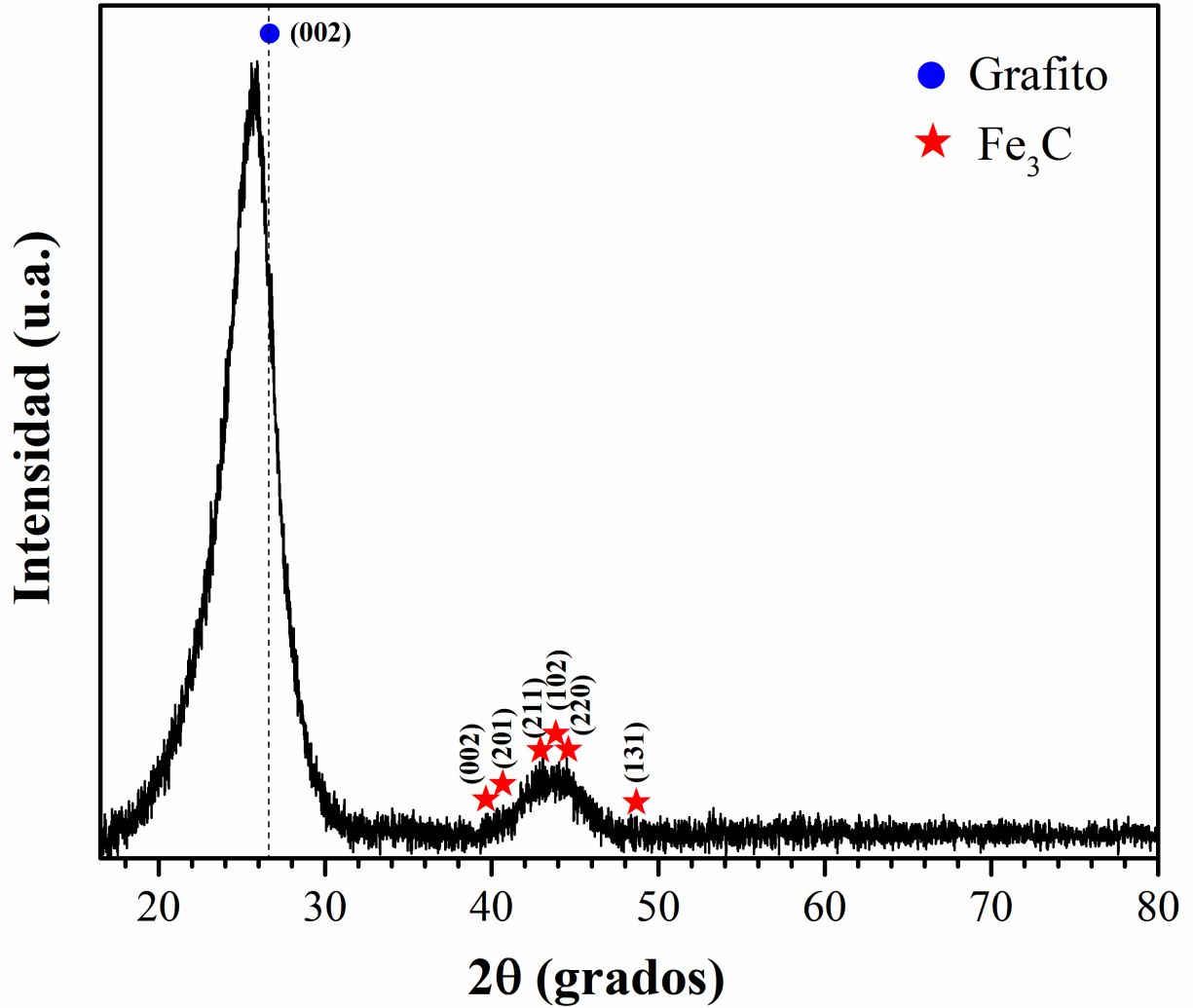


Figura 3.30 Patrón de difracción de rayos X de esponja PY-BZ-3h. El círculo azul y la línea punteada representan la posición del plano cristalográfico (002) característico de los materiales gráficos localizado en 26.6 °. Las estrellas rojas representan planos cristalográficos del carburo de hierro.

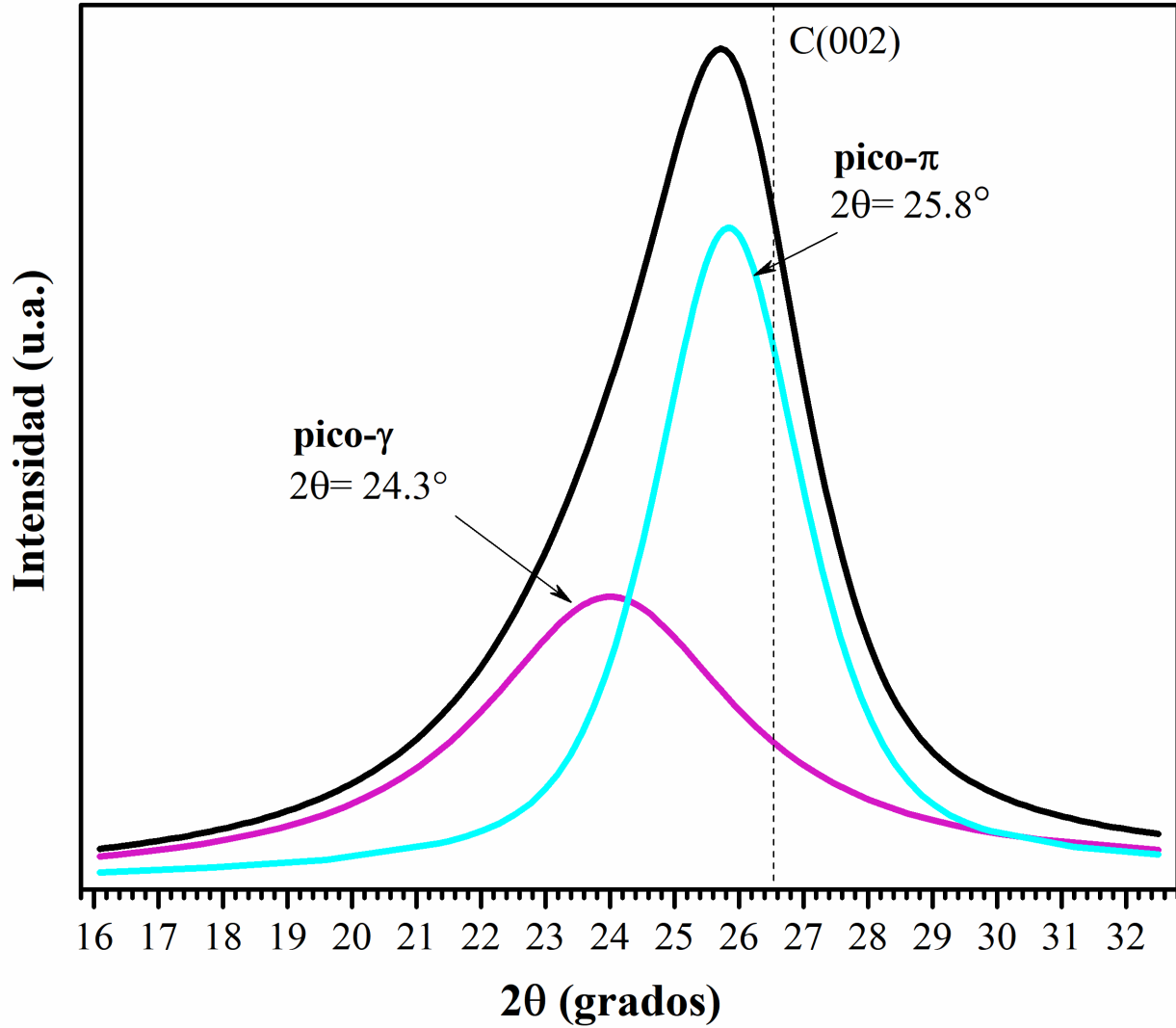


Figura 3.31 Patrón DRX y deconvolución del pico (002) de esponja PY-BZ-3h. El pico (002) es atribuido a materiales grafiticos. El pico (002) se deconvolucionó en dos bandas, el área integrada de la banda γ está relacionada con la cantidad de desorden en los materiales grafiticos. El área integrada de la banda π está relacionada al número de átomos aromáticos o grafitización en el material.

Tabla 3-17 Datos de la deconvolución del pico de C(002) de PY-BZ-3h en dos bandas: banda- γ (color rojo) y banda- π (color negro). En la siguiente tabla se muestra la posición del pico (centro de gravedad, 2θ), la distancia interplanar (d_{002}), intensidad del pico, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la curva.

Centro de gravedad	$d_{002}(\gamma), d_{002}(\pi)$	Intensidad	FWHM	Área integrada
24.00	3.708	32.43	4.80	43.34
25.84	3.448	75.25	2.75	56.66

3.1.22.4 Espectroscopia Raman

En la **Figura 3.32** se muestra la deconvolución del espectro Raman de primer orden de PY-BZ-3h. El espectro fue deconvolucionado en cuatro bandas, los resultados de la deconvolución se presentan en la **Tabla 3-18**. La banda I está centrada en 1247.97 cm^{-1} , esta banda está asociada a una fase de carbono sp^3 amorfo desordenado y tiene un área bajo la curva de 18.20 %. La banda D está centrada en $\sim 1365 \text{ cm}^{-1}$, y presenta un ligero corrimiento a la derecha respecto al grafito (1354 cm^{-1}). La banda D es activada debido a la presencia de heteroátomos sustitucionales en el plano, vacancias, fronteras de grano, grupos funcionales (éteres, ésteres, carboxílicos-carbonilos, grupos hidroxilos) anclados a las fibras de carbono. El área integrada de la banda D es de 40.92%.

El hombro de la banda G en ~ 1509 **corresponde a la banda D''**. Esta banda se ha designado como un indicador de defectos en el apilamiento de las capas gráficas. La banda D'' puede activarse debido a relajaciones en la simetría local originadas por distorsiones de la red.

La banda G está centrada en $\sim 1594.42 \text{ cm}^{-1}$ y presenta un ligero corrimiento hacia la izquierda respecto al grafito (1597 cm^{-1}). Esta banda nos proporciona información del material con hibridación sp^2 . Se encontró la relación $I_D/I_G = 0.85$.

la banda G está asociada con el modo de estiramiento tangencial de grafito pirolítico altamente ordenado e indica la presencia de carbono grafitico cristalino. El corrimiento de la banda G a frecuencias mayores está relacionada a un incremento en el contenido de nitrógeno [73][80][81].

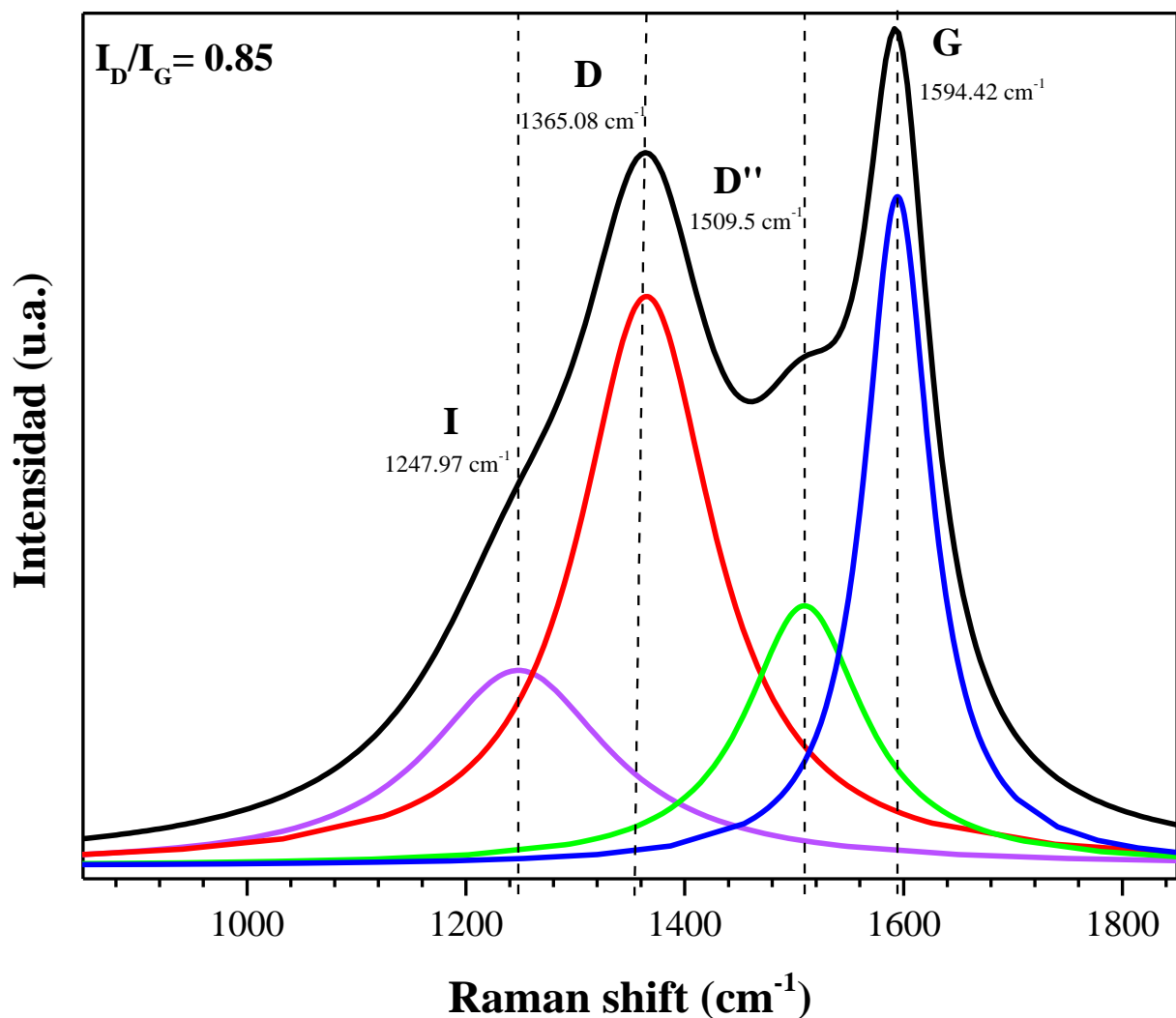


Figura 3.32 Deconvolución de espectro Raman de primer orden para la esponja PY-BZ-3h utilizando una fuente excitación de 633 nm. Con líneas punteadas y verticales se indican las bandas I (morada), D (roja), D'' (verde), y G (azul) así como sus respectivos centros de gravedad. El valor de la relación I_D/I_G se presenta en la parte superior izquierda.

Tabla 3-18. Resultados de la deconvolución del espectro Raman de primer orden de PY-BZ-3h deconvolucionado en cuatro bandas. La banda I es atribuida a atribuido a una fase rica en carbón sp^3 de carbono amorfo desordenado [82], la banda D es una característica Raman de defectos inducidos y se origina del carbón desordenado con hibridación sp^2 [73]. La banda D'' es atribuida a defectos intersticiales [86]. Por último, la banda G es atribuida a carbono grafitico cristalino.

Banda	Centro de gravedad (cm^{-1})	Intensidad	FWHM	Área integrada (%)
I	1247.97	23.97	201.05	18.20
D	1365.07	69.75	149.00	40.92
D''	1509.50	31.86	130.77	16.45
G	1594.42	81.98	73.00	24.43

3.1.22.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitido por rayos X

Del espectro de inspección XPS que se muestra en la **Figura 3.33 (a)**, encontramos que el porcentaje de composición elemental se encuentra distribuida de la siguiente manera: el 95.76 %At corresponde a C 1s, el 2.32 %At a N 1s y el 1.93 %At corresponde a O 1s. Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-19**.

De la deconvolución del espectro XPS de C 1s (**Figura 3.33 (b)**) encontramos que el pico mas prominente se sitúa en 284.40 eV y corresponde a C=C sp^2 con un área bajo la curva de 66 %. El pico en ~285 eV corresponde a enlaces C-C sp^3 con un área bajo la curva de 16.10 %. El pico en 283.73 eV esta asociado a enlaces metálicos Fe-C y tiene un área bajo la curva de 10.50 %. Por último, en 286.17 eV se deconvolucionó un pico de menor intensidad que podría estar asociado a enlaces C-N o carbono oxígeno. Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-20**.

El espectro XPS de N 1s (**Figura 3.33 (c)**) fue deconvolucionado en seis picos. El pico de mayor intensidad se sitúa en 400.64 eV y tiene un área bajo la curva de 39.70 %. Esta señal está asociada a N-pirrólico que como se discutió en secciones anteriores, podría ser consecuencia directa de la bencilamina en la síntesis. El pico en 401.67 eV corresponde a N-cuaternalario y tiene un área bajo la curva de 12.4 % .El segundo pico más prominente se sitúa en 398.55 eV con un área bajo la

curva de 26.9 % y está asociado a N-piridínico. A manera de disminuir el FWHM de la señal de N-piridínico fue necesario incluir un pico en 397.79 que está asociada con enlaces metálicos de N-Fe. También se identificó un pico en 399.52 eV que podría estar asociado a aminas (NH₂) o amidas. La señal en 402.57 eV con un área bajo la curva de 4.30 % podría estar asociada a nitrógeno oxidado en la superficie de la fibra. Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-21**.

En la figura **Figura 3.33 (d)** se muestra el espectro XPS de O 1s. Este espectro fue deconvolucionado en cinco picos. En 530.35 eV se localiza el pico asociado a Fe(OH)O, el pico en 531.33 eV está relacionada a enlaces C=O. La señal más intensa se localiza en 532.33 eV podría ser consecuencia directa de grupos hidroxilos (OH), éteres, y C=O en esteres, amidas y anhídridos. El hombro en 533.51 eV podría ser debido a C-O en esteres y anhídridos [46]. Por último, el hombro en 534.1 eV podría estar asociado a grupos carboxílicos.

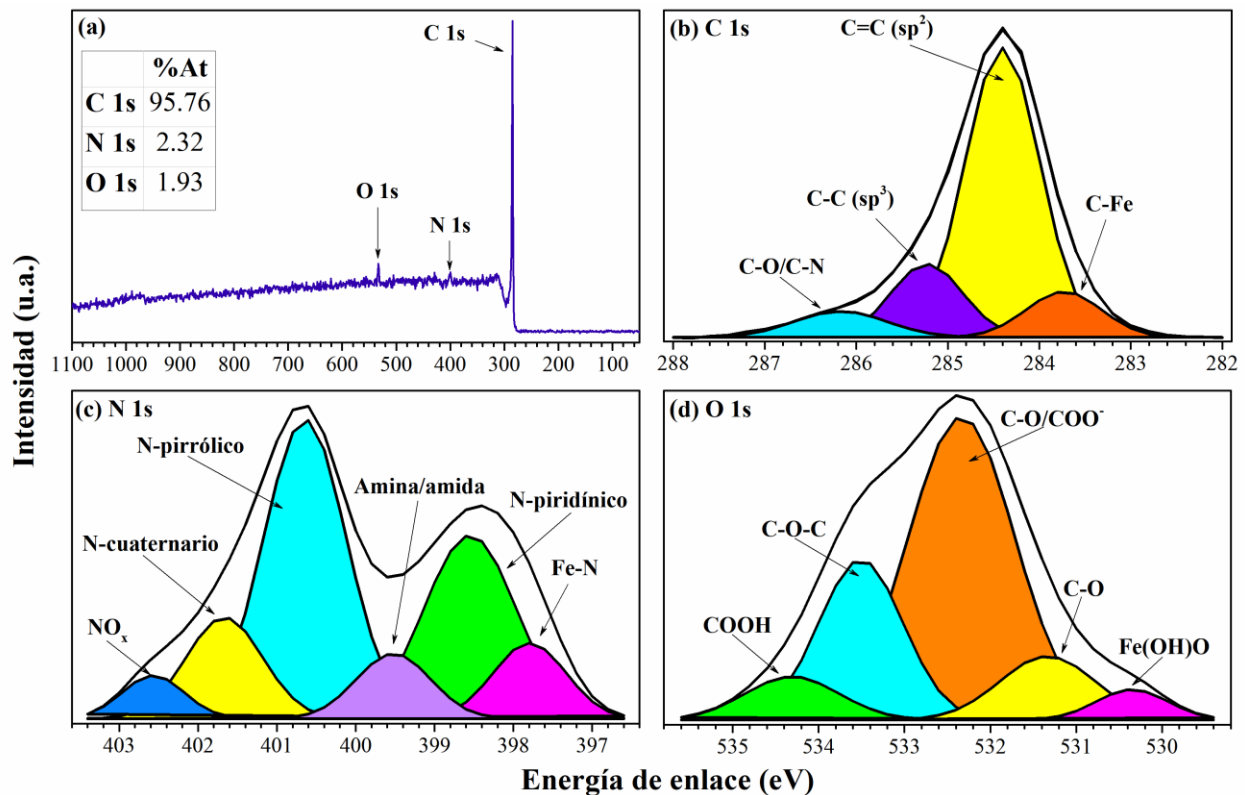


Figura 3.33 (a) Espectro de inspección de fibras (UR-BZ-3h), en la parte superior izquierda se incluye la tabla correspondiente a las concentraciones elementales obtenidas. (b) Deconvolución de espectro de alta resolución de C 1s (centrado alrededor de 284.5 eV), (c) deconvolución de espectro de alta resolución de N 1s, (d) deconvolución de espectro de alta resolución de O 1s.

Tabla 3-19. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de C 1s de N-CNS de PY-BZ-3h. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
C-Fe	283.73	0.97	10.50
C=C (sp ²)	284.40	0.96	66.00
C-C (sp ³)	285.23	0.92	16.10
C-O/C-N	286.17	1.2	7.40

Tabla 3-20. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de N 1s de N-CNS de PY-BZ-3h. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
N-Fe	397.79	1.08	8.80
N-piridínico	398.55	1.37	26.90
Aminas/amidas	399.52	1.11	7.80
N-pirrólico	400.64	1.24	39.70
N-cuaternario	401.67	1.14	12.40
N-oxidado (N-X)	402.57	0.93	4.30

Tabla 3-21. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de O 1s de N-CNS de PY-BZ-3h. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Centro de gravedad	FWHM	Área integrada (%)
Fe(OH)O	530.35	0.98	3.80
C-O	531.33	1.31	10.50

C-O/COO ⁻	532.33	1.45	55.40
C=O	533.51	1.16	23.30
COOH	534.31	1.29	7.00

3.1.23 PY-BZ-1:30h

3.1.23.1 Microscopia electrónica de barrido

Se observó por SEM, que las fibras de PY-BZ-1:30h están conformadas por estructuras similares a las observadas en PY-BZ-4h y PY-BZ-3h. La única diferencia, es que esta muestra, no se encontraron fibras delgadas tipo arrecife (*Figura 3.21 (a)* y *Figura 3.29 (a)*) como las observadas en PY-BZ-4h y PY-BZ-3h. En esta muestra, predominan al menos dos tipos de estructuras de carbono, fibras robustas de 1 micra y 500 nm de diámetro y otras figuras más delgadas conformadas por lo que parecen ser múltiples esferas de carbono multicapa conglomeradas y que a su vez producen fibras como las presentadas en la (*Figura 3.34 (b)*) También se encontraron fibras de carbono con múltiples defectos en la superficie produciendo fibras irregulares, curvadas, y con uniones tipo “Y” y bifurcaciones (*Figura 3.34 (a)*). Estas fibras son similares a MWCNTs coaxiales.

3.1.23.2 Análisis termogravimétrico

Las fibras de PY-BZ-1:30h presentan al menos tres importantes temperaturas de oxidación. La pérdida de peso más abrupta ocurre a 537.16 °C, después ocurren un par de pérdidas más alrededor de 567.89. La última temperatura de oxidación importante ocurre alrededor de los 630.8 °C, de acuerdo a lo discutido previamente, este último punto de oxidación podría corresponder a la degradación de las estructuras de mayor diámetro. Estas caídas también podrían estar asociadas a la degradación de grupos funcionales anclados a la superficie de las N-CNS.

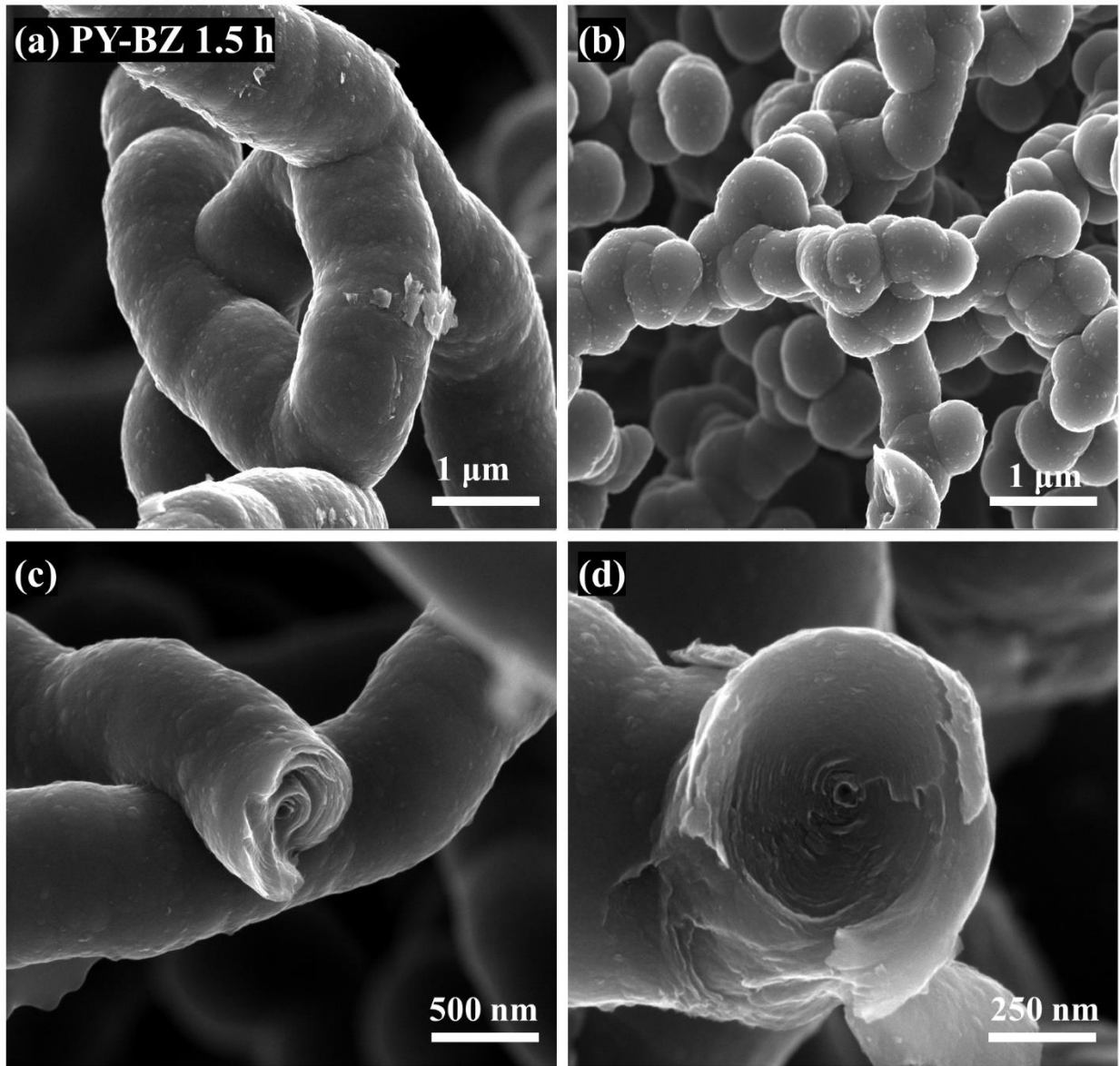


Figura 3.34. Microscopia SEM de PY-BZ-1:30h. **(a)** Fibra robusta de una micra de diámetro con múltiples defectos, así como material gráfico en la superficie. **(b)** Fibra compuesta de múltiples esferas conglomeradas similares a las observadas en PY-BZ-4h y PY-BZ-3h. En **(c)** se observa una fibra coaxial con múltiples capas gráficas. En **(d)** se observa una fibra de carbono de casi 500 nm de diámetro carbono con incontables capas gráficas.

3.1.23.3 Difracción de rayos X

En el patrón de difracción DRX de las fibras PY-BZ-1:30h (*Figura 3.30*) se observa claramente el plano cristalográfico C(002) característico del grafito. El pico asociado a C(002) se extiende desde los 18° hasta los 31° , lo cual indica la presencia de materiales de carbono diferentes al carbono C=C sp^2 característico de los materiales grafiticos. El ensanchamiento del plano C(002) también puede estar asociado al tamaño de cristalito o la presencia de esfuerzos en la red grafitica [62]. Para elucidar la contribución de carbono sp^2 y otras formas de carbono se realizó la deconvolución del pico C(002) (*Figura 3.35*) pero esto se discutirá más adelante.

La región 2θ comprendida entre los 40 y 58° está asociada a Fe_3C de la partícula catalizadora. Nosotros atribuimos el ensanchamiento de esta banda a la naturaleza nanométrica de la partícula catalizadora.

El plano C(002) se deconvolucionó en dos bandas (*Figura 3.36*). La banda γ se localiza en 24.3° y está asociada a material turbostrático o carbón amorfo. Como se discutió antes, este tipo de material se refiere a cualquier carbono no aromático que solo contribuye a la intensidad del background. El área bajo la curva es de 28.75 %, siendo el valor más bajo respecto a PY-BZ-4h y PY-BZ-1:30. De la ecuación de Bragg se calculó que la distancia interplanar es de $\sim 3.66 \text{ \AA}$.

La banda π está centrada en 25.9° . Este valor se encuentra desplazado a valores 2θ menores respecto a la posición característica del grafito (26.54°), esto podría ser atribuido a vacancias, presencia de grupos funcionales en los bordes o intercalamiento de átomos por ejemplo Fe o dopaje de N. Del área bajo la curva se determinó que el material grafitico representa el 71.64 %. Los resultados de la deconvolución pueden ser consultados en la *Tabla 3-22*.

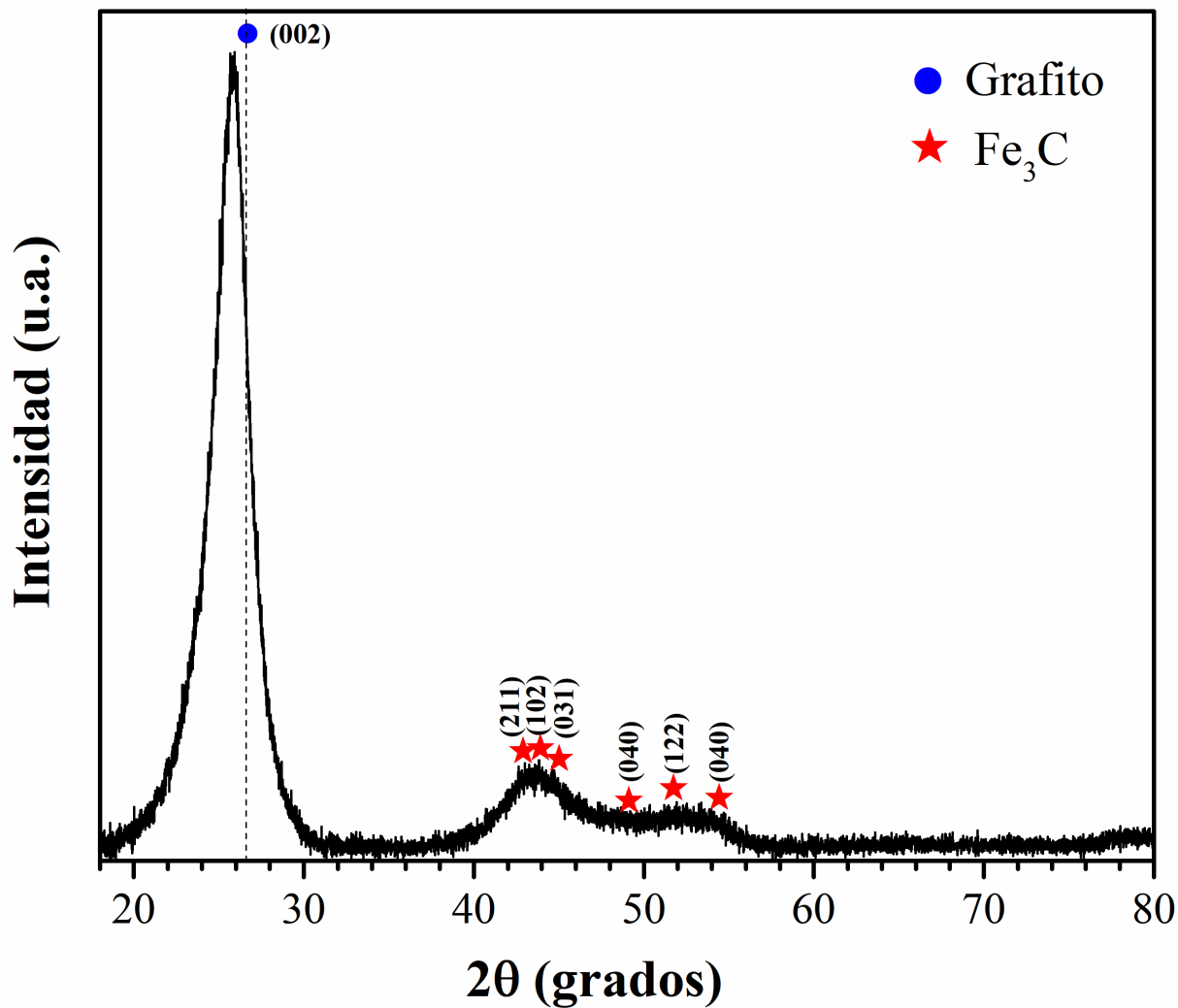


Figura 3.35 Patrón de difracción de rayos X de esponja sintetizada a partir de piridina-bencilamina (PY-BZ-1:30h). El círculo azul representa el plano cristalográfico (002) característico de los materiales gráfiticos. Las estrellas rojas representan planos cristalográficos del carburo de hierro.

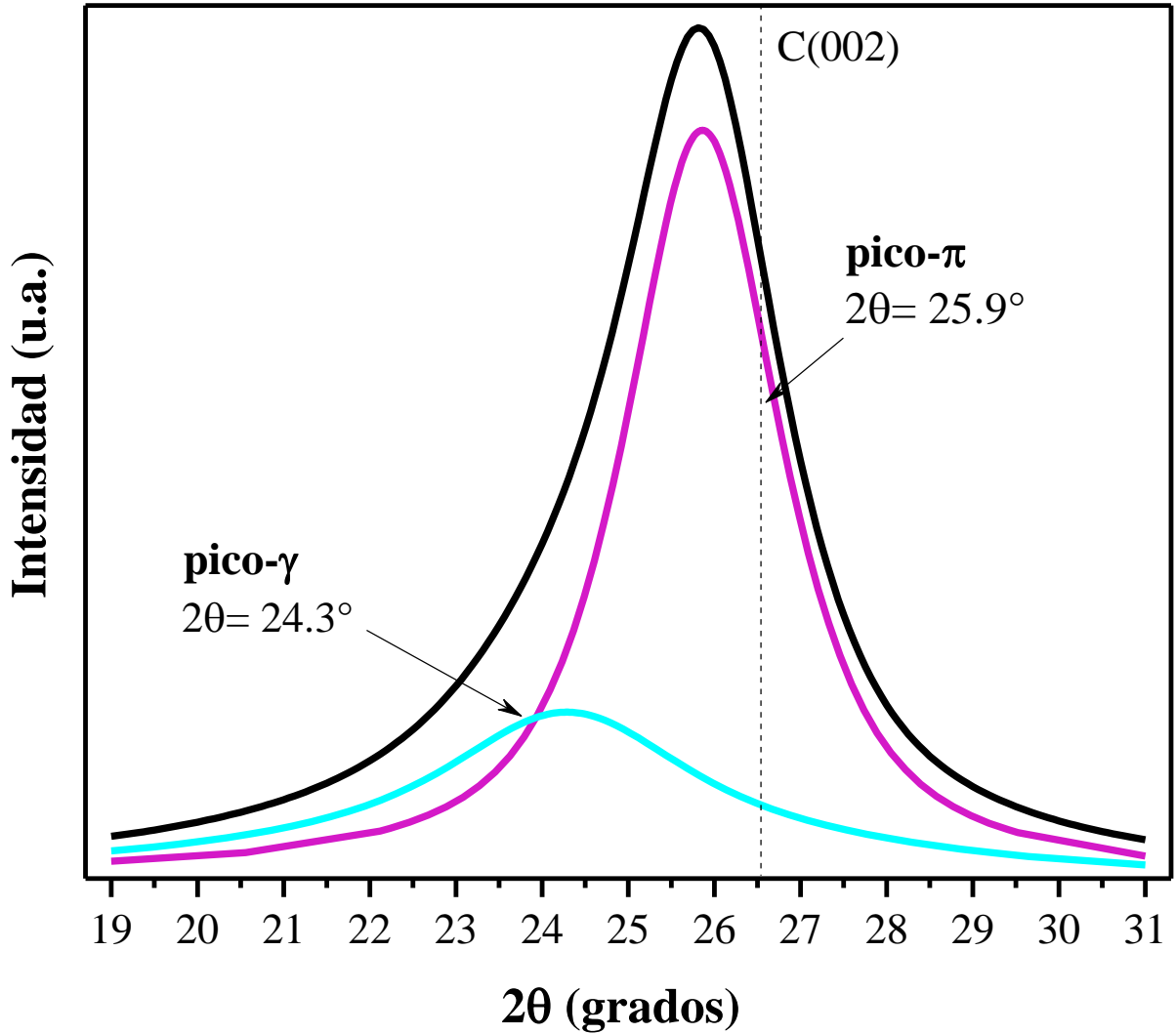


Figura 3.36. Patrón DRX y deconvolución del pico (002) de esponja PY-BZ-1:30h. El pico (002) es atribuido a materiales grafiticos. El pico (002) se deconvolucionó en dos bandas, el área integrada de la banda γ está relacionada con la cantidad de desorden en los materiales grafiticos. El área integrada de la banda π está relacionada al número de átomos aromáticos o grafitización en el material.

Tabla 3-22. Datos de la deconvolución del pico de C(002) de PY-BZ-1:30h en dos bandas: banda- γ (color rojo) y banda- π (color negro). En la siguiente tabla se muestra la posición del pico (centro de gravedad, 2θ), la distancia interplanar (d_{002}), intensidad del pico, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la curva.

Centro de gravedad	$d_{002}(\gamma), d_{002}(\pi)$	Intensidad	FWHM	Área integrada
24.29	3.664	19.41	4.00	28.35
25.86	3.445	87.47	2.18	71.64

3.1.23.4 Espectroscopia Raman

En la **Figura 3.37** se muestra la deconvolución del espectro Raman de primer orden de PY-BZ-1:30. El espectro se deconvolucionó en cuatro bandas (I, D, D'', G), los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-23**.

La banda I está centrada en $\sim 1238.8 \text{ cm}^{-1}$, esta banda está asociada a una fase de carbono sp^3 amorfo desordenado.

La banda D está centrada en $\sim 1365 \text{ cm}^{-1}$, y presenta un ligero corrimiento a la derecha respecto al grafito (1354 cm^{-1}). La banda D es activada debido a la presencia de heteroátomos sustitucionales en el plano, vacancias, fronteras de grano, grupos funcionales (éteres, ésteres, carboxílicos-carbonilos, grupos hidroxilos) anclados a las fibras de carbono.

La banda D'' se localiza en $\sim 1496 \text{ cm}^{-1}$ y es un indicador de defectos en el apilamiento de las capas gráficas. La banda D'' puede activarse debido a relajaciones en la simetría local originadas por distorsiones de la red. La banda G se localiza en $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ y presenta un corrimiento hacia la izquierda respecto al grafito (1597 cm^{-1}). Esta banda está asociada al carbono con hibridación sp^2 . También puede ser atribuida a la contribución de la densidad fonónica de estados en cristales gráfiticos de tamaño finito o debido a vibraciones C-H en carbonos hidrogenados [83], así como a funcionalidades oxigenadas [84].

Se encontró que la relación I_D/I_G es de 0.86 siendo este valor el más alto obtenido respecto a las otras esponjas, indicando que las fibras PY-BZ-1:30h son las que presentan un mayor desorden

inducido. Nosotros creemos que la naturaleza de ese desorden está asociado al dopaje de N sustitucional en la estructura o funcionalización de grupos oxigenados, ya que esta fibra es la que presenta un mayor porcentaje atómico de N en la superficie (3.16 % At) de acuerdo con los resultados de XPS, incorporándose en mayor medida de forma piridínica (23.8%) y pirrólico (19.10%).

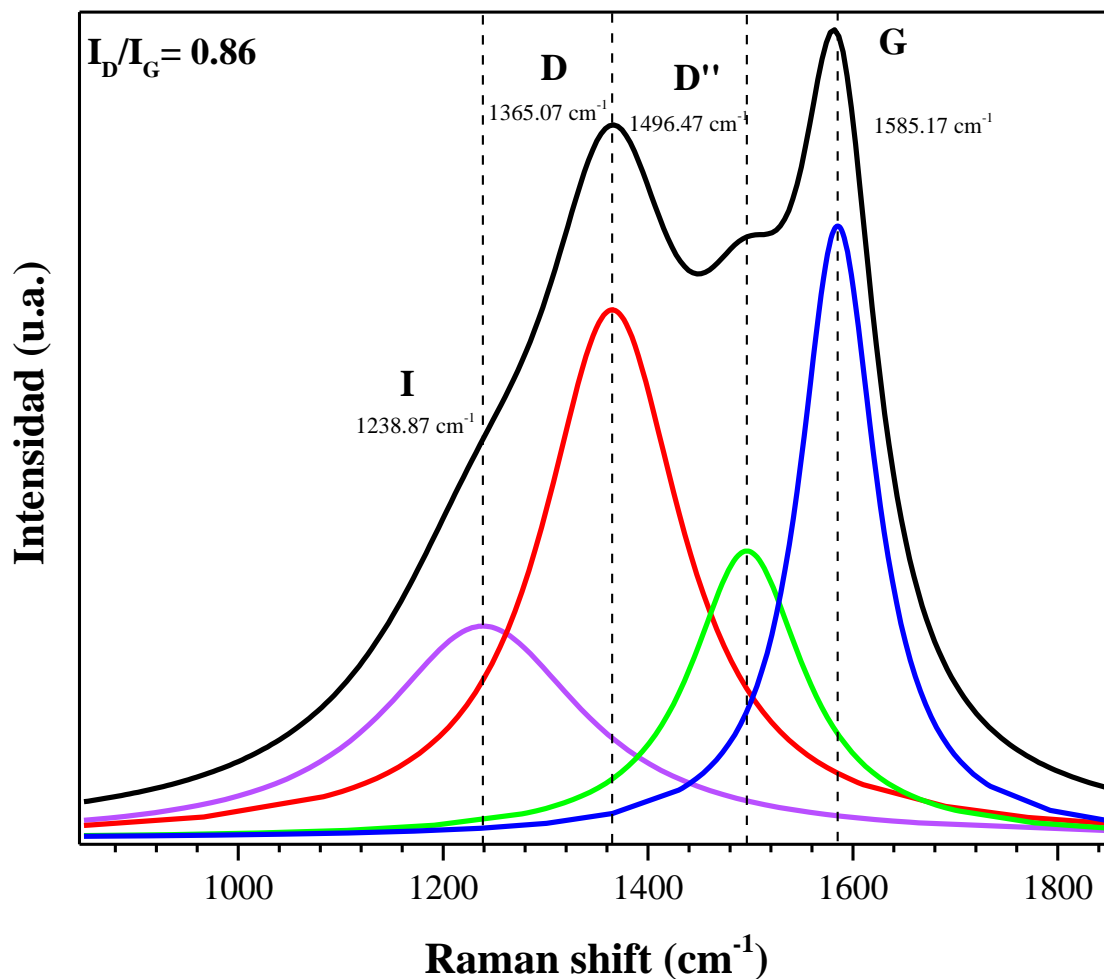


Figura 3.37 Deconvolución de espectro Raman de primer orden para la esponja PY-BZ-1:30h utilizando una fuente excitación de 633 nm. Con líneas punteadas y verticales se indican las bandas I (morada), D (roja), D'' (verde), y G (azul) así como sus respectivos centros de gravedad.

Tabla 3-23. Resultados de la deconvolución del espectro Raman de primer orden de PY-BZ-1:30h deconvolucionado en cuatro bandas. La banda I es atribuido a una fase rica en carbono sp³ de carbono amorfo desordenado [82], la banda D es una característica Raman de defectos

inducidos y se origina del carbón desordenado con hibridación sp^2 [73]. La banda D'' es atribuida a defectos intersticiales [86]. Por último, la banda G es atribuida a carbono grafitico cristalino.

Banda	Centro de gravedad (cm⁻¹)	Intensidad	FWHM	Área integrada (%)
I	1238.87	26.54	239.05	20.65
D	1365.07	66.06	165.00	37.66
D''	1496.47	35.92	134.19	16.87
G	1585.17	76.53	90.78	24.82

3.1.23.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Del espectro de inspección XPS (**Figura 3.38** (a)) se determinó que el porcentaje de composición elemental se encuentra distribuido de la siguiente manera: Si 2p con ~ 0.65 %At, C 1s con 92.91 %At, N 1s con 3.16 %At y por último O 1s con 3.28 %At.

El espectro XPS de C 1s se deconvolucionó en cinco picos (**Figura 3.38** (b)). A diferencia de los espectros XPS de C 1s en PY-BZ-4h y PY-BZ-3h, en el caso de PY-BZ-1:3Oh se observa claramente un pico en 282.42 eV que está asociado a enlaces C-Si con un área bajo la curva de 24.10 % que es incluso más intenso que el pico de C-C sp^3 . El pico en ~ 283 eV está asociado a C-Fe. El pico más prominente se localiza en 284.4 eV y corresponde a enlaces C=C sp^2 con un área bajo la curva de 42.6 %. La señal asociada a C-C sp^3 se identificó en ~ 285.2 eV con un área bajo la curva de 15.7 %. En 286.56 eV se localiza el pico relacionado a enlaces C-O/C-N con un área bajo la curva de 4.10 %. Los resultados de la deconvolución de C 1s se muestran en la **Tabla 3-24**.

El espectro XPS de N 1s (**Figura 3.38** (b)) se extiende desde los 395 eV hasta los 405 eV presentando una interesante variedad de señales. Por esta razón, se deconvolucionó en siete picos. El pico en 396.6 eV podría estar asociado a nitruros de silicio y tiene un área bajo la curva de 10.3 %. En 397.88 eV se observa una banda menos intensa que podría corresponder a N-Fe. El pico más prominente corresponde a N-piridínico y se localiza en 398.82 eV con un área bajo la curva 23.8 %. En el trabajo *Jiang et al.* [111], sintetizaron N-CNTs utilizando el método CVD en un rango de

temperaturas entre 550 y 850 °C a partir de distintos precursores nitrogenados entre ellos piridina y bencilamina. Ellos encontraron que los N-CNTs con mayor contenido de nitrógeno corresponden a los sintetizados a partir de la piridina con un nitrógeno reemplazando un CH en un anillo bencénico.

Ellos proponen la producción de radicales libres tipo -CN durante la pirólisis de piridina [112] y que la probabilidad de que se incorporen en los nanotubos es mayor que los NH₂ producidos durante la pirólisis de bencilamina. Y además explican que las especies -CN podrían ensamblarse directamente en los bordes abiertos de los NCNTs mientras que los NH₂ deberían disociarse para eliminar las especies H para la incorporación de N de otro modo, el crecimiento de los nanotubos no sería sostenido. Por otra parte, en el espectro XPS de N 1s (**Figura 3.38 (c)**) la señal correspondiente a aminas/amidas representa un 15.8 % por lo que nosotros creemos que en nuestro proceso de síntesis ocurre una funcionalización posterior al proceso de crecimiento de las fibras en el momento en que el horno se apaga y material crudo procedente de la pirólisis comienza a pasar.

Y por último el espectro XPS de O 1s (**Figura 3.38**) se deconvolucionó en seis picos. En 529.45 eV se identificó la señal asociada con enlaces de O-Si. El pico en 530.61 eV está asociado a Fe(OH)O y tiene un área bajo la curva de 27.8 %. La señal en 531.66 eV puede ser atribuida a enlaces C=O. El pico más prominente se localiza en 532.43 eV y puede ser atribuido a hidroxilos, éteres y enlaces C=O en ésteres, amidas y anhídridos.

La señal en 531.66 eV podría corresponder a grupos etoxi, hidroxilos o ácidos carboxílicos. El pico en 532.43 eV podría estar asociado a enlaces C-O de grupos funcionales como etoxi o hidroxilos [113]. En 533.53 eV se localiza el pico asociado con C=O en grupos carbonilos, carboxílicos o ésteres. El ancho pico localizado en 534.80 eV podría estar asociado a ácidos carboxílicos COOH.

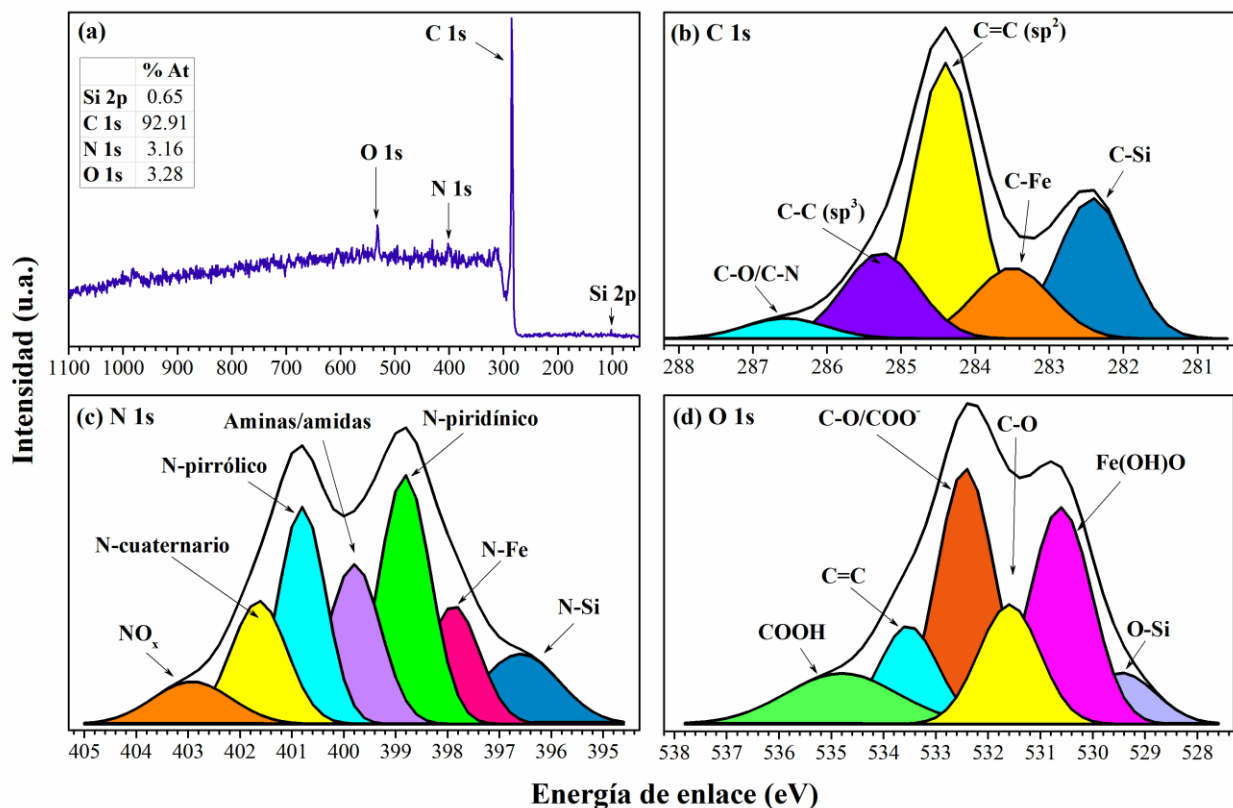


Figura 3.38 (a) Espectro de inspección de fibras (PY-BZ-1:30h) ilustrando la posición de Si 2p, C 1s, N 1s, y O 1s. En la parte superior izquierda se incluye la tabla correspondiente a las concentraciones elementales obtenidas. (b) Deconvolución de espectro de alta resolución de C 1s (centrado alrededor de 284.5 eV), (c) deconvolución de espectro de alta resolución de N 1s, (d) deconvolución de espectro de alta resolución de O 1s.

Tabla 3-24. Energías de enlace de la región C 1s para los grupos funcionales superficiales. Así como los datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de C 1s para muestra de PY-BZ 1:30 h.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
C-Si	282.42	1.11	24.10
C-Fe	283.5	1.24	13.60
C=C (sp ²)	284.4	1.00	42.60
C-C (sp ³)	285.27	1.18	15.70

C-O/C-N	286.56	1.30	4.10
---------	--------	------	------

Tabla 3-25. Energías de enlace de la región N 1s para los grupos funcionales superficiales. Así como los datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de N 1s para muestra de PY-BZ 1:30 h.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
N-Si	396.60	1.77	10.30
N-Fe	397.88	1.19	11.70
N-piridínico	398.82	1.16	23.80
Aminas/amidas	399.8	1.20	15.80
N-pirrólico	400.8	1.06	19.10
N-cuaternario	401.64	1.28	13.00
N-oxidado (N-X)	402.93	1.78	6.30

Tabla 3-26. Energías de enlace de la región O 1s para los grupos funcionales superficiales. Así como los datos de la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de O 1s para muestra de PY-BZ 1:30 h.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
O-Si	529.45	1.54	7.00
Fe(OH)O	530.61	1.39	26.60
C-O	531.56	1.38	14.60
C-O/COO ⁻	532.43	1.29	29.20
C=O	533.53	1.32	11.40
COOH	534.80	2.51	11.30

De manera complementaria, se presenta un gráfico comparativo del porcentaje de nitrógeno superficial en función del tiempo de síntesis para las N-CNS de PY-BZ (ver).

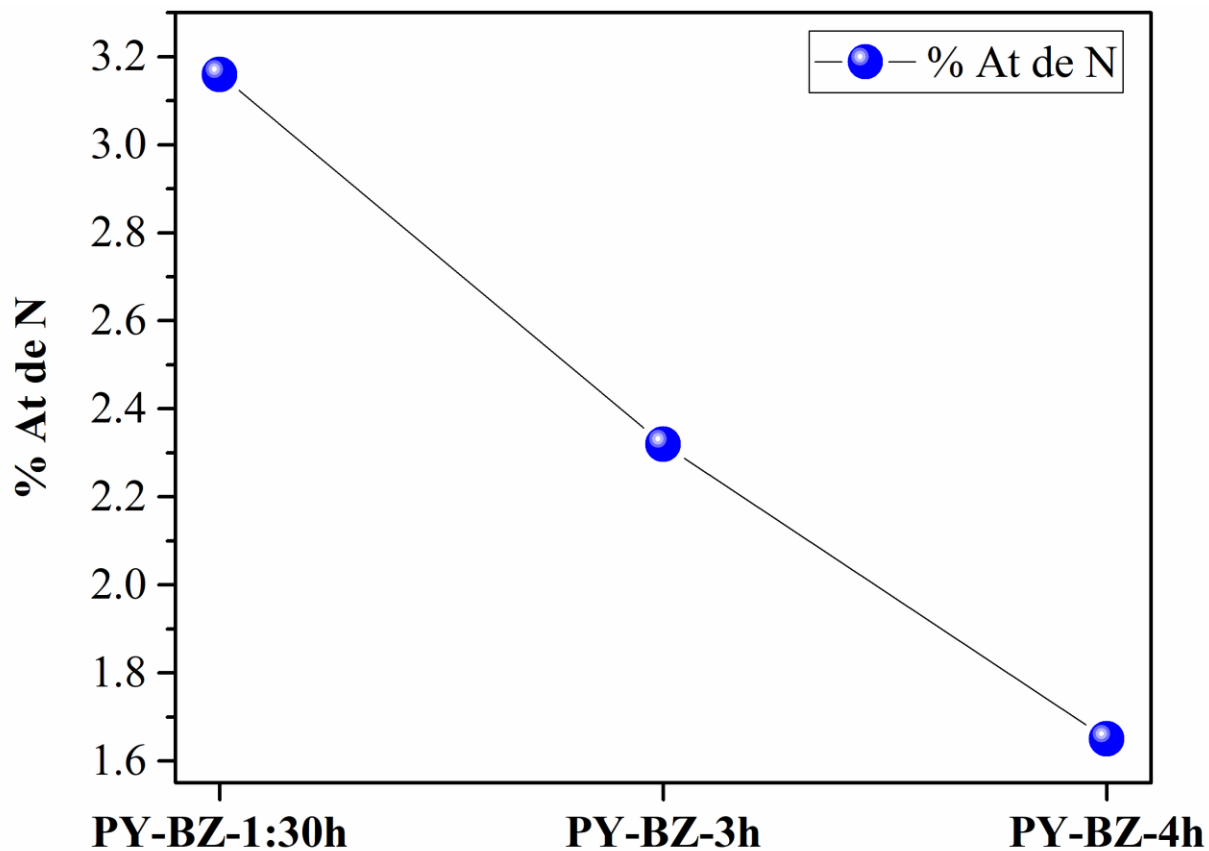


Figura 3.39. Gráfico de la relación del porcentaje atómico de nitrógeno en la superficie de las nanofibras de carbono de PY-BZ contra el tiempo de síntesis. El porcentaje atómico se calculó del espectro de alta resolución N 1s para las nanofibras de piridina-bencilamiana sintetizadas durante una hora y treinta minutos (PY-BZ-1:30h), tres horas (PY-BZ-3h), y cuatro horas (PY-BZ-4h) .

Caracterización de esponjas de carbono sintetizadas a partir de acetonitrilo

3.1.24 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la **Figura 3.41 (a)** se presenta una imagen SEM de la estructura típica de N-CNS de AC.

A lo largo de la muestra de AC se observaron tubos robustos, coaxiales de múltiples capas y diámetros aparentemente homogéneos con una distribución de diámetros desde los 300 hasta los 500 nm, encontrando que la distribución promedio corresponde a diámetros de 396.7 nm. Se observa, además, múltiples tubos curvados aleatoriamente y uniones tipo “Y” entre ellos.

El modo BSE (**Figura 3.41 (b)**) no reveló información acerca de la localización de partículas de Fe catalizadoras, lo cual podría ser debido a la robustez de las estructuras.

En la figura **Figura 3.41 (c)** se aprecia el extremo de algunos tubos con múltiples codos y relieves en su superficie. **Figura 3.41 (d)** se observan tubos robustos, uniones “Y” y “codos”. Los “codos” y las uniones “Y” podrían estar asociadas a un efecto directo del tiofeno.

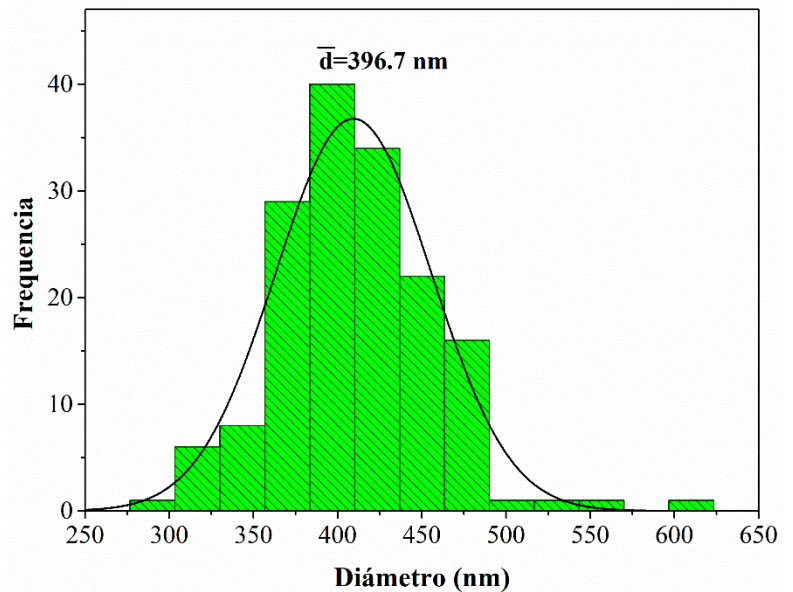


Figura 3.40. Histograma de distribución de diámetros de N-CNS de AC La tendencia es de un diámetro promedio de 396.7 nm.

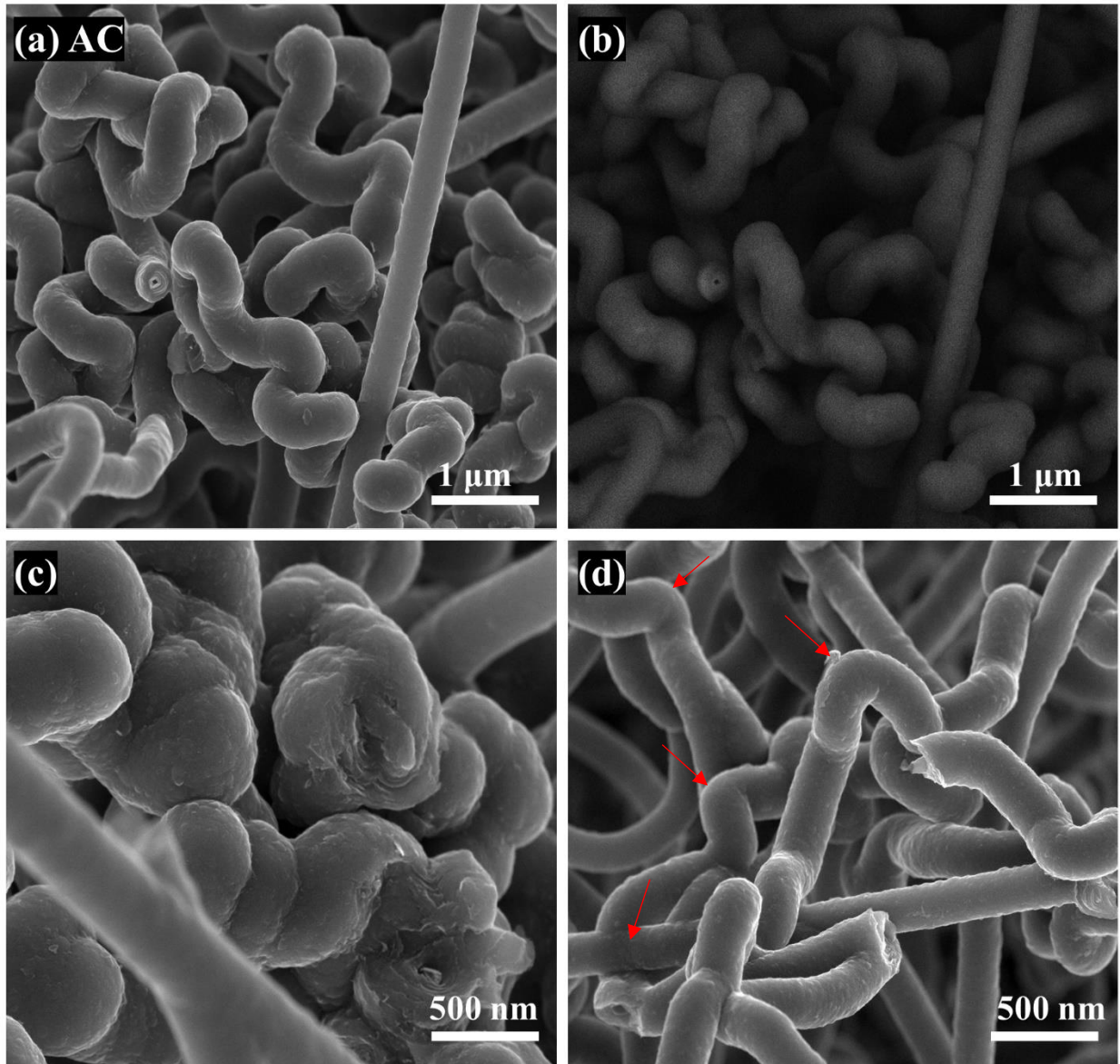


Figura 3.41. Imágenes SEM de N-CNS de AC. **(a)** Morfología típica encontrada a lo largo de las N-CNS de AC. **(b)** Imagen BSE, no se observan partículas catalizadoras de Fe. **(c)** Múltiples codos y extremos de nanotubos. **(d)** En esta imagen se observan múltiples codos y uniones tipos “Y”.

3.1.25 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (*Figura 3.42*) nos proporciona información de la estabilidad oxidativa de las muestras. Las N-CNS de AC presentan al menos tres importantes temperaturas de oxidación en 601.27, 616.38 y 622.21 °C. Estas Nosotros creemos que existe una relación entre estas temperaturas y la variedad de morfologías encontradas a lo largo de la muestra.

De manera análoga a lo discutido en la sección 3.1.2, los defectos presentes a lo largo de las capas gráficas (bordes, funcionalizaciones, vacancias, dislocaciones) producen curvaturas, pliegues y rugosidades sobre la superficie que son sitios donde ocurre preferentemente la oxidación a altas temperaturas [53].

Se sabe que además de los defectos, la estabilidad de los nanotubos de carbono está influenciada por el diámetro de los tubos y que los nanotubos con un alto grado de curvatura presentan una alta reactividad con el oxígeno [54]. Recordemos que la morfología de N-CNS de AC está conformada en su mayoría de tubos robustos y curvados.

Estas pérdidas de peso, también podrían estar asociadas a la aniquilación de grupos funcionales anclados a las capas gráficas.

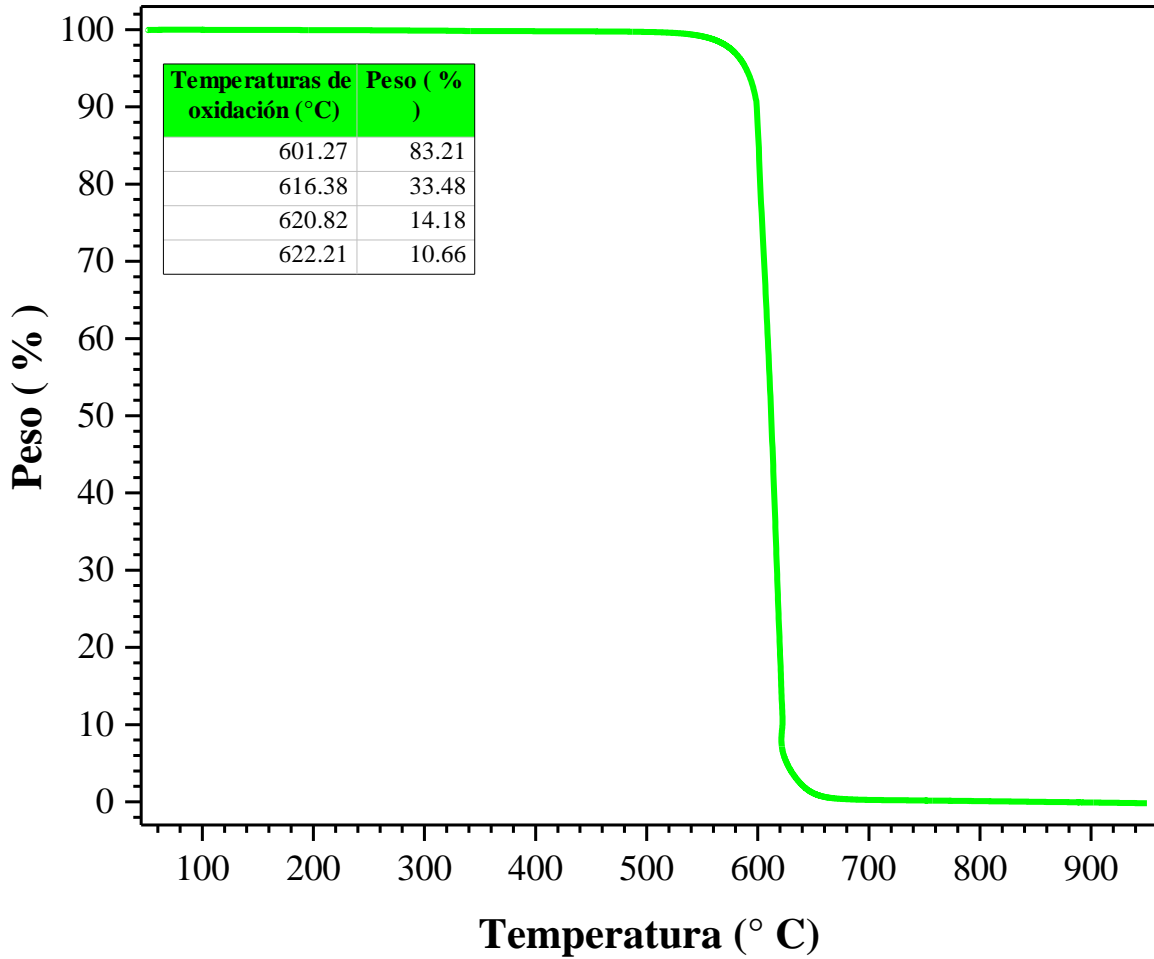


Figura 3.42 Análisis termogravimétrico de N-CNS de AC donde se muestra el cambio de peso respecto a la temperatura con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de oxígeno a 20 ml/min. En la tabla localizada en la parte superior izquierda de este grafico se muestran las principales temperaturas de oxidación junto con el respectivo cambio de peso.

3.1.26 Difracción de rayos X

En la **Figura 3.43** se muestra el patrón de difracción DRX para la esponja de AC. Entre 20 y 32° se observa claramente el plano C(002) característico del grafito. En la región 2θ comprendida entre 40 y 58° se observan dos bandas de menor intensidad que podrían estar asociadas a Fe_3C de las partículas catalizadoras. Las estrellas rojas representan planos de difracción del Fe_3C . Nosotros creemos que la falta de definición en los planos de difracción del Fe_3C podría deberse a la naturaleza nanométrica de las partículas catalizadoras [59]. Otra posible razón puede ser debido a esfuerzos sobre la red cristalina y es debido a un gran volumen de fronteras de grano [60,61].

La asimetría del pico C(002) sugiere la presencia de al menos dos materiales grafiticos. El ensanchamiento de esta reflexión puede ser atribuida a un incremento de desorden en la red, incremento de material turbostrático o a la formación de partículas extremadamente pequeñas. Para evaluar esta asimetría se realizó la deconvolución mediante dos curvas PsvVoigt1 (**Figura 3.44**).

El centro de la banda γ se localizó en 25.5° . Esta banda puede estar asociada a carbono turbostrático o carbón amorfo, que se refiere a cualquier carbón no aromático que solo contribuye a la intensidad del background [69]. La distancia interplanar asociada a la banda γ se determinó de la ecuación de Bragg y es de $\sim 3.5 \text{ \AA}$. El área bajo la curva γ es de 57.97% y nos proporciona información acerca de la cantidad de material turbostrático presente en la esponja AC.

La banda π nos proporciona información del carácter grafitico de la muestra. Se encuentra centrada en 26.3° desplazada ligeramente a valores 2θ menores respecto al valor del grafito (26.54°). Este desplazamiento podría estar asociado a vacancias, presencia de grupos funcionales en los bordes e intercalamiento de átomos por ejemplo Fe o dopaje de nitrógeno. A partir de la ley de Bragg se determinó que la distancia interplanar es $\sim 3.38 \text{ \AA}$. El área integrada de la banda π es de $\sim 42\%$, indicando la cantidad de material grafitico de la esponja AC. Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Error! Reference source not found.**

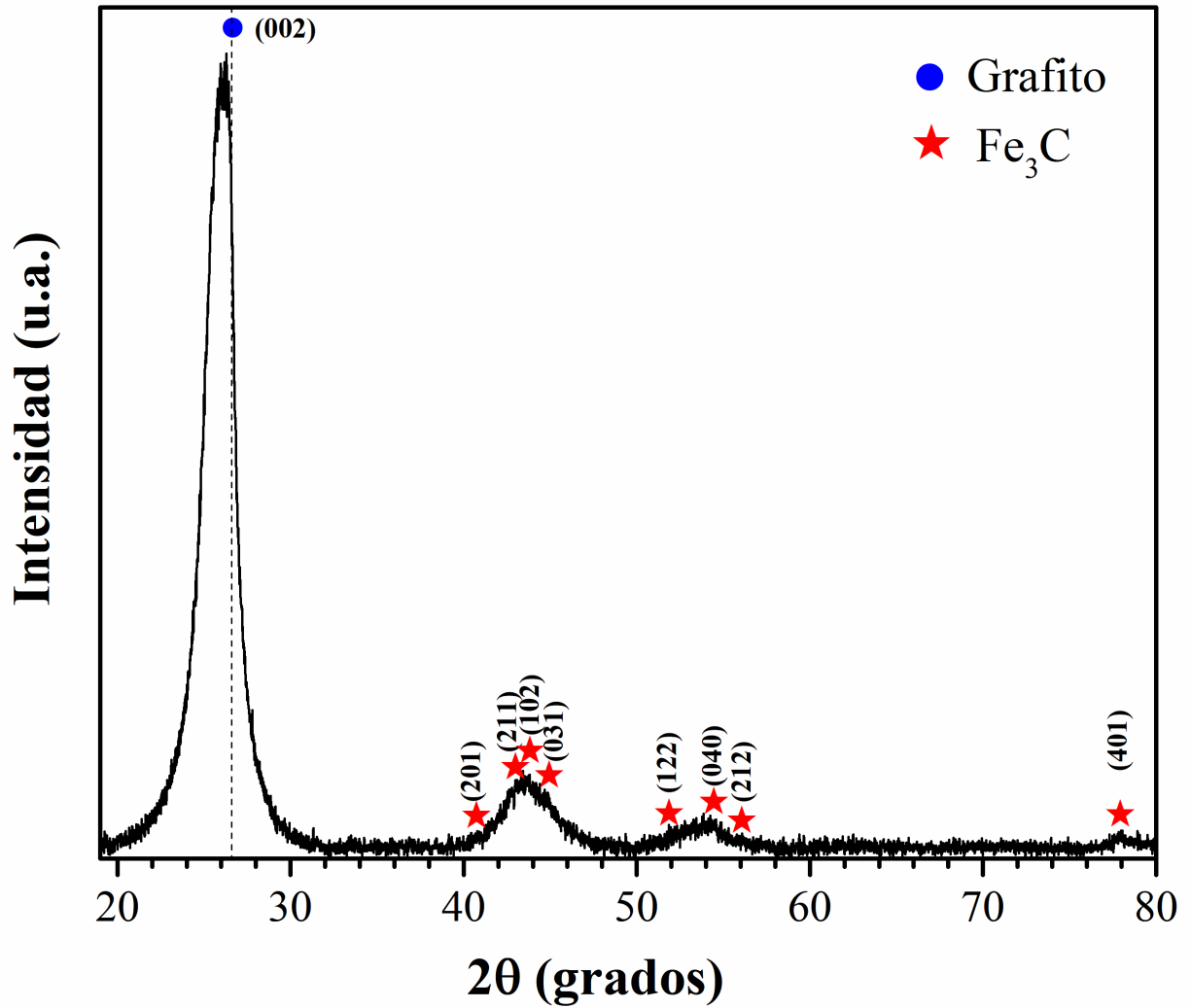


Figura 3.43 Patrón DRX de N-CNS de acetonitrilo (AC). El círculo azul representa el plano cristalográfico (002) característico de los materiales gráfitos. Las estrellas rojas representan planos cristalográficos del carburo de hierro.

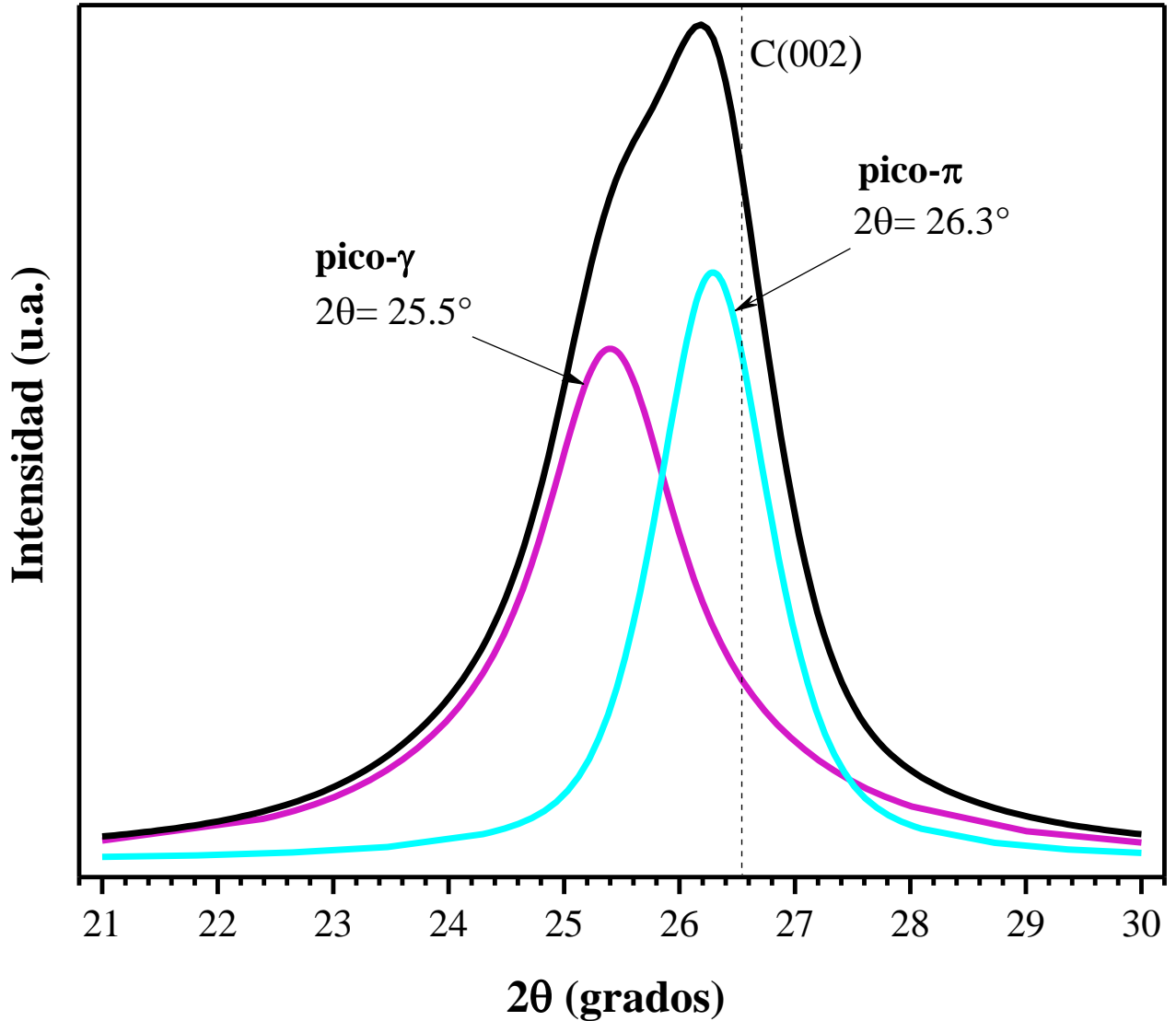


Figura 3.44 Patrón DRX y deconvolución del pico (002) de esponja AC. El pico (002) es atribuido a materiales grafiticos. El pico (002) se deconvolucionó en dos bandas, el área integrada de la banda γ está relacionada con la cantidad de desorden en los materiales grafiticos. El área integrada de la banda π está relacionada al número de átomos aromáticos o grafitización en el material.

Tabla 3-27 Datos de la deconvolución del pico de C(002) de AC en dos bandas: banda- γ (color rojo) y banda- π (color negro). En la siguiente tabla se muestra la posición del pico (centro de gravedad, 2θ), la distancia interplanar (d_{002}), intensidad del pico, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la curva.

Centro de gravedad	$d_{002}(\gamma)$, $d_{002}(\pi)$	Intensidad	FWHM	Área integrada
25.40	3.507	59.94	1.62	57.97
26.29	3.389	68.85	1.17	42.02

3.1.27 Espectroscopia Raman

En la **Figura 3.45** se muestra la deconvolución del espectro Raman de primer orden en cuatro bandas (I, D, D'', y G). Los resultados de la deconvolución se muestran en la **Tabla 3-28**. La banda I está centrada en 1210 cm^{-1} y está asociada a una fase de carbono amorfo sp^3 . La banda D se localiza en $\sim 1353.9 \text{ cm}^{-1}$, un valor muy cercano al del grafito (1354 cm^{-1}), el corrimiento de esta banda se ha asociado con el dopaje de nitrógeno y es interesante notar que, de acuerdo al análisis de XPS (sección 3.1.28) las fibras de AC son las que presentan el menor dopaje de nitrógeno. La banda D es activada debido a la presencia de heteroátomos sustitucionales en el plano, vacancias, fronteras de grano, grupos funcionales (éteres, ésteres, carboxílicos-carbonilos, grupos hidroxilos) anclados a las fibras de carbono.

La banda D'' está centrada en $\sim 1498 \text{ cm}^{-1}$ y está asociada a defectos en el apilamiento de las capas gráficas. Puede activarse debido a relajaciones en la simetría local originadas por distorsiones de la red. La banda G está centrada $\sim 1582.7 \text{ cm}^{-1}$ y presenta un corrimiento hacia la izquierda respecto al grafito (1597 cm^{-1}). Esta banda está asociada a carbono con hibridación sp^2 . También puede ser atribuida a vibraciones C-H en carbonos hidrogenados [83], así como a funcionalidades oxigenadas [84]. Se encontró que la relación I_D/I_G es de 0.8.

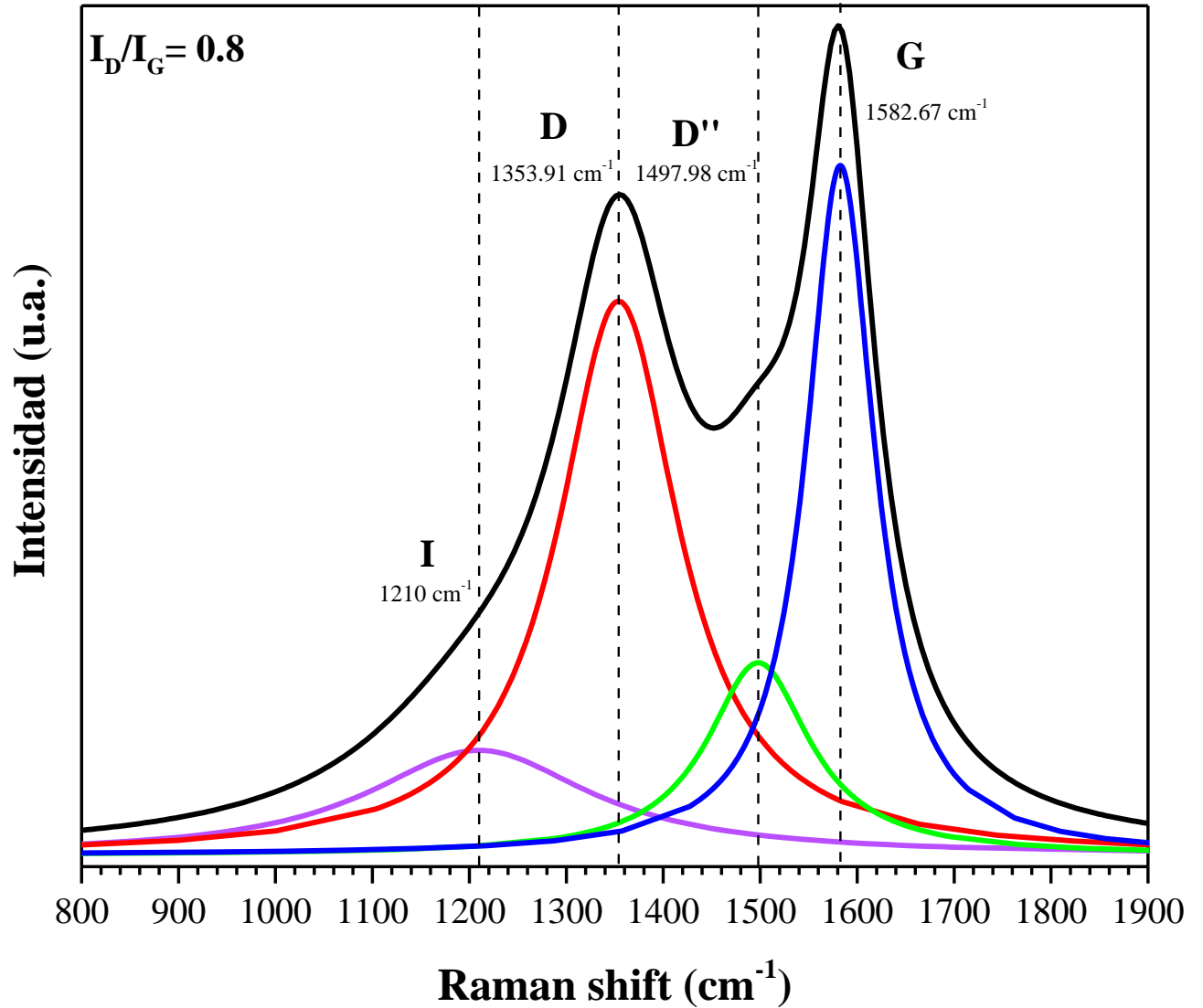


Figura 3.45 Deconvolución de espectro Raman de primer orden para la esponja AC utilizando una fuente excitación de 633 nm. Con líneas punteadas y verticales se indican las bandas I (morada), D (roja), D'' (verde), y G (azul) así como sus respectivos centros de gravedad.

Tabla 3-28. Resultados de la deconvolución del espectro Raman de primer orden de N-CNS de AC deconvolucionado en cuatro bandas. La banda I es atribuida a atribuido a una fase rica en carbón sp^3 de carbono amorfo desordenado [82], la banda D es una característica Raman de defectos inducidos y se origina del carbón desordenado con hibridación sp^2 [73]. La banda D'' es atribuida a defectos intersticiales [86]. Por último, la banda G es atribuida a carbono grafitico cristalino.

Banda	Centro de gravedad (cm⁻¹)	Intensidad	FWHM	Área integrada (%)
I	1210.00	13.14	280.91	13.65
D	1353.91	69.47	150.95	42.59
D''	1497.98	24.12	129.32	12.76
G	1582.67	86.50	85.73	31.00

3.1.28 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Del espectro de inspección XPS (**Figura 3.46 (a)**) se determinó que el porcentaje de composición elemental se encuentra distribuido de la siguiente manera: C 1s con 97.35 %At, N 1s con 0.34 %At y por último O 1s con 2.31 %At.

El espectro XPS de C 1s (**Figura 3.46 (b)**) se deconvolucionó en cuatro picos de los cuales, el pico más intenso corresponde a enlaces C=C sp^2 característico del grafito. A la derecha de este pico se eleva un hombro en 283.68 eV que podría corresponder a enlaces C-Fe. En 285.4 eV se aprecia el segundo pico más intenso que corresponde a enlaces C-C sp^3 de cadenas alifáticas, C α o C-NH₂. Por último, el hombro en 286.48 eV está asociado a enlaces de C-O y C-N [46,74]. En la **Tabla 3-29** se presentan los resultados de la deconvolución.

El espectro XPS de N 1s (**Figura 3.46 (c)**) se deconvolucionó en cinco picos. En 398.13 eV se aprecia un claramente un hombro que podría corresponder a N-piridínico. Se cree que el triple enlace C-N podría ser la fuente de este tipo de dopaje [114]. El pico en 399.58 eV se ha asociado a grupos funcionales como aminas, amidas y nitrilos que podrían resultar de la fragmentación de radicales llevada a cabo en el proceso de pirólisis podrían indicar que la disociación incompleta del

precursor o un proceso de funcionalización debido al paso de material crudo proveniente del nebulizador momentos después de que el horno es apagado y el flujo de Ar continúa. El pico más intenso se localiza en 400.67 eV y está asociado a N-pirrólico, *Bulusheva et al.*, proponen que la formación de nitrógeno pirrólico en el crecimiento de nanotubos de acetonitrilo, el cual no contiene enlaces N-H, evidencia la completa descomposición del precursor en la superficie de la partícula catalítica. El segundo pico más intenso se localiza en 401.72 eV y está relacionado con N-cuaternario. Por último, en 402.63 eV se observa claramente una señal que podría estar asociada a nitrógeno oxidado NO_x . Los resultados de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de N 1s pueden ser consultados en la **Tabla 3-30**.

El espectro XPS de O 1s (**Figura 3.46 (d)**) se deconvolucionó en cinco picos. El pico en 530.69 eV está asociado a $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$. En 531.64 eV se localiza el pico asociado a enlaces C=O. El pico más prominente se localiza en 532.42 eV y podría estar asociado a grupos hidroxilos, éteres y C=O en ésteres, amidas, nitrilos y anhídridos. El segundo pico más prominente se localiza en 533.31 eV y está asociado a enlaces C-O en ésteres y anhídridos. Por último, el pico en 534.20 eV está relacionado a COOH.

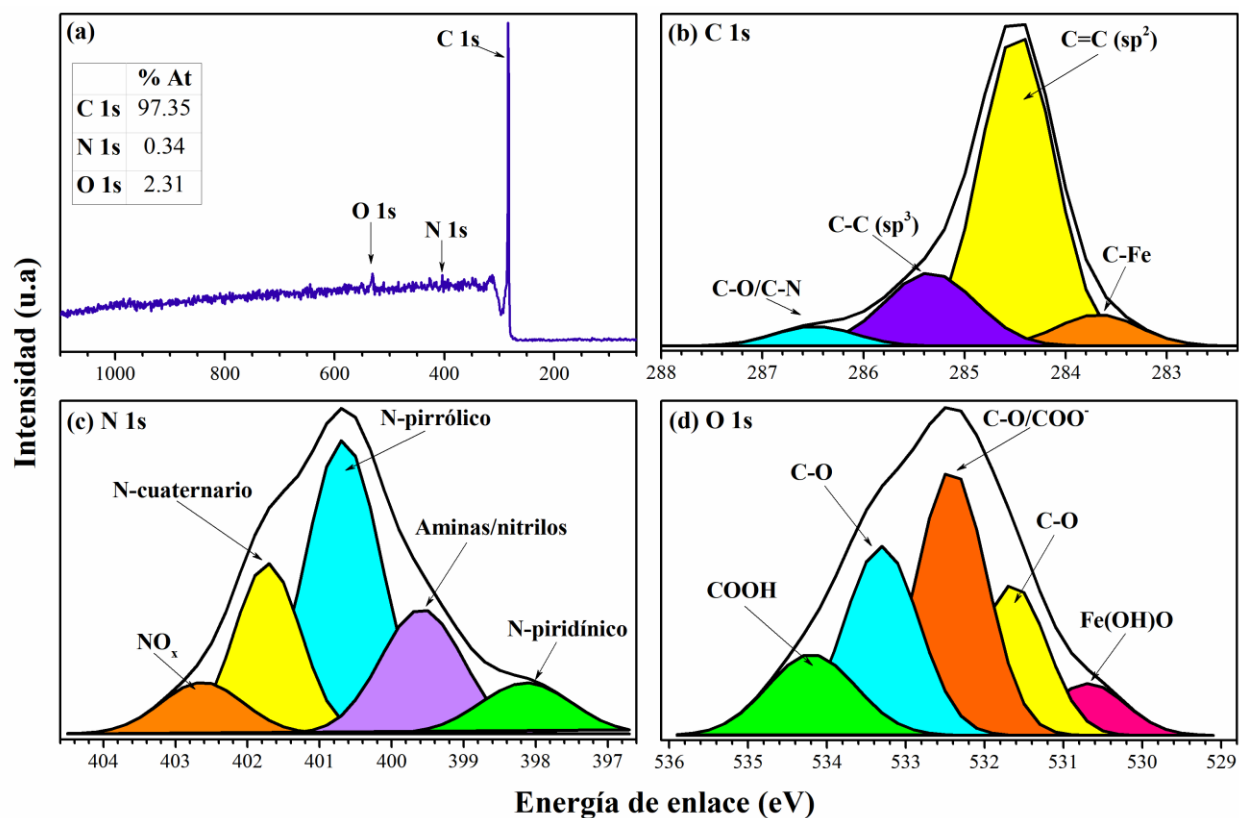


Figura 3.46 (a) Espectro de inspección de esponjas AC ilustrando la posición de C 1s, N 1s, y O 1s. En la parte superior izquierda se incluye la tabla correspondiente a las concentraciones elementales obtenidas. (b) Deconvolución de espectro de alta resolución de C 1s (centrado alrededor de 284.5 eV), (c) deconvolución de espectro de alta resolución de N 1s, (d) deconvolución de espectro de alta resolución de O 1s.

Tabla 3-29. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de C 1s para N-CNS de AC. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
C-Fe	283.68	0.95	7.50
C=C (sp ²)	284.48	0.87	68.40
C-C (sp ³)	285.34	1.06	19.40
C-O/C-N	286.48	0.94	4.60

Tabla 3-30. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de N 1s para N-CNS de AC. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Energía de enlace	FWHM	Área integrada (%)
N-piridínico	398.13	1.50	8.90
Aminas/amidas/nitrilos	399.58	1.34	19.50
N-pirrólico	400.67	1.23	42.00
N-cuaternario	401.72	1.07	21.40
N oxidado	402.63	1.34	8.10

Tabla 3-31. Datos de la deconvolución del espectro XPS de alta resolución en la región de O 1s para N-CNS de AC. Se muestra el tipo de enlace, energía de enlace de la especie química, la anchura a media altura (FWHM) y el área integrada de la respectiva señal.

Enlace	Centro de gravedad	FWHM	Área integrada (%)
Fe(OH)O	530.69	1.12	7.20
C=O	531.64	1.02	19.10
	532.42	1.05	34.40
C-O	533.31	1.11	26.00
COOH	534.20	1.32	13.20

3.1.29 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Se utilizó FTIR como una técnica adicional para la caracterización de los grupos funcionales en la superficie de las fibras UR-BZ reforzando los resultados obtenidos mediante XPS (sección 3.1.12). Estos espectros son similares a otros reportados para derivados de carbono de una gran variedad de fuentes [95–98]. En la *Figura 3.18* la banda comprendida entre 1470 y 1380 cm^{-1} consiste en una serie de interferencias de transmisión atribuibles a las vibraciones de deformación de los grupos hidroxilos (OH) en la superficie y vibraciones en el plano de C-H en varias estructuras C=C-H [99][87].

La principal contribución corresponde a la señal de C=C sp^2 (1500-1550 cm^{-1}) relacionada a materiales grafiticos. La banda comprendida entre los 1700 y 1800 cm^{-1} puede ser atribuida a vibraciones de estiramiento de los enlaces de radicales C=O en carboxílicos, ésteres, lactonas o grupos anhídridos [87]. En la región comprendida entre los 2200 y 2300 cm^{-1} se observa una intensa señal que podría ser atribuida a triples enlaces C \equiv N producto de las fracciones de las moléculas de acetonitrilo [114]. También se identifican las bandas características de moléculas alifáticas CH₂ y CH₃ comprendidas entre 2980 y 2850 cm^{-1} con su conjugado en 1336 cm^{-1} [94][74]. El grupo amino tiene múltiples bandas IR y Raman entre 3500 y 3100 cm^{-1} involucrando además las vibraciones NH₂ y su doblete entre 1650 1620 cm^{-1} de la deformación del NH₂ [100].

La región comprendida entre 3900 y 2500 cm^{-1} está asociada a vibraciones C-H, grupos O-H, así como a N-H. La región comprendida entre 2950 y 2850 cm^{-1} es consistente con vibraciones de C-H de hidrógeno quimisorbido de varios tipos presentes.

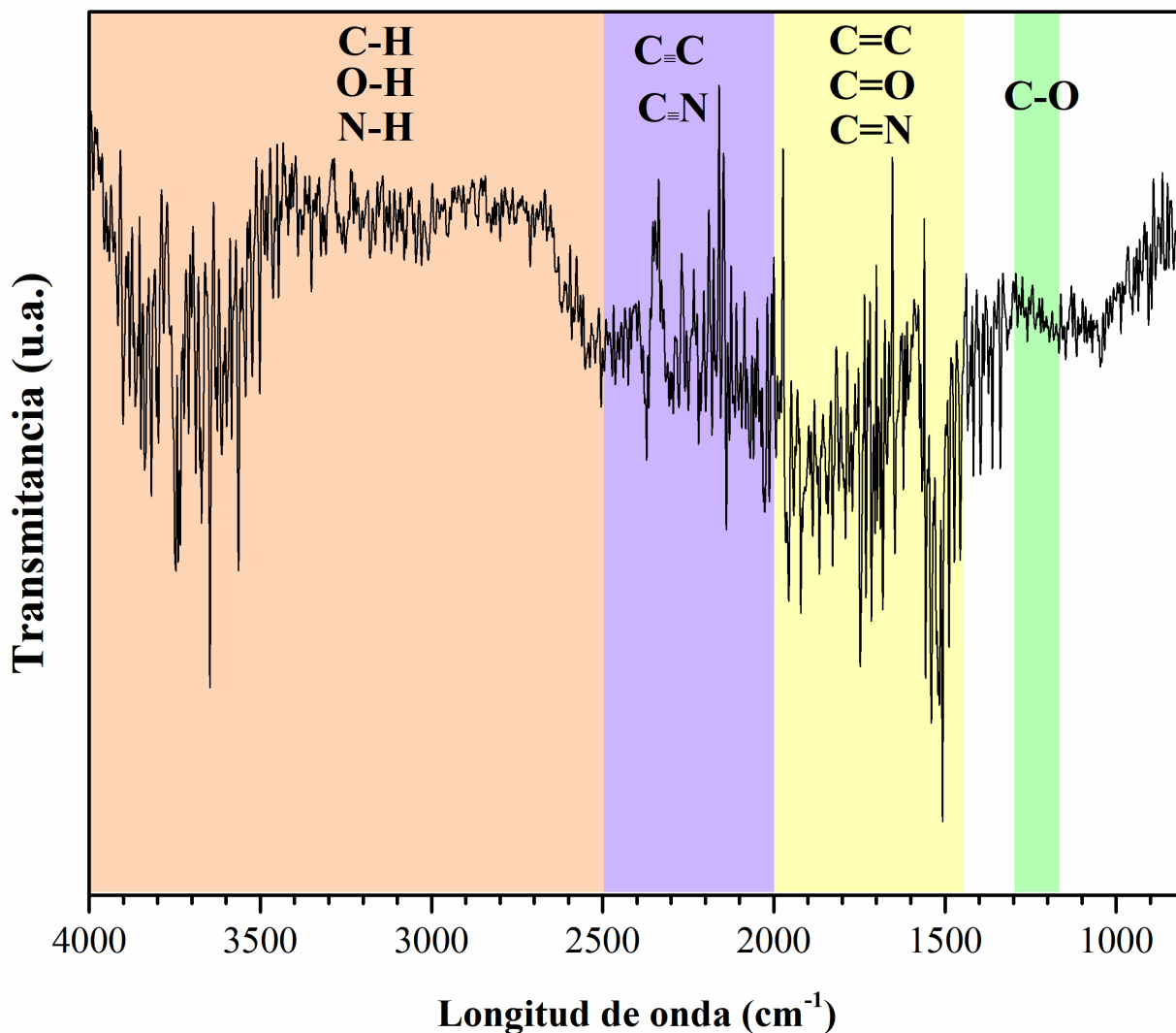


Figura 3.47 Espectro FTIR de esponja de AC. De derecha a izquierda, en color verde se indica la región de vibraciones que corresponden a enlaces C-O. En color amarillo, se indica la región de vibraciones que corresponden a enlaces C=C, C=O, C=N y por último la región en color rosa corresponde a vibraciones características de enlaces C-H, O-H, N-H.

3.1.30 Microscopía electrónica de transmisión

De TEM Y HRTEM se obtuvo información acerca de la composición estructural de N-CNS de AC. En la **Figura 3.48 (a)** se observa una N-CNS de AC formada de MWCNs robustos. En la **Figura 3.48 (b)** se aprecian estructuras compuestas de dos tubos coaxiales (flecha azul) grafíticos con diferente grado de cristalinidad. El tubo interno está conformado por múltiples capas grafíticas más cristalinas que el externo, con una distancia interplanar entre ellas de 0.35 nm. El recubrimiento

externo de carácter más fibroso esta compuesto de capas grafiticas menos cristalinas con una distancia interplanar de 0.36 nm. Esta característica toma relevancia al compararlo con los resultados obtenidos por TGA (sección 3.1.25), donde se observaban dos caídas de peso importantes que podrían ser asociadas a estas dos estructuras observadas por TEM y que no eran obvias en SEM.

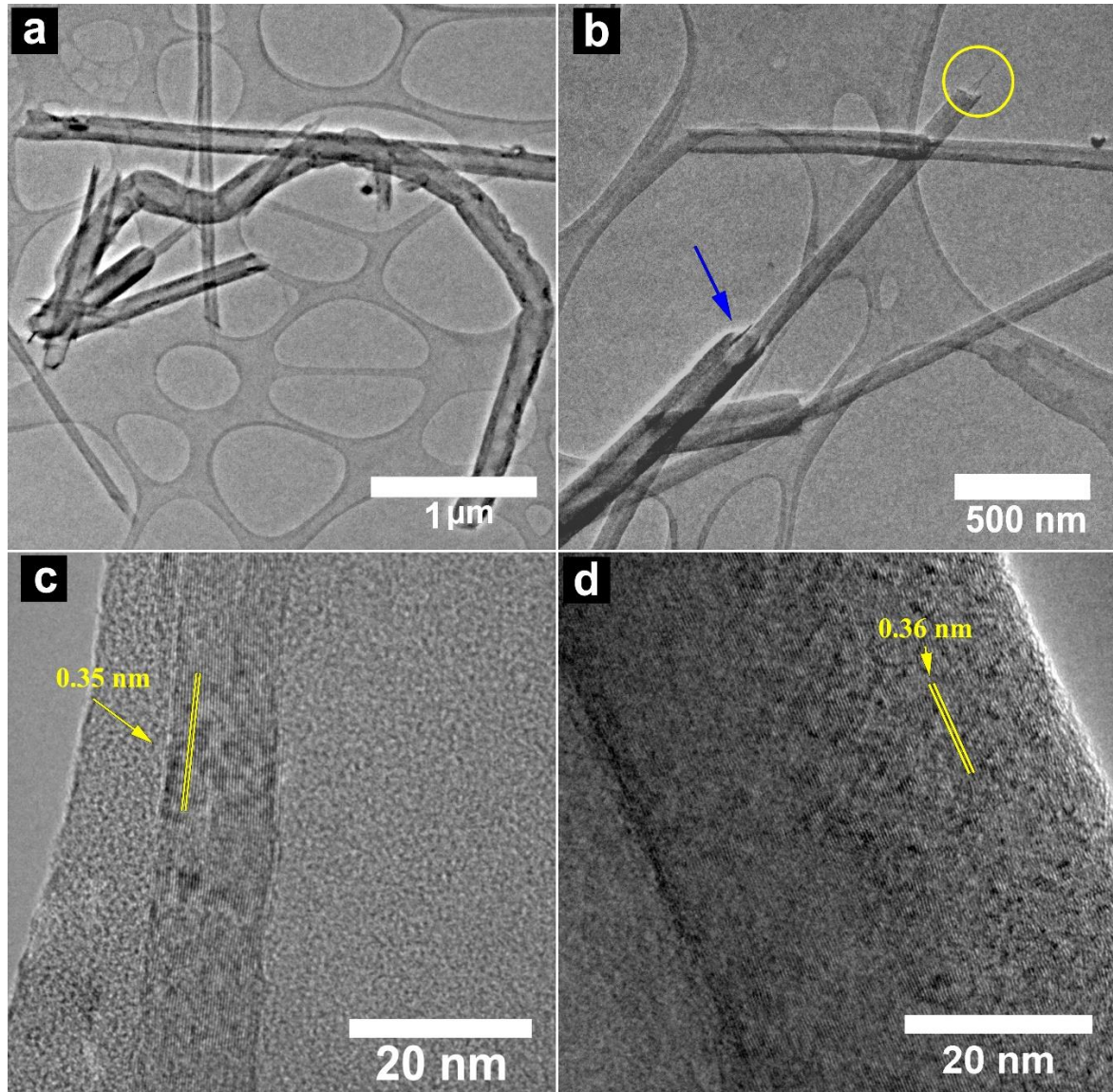


Figura 3.48. Imágenes TEM Y HRTEM de N-CNFs sintetizadas usando acetonitrilo (AC) como precursor de C y N. (B) Con flecha azul se indica una estructura compuesta de dos tubos coaxiales. (c) y 37 capas y (d) 140 capas.

Pruebas de absorción de solventes

Las fibras sintetizadas fueron sometidas a pruebas de absorción de gasolina, metanol, diesel, aceite de motor, aceite vegetal, etilen glicol, y diclorobenceno para medir su capacidad de absorción. En general, se encontró que la esponja con mayor capacidad de absorción corresponde a la esponja sintetizada a partir de bencilamina. La que presentó una menor capacidad de absorción corresponde a la N-CNTs-sponja de PY-BZ.

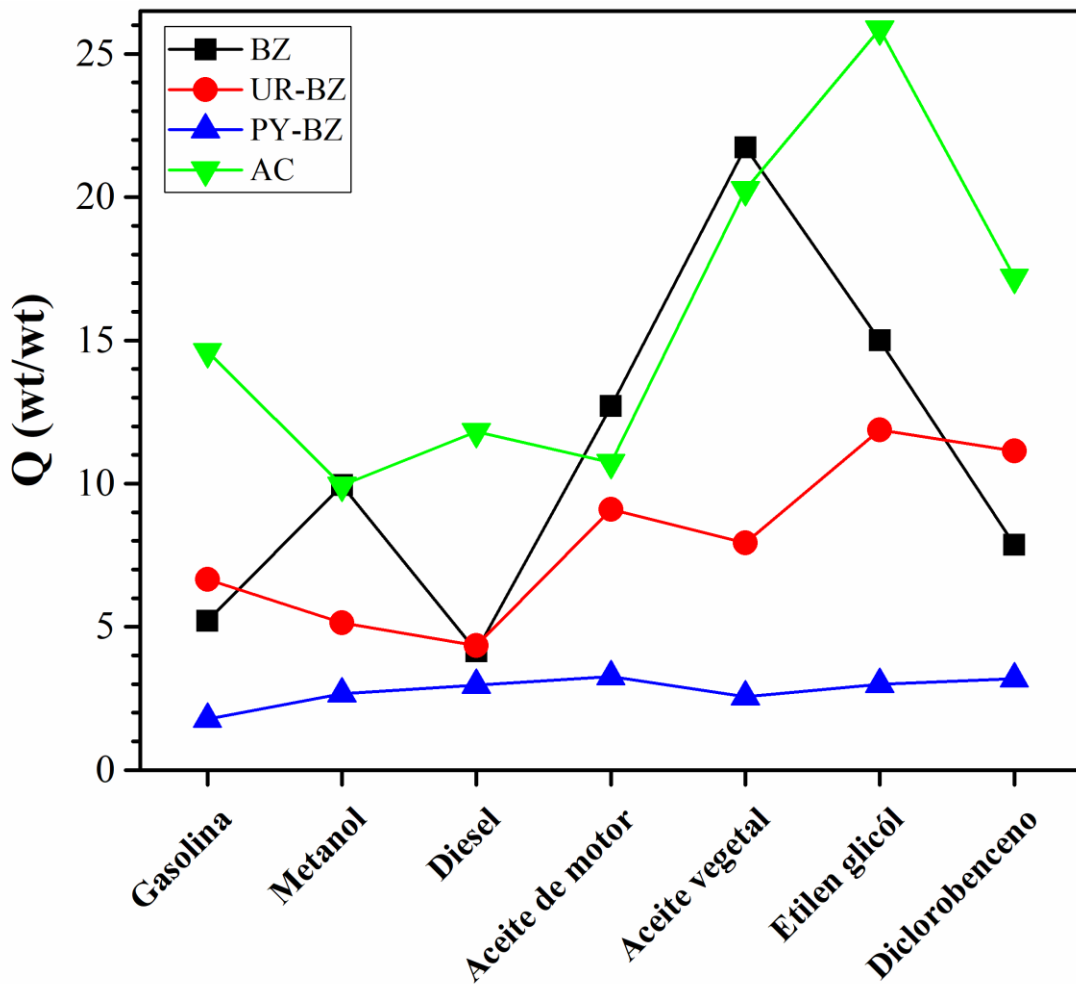


Figura 3.49. Capacidad de absorción de diferentes solventes en fibras de carbono. Los solventes fueron ordenados de acuerdo con el valor de su densidad. De izquierda a derecha, gasolina (0.68 g/cm^3), metanol (0.792 g/cm^3), diesel (0.832 g/cm^3), aceite de motor (0.88 g/cm^3), aceite vegetal (0.925 g/cm^3), etilenglicol (1.11 g/cm^3), y diclorobenceno (1.3 g/cm^3).

4 Conclusiones

- La mayor concentración de nitrógeno en la superficie de nanoestructuras de carbono evaluada mediante XPS, fue para las fibras sintetizadas durante 1:30 horas a partir de una mezcla de piridina y bencilamina (PY-BZ-1:30h). Se calculó que la concentración atómica de nitrógeno es de ~3.16 %At.
- Se encontró que el porcentaje de contenido de nitrógeno en la superficie de las nanoestructuras de bencilamina-piridina disminuye linealmente a medida que aumenta el tiempo de síntesis, lo cual puede ser consecuencia de un enmascaramiento de los sitios activos del hierro debido al crecimiento de las estructuras de carbono lo cual apaciguó el crecimiento de nanoestructuras. También se encontró que esta mezcla interacciona químicamente con el tubo de cuarzo disociando el oxígeno del SiO₂ debido a las trazas de Si 2p observadas en el espectro de inspección XPS, y además que en todos los ensayos utilizando la mezcla de precursores de PY-BZ se encontró mediante XPS un porcentaje atómico de oxígeno de 3.28, 1.93 y 2.26 % para las síntesis PY-BZ-1:30h, PY-BZ-3h y PY-BZ-4h respectivamente. Este hecho es de interés ya que la solución precursora no contiene moléculas oxigenadas que pudieran contribuir a la presencia de oxígeno y además estas concentraciones de oxígeno son las más altas encontradas a lo largo de las nanoestructuras dopadas con nitrógeno sintetizadas en esta tesis, inclusive para aquellas que sí contienen etanol en la solución precursora (BZ, UR-BZ y AC).
- Se demostró que la relación de nitrógeno en las nanoestructuras de carbono varió considerablemente en función de las características del precursor. A pesar de que los productos del fraccionamiento de los precursores nitrogenados mediante CVD aún no son bien conocidos y aún se mantiene abierta la discusión de cómo el tipo de enlace C-N influye en la incorporación de nitrógeno en las nanoestructuras.
- Se encontró que el uso de bencilamina (C₆H₅XH₂NH₂) favorece en mayor medida el dopaje tipo pirrólico, lo cual, de acuerdo con *Bulusheva et al.*, es debido a la disociación incompleta del precursor.

- De las pruebas de absorción de solventes se determinó que en general las nanoestructuras de carbono no presentan capacidades de absorción sobresalientes como las reportadas previamente, y en general las N-CNS de AC son las que presentan una mejor capacidad de absorción de todos los solventes y además, son las que presentan un menor dopaje de nitrógeno. En cambio, las N-CNS de PY-BZ que presentan un mayor porcentaje de dopaje de N en la superficie, son las que presentaron la peor capacidad de absorción de solventes de todas las muestras probadas.

-

5 Referencias

- [1] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, Carbon nanotube sponges, *Adv. Mater.* 22 (2010) 617–621. doi:10.1002/adma.200902986.
- [2] X. Gui, H. Li, K. Wang, J. Wei, Y. Jia, Z. Li, L. Fan, A. Cao, H. Zhu, D. Wu, Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption, *Acta Mater.* 59 (2011) 4798–4804. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.022.
- [3] H. Li, X. Gui, L. Zhang, S. Wang, C. Ji, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, A. Cao, Carbon nanotube sponge filters for trapping nanoparticles and dye molecules from water, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7966–7968. doi:10.1039/c0cc03290e.
- [4] X. Dong, J. Chen, Y. Ma, J. Wang, M.B. Chan-Park, X. Liu, L. Wang, W. Huang, P. Chen, Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water, *Chem. Commun.* 48 (2012) 10660–10662. doi:10.1039/c2cc35844a.
- [5] K. Zhu, Y.Y. Shang, P.Z. Sun, Z. Li, X.M. Li, J.Q. Wei, K.L. Wang, D.H. Wu, A.Y. Cao, H.W. Zhu, Oil spill cleanup from sea water by carbon nanotube sponges, *Front. Mater. Sci.* 7 (2013) 170–176. doi:10.1007/s11706-013-0200-1.
- [6] P. Li, C. Kong, Y. Shang, E. Shi, Y. Yu, W. Qian, F. Wei, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, A. Cao, D. Wu, Highly deformation-tolerant carbon nanotube sponges as supercapacitor electrodes, *Nanoscale.* 5 (2013) 8472–8479. doi:10.1039/c3nr01932b.
- [7] C. Shan, W. Zhao, X.L. Lu, D.J. O’Brien, Y. Li, Z. Cao, A.L. Elias, R. Cruz-Silva, M. Terrones, B. Wei, J. Suhr, Three-dimensional nitrogen-doped multiwall carbon nanotube sponges with tunable properties, *Nano Lett.* 13 (2013) 5514–5520. doi:10.1021/nl403109g.
- [8] Y. Shen, D. Sun, L. Yu, W. Zhang, Y. Shang, H. Tang, J. Wu, A. Cao, Y. Huang, A high-capacity lithium-air battery with Pd modified carbon nanotube sponge cathode working in regular air, *Carbon N. Y.* 62 (2013) 288–295. doi:10.1016/j.carbon.2013.05.066.
- [9] L. Camilli, C. Pisani, E. Gautron, M. Scarselli, P. Castrucci, F. D’Orazio, M. Passacantando, D. Moscone, M. De Crescenzi, A three-dimensional carbon nanotube network for water treatment, *Nanotechnology.* 25 (2014). doi:10.1088/0957-4484/25/6/065701.
- [10] W. Zhao, Y. Li, S. Wang, X. He, Y. Shang, Q. Peng, C. Wang, S. Du, X. Gui, Y. Yang, Q.

- Yuan, E. Shi, S. Wu, W. Xu, A. Cao, Elastic improvement of carbon nanotube sponges by depositing amorphous carbon coating, *Carbon* N. Y. 76 (2014) 19–26. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.032.
- [11] Q. Peng, Y. Li, X. He, X. Gui, Y. Shang, C. Wang, C. Wang, W. Zhao, S. Du, E. Shi, P. Li, D. Wu, A. Cao, Graphene nanoribbon aerogels unzipped from carbon nanotube sponges, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3241–3247. doi:10.1002/adma.201305274.
- [12] S. Maldonado, K.J. Stevenson, Direct Preparation of Carbon Nanofiber Electrodes via Pyrolysis of Iron (II) Phthalocyanine : Electrocatalytic Aspects for Oxygen Reduction, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11375–11383. doi:10.1021/jp0496553.
- [13] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 89–99. doi:10.1016/j.apcatb.2007.09.047.
- [14] B.G. Sumpter, J. Huang, V. Meunier, J.M. Romo-herrera, E. Cruz-silva, H. Terrones, M. Terrones, A Theoretical and Experimental Study On Manipulating the Structure and Properties of Carbon Nanotubes Using Substitutional Dopants, 109 (2008) 97–118. doi:10.1002/qua.
- [15] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, 92 (2007) 1421–1432. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023.
- [16] J. Xu, L. Luo, G. Xiao, Z. Zhang, H. Lin, X. Wang, J. Long, Layered C 3 N 3 S 3 Polymer/Graphene Hybrids as Metal-Free Catalysts for Selective Photocatalytic Oxidation of Benzylic Alcohols under Visible Light, *ACS Catal.* 4 (2014) 3302–3306. doi:dx.doi.org/10.1021/cs5006597.
- [17] S.O. Kelley, J.K. Barton, Electron Transfer Between Bases in Double Helical DNA, *Science* (80-.). 283 (1999). doi:10.1126/science.283.5400.375.
- [18] W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger, J. V Barth, Porphyrins at interfaces, *Nat. Chem.* 7 (2015) 105–120. doi:https://doi.org/10.1038/nchem.2159.
- [19] A. Morelos-Gomez, F. Tristan-López, R. Cruz-Silva, S.M. Vega Díaz, T. Mauricio, Modified Carbon Nanotubes, in: R. Vajtai (Ed.), *Springer Handb. Nanomater.*, Springer Berlin Heidelberg, 2013: p. 1234. doi:10.1007/978-3-642-20595-8.
- [20] M.R. Pederson, J.Q. Broughton, N.O.V.E.M. Ber, Nanocapillarity in Fullerene Tubules,

- Phys. Rev. Lett. 69 (1992).
- [21] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*. 363 (1993) 603–605. doi:10.1038/363603a0.
- [22] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M.L.H. Green, The Opening and Filling of Single Walled Carbon Nanotube, *Chem. Commun.* 1 (1998) 347–348. doi:10.1039/a707632k.
- [23] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, Encapsulated C60 in carbon nanotubes, *Nature*. 396 (1998) 323–324. doi:10.1038/24521.
- [24] a. Govindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath, C.N.R. Rao, Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles, *Chem. Mater.* 12 (2000) 202–205. doi:10.1021/cm990546o.
- [25] T. Mühl, D. Elefant, A. Graff, R. Kozhuharova, A. Leonhardt, I. Mönch, M. Ritschel, P. Simon, S. Groudeva-Zotova, C.M. Schneider, Magnetic properties of aligned Fe-filled carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7894–7896. doi:10.1063/1.1557824.
- [26] N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales, Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3363–3365. doi:10.1063/1.125352.
- [27] B.K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, Nickel nanowires of 4 nm diameter in the cavity of carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 1 (1999) 1317–1318. doi:10.1039/a904157e.
- [28] Y.K. Chen, A. Chu, J. Cook, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S.C. Tsang, J.F.C. Turner, Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 545–549. doi:10.1039/A605652K.
- [29] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling, *Nature*. 362 (1993) 522–525. doi:10.1038/362522a0.
- [30] R.R. Meyer, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, A.I. Kirkland, M.C. Novotny, S.R. Bailey, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes, *Science* (80-.). 289 (2000) 1324–1326. doi:10.1126/science.289.5483.1324.
- [31] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, Evidence for charge transfer

- in doped carbon nanotube bundles from raman scattering, *Nature*. 388 (1997) 257–259. doi:10.1038/40827.
- [32] M. V. Veloso, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, S.B. Fagan, R. Mota, Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 71–74. doi:10.1016/j.cplett.2006.08.082.
- [33] J. Bill, R. Riedel, Boron carbide nitride derived from amine-boranes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 271*. 271 (1992) 839–844. doi:https://doi.org/10.1557/PROC-271-839.
- [34] M. Glerup, S. J., D. Samaille, O. Stéphan, Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 193–197. doi:10.1016/j.cplett.2004.02.005.
- [35] R. Droppa, P. Hammer, a C.M. Carvalho, M.C. Santos, F. Alvarez, R.D. Jr, P. Hammer, F. Alvarez, Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes, *J. Non. Cryst. Solids*. 299–302 (2002) 874–879. doi:10.1016/S0022-3093(01)01114-0.
- [36] S. Glenis, S. Cooke, X. Chen, M.M. Labes, Photophysical Properties of Fullerenes Prepared in an Atmosphere of Pyrrole, *Chem. Mate* (1994) 1850–1853. doi:10.1021/cm00046a046.
- [37] K.N. Wood, R. O’Hayre, S. Pylypenko, Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1212–1249. doi:10.1039/c3ee44078h.
- [38] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, *Nano Lett.* 9 (2009) 1752–1758. doi:10.1021/nl803279t.
- [39] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition, *Carbon N. Y.* 35 (1997) 195–201. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00142-X.
- [40] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, M. Terrones, H. Terrones, Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999). doi:10.1063/1.125498.
- [41] M. Glerup, M. Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseau, P. Bernier, P.E. Bataillon, B. B-, Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 0 (2003) 2542–2543. doi:10.1039/B303793B.

- [42] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, F. Xu, Structure and nitrogen incorporation of carbon nanotubes synthesized by catalytic pyrolysis of dimethylformamide, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 2625–2633. doi:10.1016/j.carbon.2004.05.047.
- [43] S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 1429–1437. doi:10.1016/j.carbon.2005.11.027.
- [44] R.A. Sidik, A.B. Anderson, N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1787–1793. doi:10.1021/jp055150g.
- [45] L. Jiang, L. Gao, Modified carbon nanotubes: an effective way to selective attachment of gold nanoparticles, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 2923–2929. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00339-7.
- [46] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, The role of surface chemistry in catalysis with carbons, *Catal. Today.* 150 (2010) 2–7. doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010.
- [47] J.L. Figueiredo, Functionalization of porous carbons for catalytic applications, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 9351–9364. doi:10.1039/c3ta10876g.
- [48] R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D.S. Su, Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes, *Chem. Commun.* (2008) 4891. doi:10.1039/b812769g.
- [49] J.M. Romo-Herrera, D.A. Cullen, E. Cruz-Silva, D. Ramirez, B.G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, D.J. Smith, M. Terrones, The role of sulfur in the synthesis of novel carbon morphologies: From covalent Y-junctions to sea-urchin-like structures, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1193–1199. doi:10.1002/adfm.200800931.
- [50] J.M. Romo-Herrera, B.G. Sumpter, D.A. Cullen, H. Terrones, E. Cruz-Silva, D.J. Smith, V. Meunier, M. Terrones, An atomistic branching mechanism for carbon nanotubes: Sulfur as the triggering agent, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 2948–2953. doi:10.1002/anie.200705053.
- [51] P.L. Walker, Carbon: An old but new material revisited, *Carbon N. Y.* 28 (1990) 261–279. doi:10.1016/0008-6223(90)90001-F.
- [52] D.W. McKee, The Catalyzed Gasification Reactions of Carbon, *Chemistry and physics of*

carbon, 1981.

- [53] X. Lu, K.D. Ausman, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Scanning electron microscopy study of carbon nanotubes heated at high temperatures in air, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 186–189. doi:10.1063/1.370715.
- [54] N. Yao, V. Lordi, S.X.C. Ma, Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes, *J. Mater. Res.* 13 (199AD) 2043–2047.
- [55] L.S.K. Pang, J.D. Saxby, S.P. Chatfield, Thermogravimetric Analysis of Carbon Nanotubes and Nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6941–6942. doi:10.1113/jphysiol.2011.220392.
- [56] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 337–358. doi:10.1016/S0926-860X(03)00549-0.
- [57] J.D. Saxby, S.P. Chatfield, A.J. Palmisano, A.M. Vassallo, M.A. Wilson, L.S.K. Pang, Thermogravimetric analysis of buckminsterfullerene and related materials in air, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 17–18. doi:10.1021/j100180a007.
- [58] A. Misra, P.K. Tyagi, M.K. Singh, D.S. Misra, FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 385–388. doi:10.1016/j.diamond.2005.08.013.
- [59] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edition, 3rd., Pearson Education Limited, Essex, 2001. doi:citeulike-article-id:3998040.
- [60] B.D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte, Estimating nanoparticle size from diffraction measurements, *Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 1335–1341. doi:10.1107/S0021889800010888.
- [61] H.G. Jiang, M. Rühle, E.J. Lavernia, On the applicability of the x-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 549–559. doi:10.1557/JMR.1999.0079.
- [62] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, N. Rameshbabu, X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by WilliamsonHall analysis, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 4256–4261. doi:10.1016/j.physb.2010.07.020.
- [63] D.K. Singh, P.K. Iyer, P.K. Giri, Diamond & Related Materials Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 1281–1288. doi:10.1016/j.diamond.2010.06.003.

- [64] A. Milev, N. Tran, G.S.K. Kannangara, M. Wilson, Micro-structural Evolution in Processed Graphite, (2006) 167–170.
- [65] B. Manoj, A.G. Kunjomana, Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique, 7 (2012) 3127–3134.
- [66] J.S. Avenue, S. Africa, X - r a y s t r u c t u r e of s o m e S o u t h A f r i c a n c o a l s b e f o r e and a f t e r h e a t t r e a t m e n t at 500 and, 62 (2001) 1315–1320.
- [67] F.R. Ludwig, J.S. Avenue, X-ray structural parameter for coal, 61 (2001) 695–699.
- [68] C.E. Burgess-clifford, D.L. Narayanan, D.T. Van Essendelft, P. Jain, A. Sakti, A.D. Lueking, The effect of calcination on reactive milling of anthracite as potential precursor for graphite production, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 1515–1523. doi:10.1016/j.fuproc.2009.07.017.
- [69] L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris, Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals, 39 (2001) 1821–1833.
- [70] C.P. Marshall, M.A. Wilson, Ball milling and annealing graphite in the presence of cobalt, 42 (2004) 2179–2186. doi:10.1016/j.carbon.2004.04.028.
- [71] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Y. Sato, XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment, Fuel. 83 (2004) 2427–2433. doi:10.1016/j.fuel.2004.06.019.
- [72] D. Van Niekerk, R.J. Pugmire, M.S. Solum, P.C. Painter, J.P. Mathews, Structural characterization of vitrinite-rich and inertinite-rich Permian-aged South African bituminous coals, Int. J. Coal Geol. 76 (2008) 290–300. doi:10.1016/j.coal.2008.08.014.
- [73] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, Carbon N. Y. 35 (1997) 1799–1810. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1.
- [74] E. Muñoz-Sandoval, A.J. Cortes-López, B. Flores-Gómez, J.L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, F. López-Urías, Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor, Carbon N. Y. 115 (2017) 409–421. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.010.
- [75] A. Cuesta, P. Dhamelin-court, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, Carbon N. Y. 32 (1994) 1523–1532.

doi:10.1016/0008-6223(94)90148-1.

- [76] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–1291. doi:10.1039/b613962k.
- [77] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy, *J. Compos. Mater.* 4 (1970) 492–499. doi:10.1177/002199837000400405.
- [78] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.
- [79] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A.L. Elias, H. Son, E.B. Barros, S.G. Chou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 345–352. doi:10.1016/j.cplett.2006.04.074.
- [80] S. Maldonado, K.J. Stevenson, Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4707–4716. doi:DOI: 10.1021/jp044442z.
- [81] S. Kundu, T.C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J.H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14302–14310.
- [82] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene, 032183 (2016). doi:10.1063/1.4756995.
- [83] R. Shroder, R. Nemanich, Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 3738–3745. doi:10.1103/PhysRevB.41.3738.
- [84] M. Nakamizo, H. Honda, Raman Spectra of Ground Natural G ~ Phite, *Structure.* 16 (1978) 281–283.
- [85] A.C. Ferrari, J. Robertson, Origin of the 1150 – cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001) 2–5. doi:10.1103/PhysRevB.63.121405.

- [86] C. Benny-Bassez, J.N. Rouzaud, Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectrometry, *Scan. Electron Microsc.* 119 (1985).
- [87] A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk, Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 3057–3069. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.043.
- [88] L.G. Bulusheva, A. V. Okotrub, Y. V. Fedoseeva, A.G. Kurenya, I.P. Asanov, O.Y. Vilkov, A.A. Koós, N. Grobert, Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 23741–23747. doi:10.1039/c5cp01981h.
- [89] S. Song, D.M. Golden, R.K. Hanson, C.T. Bowman, A Shock Tube Study of Benzylamine Decomposition : Overall Rate Coefficient and Heat of Formation of the Benzyl Radical, (2002) 6094–6098. doi:10.1021/jp020085l.
- [90] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1021–1027. doi:10.1016/0008-6223(95)00030-H.
- [91] T. Susi, G. Lanzani, A.G. Nasibulin, P. Ayala, T. Jiang, T. Bligaard, K. Laasonen, E.I. Kauppinen, Mechanism of the initial stages of nitrogen-doped single-walled carbon nanotube growth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 11303–11307. doi:10.1039/c1cp20454h.
- [92] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wagber, Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *ACS Nano.* 6 (2012) 8904–8912. doi:10.1021/nn302906r.
- [93] W. Wang, K.M. Thomas, The release of nitrogen oxides from chars derived from high-pressure carbonization of carbazole and naphthol during oxidative gasification, *Fuel.* 72 (1993) 293–297. doi:https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90045-4.
- [94] P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, J. Bimer, The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods, 40 (2002) 1521–1531.
- [95] C. Moreno-castilla, F. Carrasco-marín, F.J. Maldonado-hódar, J. Rivera-utrilla, Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon

- with very low ash content, *Carbon N. Y.* 36 (1998) 145–151. doi:10.1016/S0008-6223(97)00171-1.
- [96] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A.J. López-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro, Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FT4.r, *Fuel*. 73 (1994) 387–395. doi:10.1016/0016-2361(94)90092-2.
- [97] P.E. Fanning, M.A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon N. Y.* 31 (1993) 721–730. doi:10.1016/0008-6223(93)90009-Y.
- [98] B. Stöhr, H.P. Boehm, R. Schlögl, Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate, *Carbon N. Y.* 29 (1991) 707–720. doi:10.1016/0008-6223(91)90006-5.
- [99] L. Cao, H. Chen, M. Wang, J. Sun, Photoconductivity Study of Modified Carbon Nanotube / Oxotitanium Phthalocyanine Composites, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 8971–8975. doi:DOI: 10.1021/jp020680n.
- [100] P.J. Larkin, “IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation,” 2011. doi:10.1016/b978-0-12-386984-5.10001-1.
- [101] J. Campos-delgado, M. Romo-herrera, X. Jia, D.A. Cullen, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D.J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M.S. Dresselhaus, M. Terrones, Bulk Production of a New Form of sp² Carbon : Crystalline Graphene Nanoribbons, *Nano Lett.* 8 (2008) 2773–2778. doi:10.1021/nl801316d.
- [102] J. Ortiz-Medina, M.L. García-Betancourt, X. Jia, R. Martínez-Gordillo, M.A. Pelagio-Flores, D. Swanson, A.L. Elías, H.R. Gutiérrez, E. Gracia-Espino, V. Meunier, J. Owens, B.G. Sumpter, E. Cruz-Silva, F.J. Rodríguez-Macías, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, M.S. Dresselhaus, H. Terrones, M. Terrones, Nitrogen-doped graphitic nanoribbons: Synthesis, characterization, and transport, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3755–3762. doi:10.1002/adfm.201202947.
- [103] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud’homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 36–41. doi:10.1021/nl071822y.

- [104] S.J. Xiao, M. Textor, N.D. Spencer, M. Wieland, B. Keller, H. Sigrist, Immobilization of the cell-adhesive peptide Arg-Gly-Asp-Cys (RGDC) on titanium surfaces by covalent chemical attachment, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8 (1997) 867–872. doi:10.1023/A:1018501804943.
- [105] R.K.Y. Fu, I.T.L. Cheung, Y.F. Mei, C.H. Shek, G.G. Siu, P.K. Chu, W.M. Yang, Y.X. Leng, Y.X. Huang, X.B. Tian, S.Q. Yang, Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 237 (2005) 417–421. doi:10.1016/j.nimb.2005.05.029.
- [106] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1641–1653. doi:10.1016/0008-6223(95)00154-6.
- [107] J. Liu, Q. Li, Y. Zou, Q. Qian, Y. Jin, G. Li, K. Jiang, S. Fan, The dependence of graphene Raman D-band on carrier density, *Nano Lett.* 13 (2013) 6170–6175. doi:10.1021/nl4035048.
- [108] A.G. Souza Filho, A. Jorio, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.A. Pimenta, M.S. Dresselhaus, Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 67 (2003) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.67.035427.
- [109] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 5355–5377. doi:10.1098/rsta.2010.0213.
- [110] K.N. Dalby, H.W. Nesbitt, V.P. Zakaznova-Herzog, P.L. King, Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (2007) 4297–4313. doi:10.1016/j.gca.2007.07.005.
- [111] G. Jian, Y. Zhao, Q. Wu, L. Yang, X. Wang, Z. Hu, Structural and compositional regulation of nitrogen-doped carbon nanotubes with nitrogen-containing aromatic precursors, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 7811–7817. doi:10.1021/jp311137t.
- [112] N.R. Hore, D.K. Russell, Radical pathways in the thermal decomposition of pyridine and diazines: a laser pyrolysis and semi-empirical study, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1998) 269–276. doi:10.1039/a706731c.

- [113] E. Muñoz-Sandoval, J.L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, A.J. Cortés-López, F. López-Urías, Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials, *Sci. Rep.* 8 (2018) 2983. doi:10.1038/s41598-018-20079-9.
- [114] L.G. Bulusheva, A. V. Okotrub, Y. V. Fedoseeva, A.G. Kurennya, I.P. Asanov, O.Y. Vilkov, A.A. Koós, N. Grobert, Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 23741–23747. doi:10.1039/C5CP01981H.