



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

MAESTRÍA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y
boro”**

Tesis que presenta:

Ing. Jose Agustín Olvera Martínez

Para obtener el grado de:

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la tesis:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., junio del 2019



IPICYT

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS

La tesis "Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro" presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Jose Agustín Olvera Martínez** y aprobada el día de mes de año 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. Emilio Muñoz Sandoval
Director de tesis

Dr. Florentino López Urias
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Vicente Rodríguez González
Miembro del Comité Tutorial

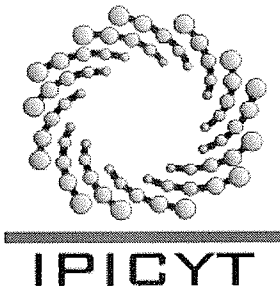


IPICYT

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Emilio Muñoz Sandoval.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (608667) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 047 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 17 días del mes de junio del año 2019, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías	Presidente	IPICYT
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Secretario	IPICYT
Dr. Armando Encinas Oropesa	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

José Agustín Olvera Martínez

sobre la Tesis intitulada:

Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 10:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 17 días del mes de junio de 2019.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



***Por nuestra vida,
que, aunque no es perfecta,
es un bello regalo divino.***

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica por la formación en mi carrera profesional. A CONACYT por la ayuda económica brindada y al departamento de posgrado por todas sus atenciones. Gracias por la ayuda y confianza en mí depositada.

Muy especialmente a mi director de tesis al Dr. Emilio Muñoz Sandoval por su acertada orientación, el apoyo y discusión crítica que me permitió un buen aprovechamiento en mi trabajo realizado y que esta tesis llegara a un buen término.

Al Dr. Florentino López Urías por su inestimable ayuda y paciencia, sus aportaciones a estas tesis han sido de mucha importancia.

A mis compañeros, especialmente a Tania Ortiz por su apoyo y los momentos de estudio que compartimos. A Juan, Alejandro y Luis por su tiempo y experiencia compartida. Y desde luego a mi amigo Pablo Viramontes.

A la M.C. Ana Iris, la M.C. Beatriz, al Dr. Héctor y a la Dra. Mariela, Técnicos de LINAN, por la ayuda brindada durante la caracterización. Al Dr. Armando Encinas y al Dr. Vicente Rodríguez por el apoyo para realizar mis estudios de maestría.

Agradezco a mi familia por su amor y apoyo constante. Especialmente a mi madre por enseñarme a salir adelante. Esta tesis va dedicada a ella.

A mis amigos que me han acompañado todos estos años, siempre motivándome y compartiendo enseñanzas. Gracias Oscar, Uriel, Jorge, Omar, Cristina, Ketzaly y Alejandra. Finalmente, a Raúl por el estímulo para superarme día a día.

CONTENIDO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS	ii
CRÉDITOS INSTITUCIONALES	iii
AGRADECIMIENTOS	vi
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMEN	xxi
ABSTRACT.....	xxii
CAPÍTULO 1: Introducción	1
Bibliografía capítulo 1.....	7
CAPÍTULO 2: Metodología experimental.....	14
2.1. Sistema de Deposición Química de Vapor.....	15
2.1.1. Nebulizador.....	16
2.1.2. Tubo de cuarzo.....	17
2.1.3. Horno.....	18
2.1.4. Tubo refrigerante y burbujeador	19
2.1.5. Tipos de sistemas de DQV	21
2.2. Preparación de solución.....	22
2.3. Síntesis de nanotubos de carbono.....	23
2.3.1. Proceso de montaje.....	24
2.4. Obtención de muestra.....	27
2.5. Proceso de filtración.....	31
2.6. Microscopia electrónica de barrido.....	34
2.6. Microscopia electrónica de transmisión	36
2.7. Análisis termogravimétrico	38

2.8. Espectroscopia Raman	40
2.9. Difracción de Rayos X.....	41
2.10 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).....	43
Bibliografía capítulo 2.....	45
CAPÍTULO 3: Resultados y Discusión	50
3.1. Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)	50
3.2. Microscopia electrónica de trasmisión	63
3.2.1 N-MWCNTS	63
3.2.2 B-MWCNTS (1%) Argón	68
3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	70
3.4. Caracterización por Espectroscopía Raman.....	76
3.5. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX).....	85
3.6. Caracterización por Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).....	98
Bibliografía Capítulo 3.....	108
CAPÍTULO 4: Conclusiones	116

LISTA DE TABLAS

Tabla: 2.1 Tabla comparativa de tubos de alúmina, mullita y cuarzo (MTI Corporation (1994-2013) <http://www.mtixtl.com>)

Tabla: 2.2 Diferentes tipos de CVD divididas por su clasificación respecto a su funcionamiento, las características físicas del vapor y los métodos que usan plasma. (Meyerson, 1992)

Tabla: 2.3 Parámetros usados en diferentes síntesis realizadas (columna 1). Se detallan porcentajes en peso (P/P) de cada precursor y el tiempo de síntesis, así como el flujo del gas inerte utilizado.

Tabla: 2.4 Denominación para cada una de las muestras de cada síntesis, A-F son los colores correspondientes y asignación usada en las gráficas. El número 3 en paréntesis corresponde a la cantidad de veces que se repitió la síntesis.

Tabla: 2.5 Especificaciones de equipo TGA 400

Tabla. 3.1 Valores del centro de la banda D, G, 2D y G+G' para los distintos segmentos de la síntesis 1. Los valores están representados en cm^{-1} .

Tabla. 3.2 Valores del centro de la banda D, G y 2D para los distintos segmentos de la síntesis 4. Los valores están representados en cm^{-1} .

Tabla. 3.3 Valores del centro de la banda D, G y 2D para los distintos segmentos de la síntesis 6. Los valores están representados en cm^{-1} .

Tabla. 3.4 Valores del centro de la banda D, G y 2D para los distintos segmentos de la síntesis 7. Los valores están representados en cm^{-1} .

Tabla. 3.5 Datos obtenidos de la deconvolución de cada uno de los segmentos de la síntesis 6, muestra información de dos picos (turbostrático y grafitico), con lo cual se pudo calcular su distancia interplanar.

Tabla. 3.6 Datos obtenidos de la deconvolución de cada uno de los segmentos de la síntesis 7, muestra información de dos picos (turbostrático y grafitico), con lo cual se pudo calcular su distancia interplanar.

Tabla 3.7. Concentración de especies químicas de C1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

Tabla 3.8. Concentración de especies químicas de O1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

Tabla 3.9. Concentración de especies químicas de N1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

Tabla 3.10. Concentración de especies químicas de B1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

Tabla 4.1 Valores globales de los datos obtenidos para la caracterización de Raman y TGA.

Tabla: 4.2 Tabla representativa de los segmentos caracterizados de las distintas síntesis mediante MEB. Los espacios en blanco corresponden a los segmentos que no fueron caracterizados.

Tabla: 4.3 Tabla representativa del segmento D, correspondiente a los centímetros 34-36 donde se muestran dos micrografías generales de las síntesis caracterizadas mediante TEM.

LISTA DE FIGURAS

Figura: 1.1 [a] lamina de grafeno y [b] nanotubos de carbono de múltiples capas.

Figura: 1.2 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de NTC vistos por primera vez por Iijima en 1991 [(Iijima, 2002)].

Figura: 1.3 NTC dopados en la zona triangular de boro, nitrógeno y carbono.

Figura: 1.4 Ilustración esquemática de una red gráfica que contiene las distintas especies del nitrógeno. [1] tipo piridinica donde cada átomo de nitrógeno está enlazado con dos de carbono. [2] sustitucional donde los átomos de nitrógeno están enlazados con tres átomos de carbono. (X. Wang et al., 2010)

Figura: 1.5 Ilustración esquemática de una red gráfica que contiene átomos de boro.

Figura: 2.1 Partes del nebulizador o sprayer: [a] representación esquemática de un nebulizador ; [b] parte superior del nebulizador que consiste en una pieza de vidrio llamada cuello de ganso; [c] vaso contenedor de vidrio pyrex donde se coloca la solución para la realización de la síntesis, éste cuenta con una entrada y salida de refrigerante mediante un sistema de vidrio tubular en espiral; [d] disco de teflón; [e] tornillos y tuercas usados para ensamblar las partes metálicas.; [f] base de acero donde se encuentra el piezoeléctrico que está cubierto de un polímero negro para su protección. Esta pieza tiene una entrada para conectar al generador de frecuencias; [g] partes metálicas que se usan para sujetar el vaso contenedor de vidrio en el centro del piezoeléctrico. Estas a su vez llevan unos empaques de goma mostrados en la parte [h].

Figura: 2.2 Esquema de tubo de cuarzo con terminación (A) receptáculo y (B) conector.

Figura: 2.3 Horno tubular Thermolyne modelo 211000 (Sigma-Aldrich, Inc. (2018) <https://www.sigmaaldrich.com>)

Figura: 2.4 Tipos de tubos refrigerantes (TP - Laboratorio Químico © (2018) <https://www.tplaboratorioquimico.com>)

Figura: 2.5 fotografías de: a) tubo refrigerante y b) burbujeador, donde las flechas azules y rojas indican las entradas y salidas de agua y gas respectivamente. La flecha verde indica que el burbujeador contiene un solvente orgánico.

Figura: 2.6 Esquema de un sistema típico de DQV Microphase Co., Ltd. Inc (2018) <http://www.microphase.jp>

Figura: 2.7 Precursores usados en la preparación de soluciones de acuerdo a sus temperaturas de reacción.

Figura: 2.8 a) cinta de teflón usada para evitar cualquier tipo de fuga. b) seguros de plásticos para mantener el tubo conectado en el sistema.

Figura: 2.9 a) 350 ml de solución dentro del vaso nebulizador, b) vaso nebulizador con nube de gas y gotas generadas una vez encendido el piezoeléctrico.

Figura: 2.10 Representación esquemática del proceso de síntesis de los nanotubos de carbono por el método de deposición química de vapor usando un nebulizador conteniendo 350 ml de solución a 850°C y un flujo constante de argón-hidrogeno de 2.5 L/min por 60 minutos.

Figura: 2.11 Esquema de segmentación del tubo de cuarzo cada 2 cm. Los segmentos de 10 cm quedan fuera del horno.

Figura: 2.12 Fotografía lateral (a) y superior (b) de la muestra obtenida del centímetro 34.

Figura: 2.13 Representación esquemática de un tubo de cuarzo donde muestra los segmentos seleccionados denotando las muestras. (muestra A- centímetro 28-30, muestra B- centímetro 30-32, muestra C- centímetro 32-34, muestra D- centímetro 34-36, muestra E- centímetro 36-38 y muestra F- centímetro 60-62).

Figura: 2.14 Demostración de interpretación de la tabla 2.4 para nombrar las muestras.

Figura: 2.15 Esquema de proceso de filtración por decantación a vacío. La bomba e vacío ayuda a que el líquido en el que están los nanotubos traspase la membrana, quedando el material depositada sobre ella.

Figura. 2.16 Membrana de nylon Sterlitech y la micrografía SEM de una parte de la superficie.

Figura: 2.17 Muestra obtenida después de proceso de filtración depositada sobre una membrana de nylon. La parte negra corresponde la muestra S1-34-36.

Figura: 2.18 Fotografía de proceso de filtración. En este caso se estaba filtrando la solución obtenida de la trampa usada en el método de CVD.

Figura: 2.19 SEM Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600. (Thermo Fisher Scientific. (2018) <https://www.fei.com/products/dualbeam/helios-nanolab/>)

Figura: 2.20 Proceso de montaje de muestra en cinta de carbono adherida a un pin de aluminio para su análisis SEM. En 1 se muestra el pin de aluminio que usualmente se usa para montar las muestras que se van observar. Este pin es de aluminio. En 2 se muestra un rollo de cinta de carbono y unas tijeras usadas para cortar un pequeño pedazo y pegarlo al pin. En 3 se muestra un pequeño un cuadro recortado de cinta de carbono de aproximadamente la superficie del pin. En la 4 y 5 se aprecia cómo se debe de pegar la cinta teniendo cuidado que quede bien adherida sobre el pin metálico. En la 6 se muestra la cinta de carbono una vez que la cubierta de papel fue removida. Se coloca un poco de muestra sobre la cinta para proceder a su caracterización.

Figura: 2.21 Proceso de preparación de muestra para TEM: [a] vial conteniendo etanol previamente lavado mediante el proceso acetona-etanol-isopropanol; [b] se introduce la muestra y se sónica durante 20 min; [c] vial después de sonicarse donde se puede apreciar un tenue cambio en su coloración; [d] representación esquemática de la colocación de dos gotas de la solución sobre la rejilla; [e] esquema de una rejilla de cobre con NTC; [f] se introduce las rejillas a un horno a 67°C por 48 horas.

Figura: 2.22 representación esquemática de una caja contenedora de rejillas. En la imagen se puede observar una pinza colocando dentro de uno de los espacios la rejilla de cobre, esta caja tiene una forma de poder nombrar las muestras en el caso de esta correspondería a la 1-A.

Figura: 2.23 Microscopio Electrónico de Transmisión HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV).

Figura: 2.24 Sistema de TGA con tanques de gas de nitrógeno y oxígeno, se observa el horno cerámico y el porta muestras.

Figura: 2.25 Espectrómetro Micro-Raman Renishaw.

Figura: 2.26 Montaje de muestra sobre cinta de doble cara adherido a un portaobjetos.

Figura: 2.27 DRX SmartLab RIGAKU (Rigaku Corporation and its Global Subsidiaries (2018) <https://www.rigaku.com/>)

Figura: 2.28 (XPS): PHI 5000 VersaProbe II (ULVAC-PHI, INCORPORATED <https://www.ulvac-phi.com/en/products/xps/versaprobe-iii/>).

Figura: 3.1 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras producidas a 850°C. Cada imagen corresponde a NTC de los centímetros definidos en el texto.

Figura: 3.2 Imágenes (SEM) de Nanotubos de carbono de la síntesis 1. (a)-(b) cumulo de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Micrografía de electrones secundarios (5000x), y retrodispersados (5000x). (c) Magnificación del inciso a. (d) imagen de electrones retrodispersados del inciso (e) vista superior de nanotubos de carbono (d) micrografía de electrones retrodispersados de una vista lateral de nanotubos de carbono con partículas de hierro.

Figura: 3.3 Imágenes (SEM) de síntesis 4 correspondiente a N-B-MWCNTs (1%). (a-b) correspondiente al segmento 28-30 e imagen de electrones retrodispersados. (c-d) correspondiente al segmento 32-34 e imagen de electrones retrodispersados. (e-f) correspondiente al segmento 60-62 e imagen de electrones retrodispersados.

Figura: 3.4 Imágenes (SEM) de síntesis 5 correspondiente a N-B-MWCNTs (0.5%).

Figura: 3.5 Imágenes (SEM) de síntesis 6 correspondiente a B-MWCNTs (1%) con un flujo de gas de Ar-H₂ usando tolueno como precursor de carbono.

Figura: 3.6 imágenes (SEM). Magnificaciones correspondientes a) 3.5 c (S6-32-34) y b) 3.5 d (S6-34-36).

Figura: 3.7 Imágenes (SEM) de síntesis 7 correspondiente a B-MWCNTs (1%) con un flujo de gas de Ar. a) S7-20-3, b) S7-32-34, C) S7-34-36 y d) S7-36-38.

Figura: 3.8 Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

Figura: 3.9 Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

Figura: 3.10 Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

Figura: 3.11 Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

Figura: 3.12 Imágenes TEM de la síntesis 7 de nanotubos de carbono dopados con boro correspondientes al segmento 34-36.

Figura: 3.13 Imagen TEM de la síntesis 7 de nanotubos de carbono dopados con boro correspondiente al segmento 34-36. Muestra una ampliación a la cual se le hizo procesamiento mediante el software Gatan Digital Micrograph.

Figura: 3.14 Gráfica del análisis termogravimétrico realizado a los 6 segmentos de la síntesis 1 (N-MWCNTs).

Figura: 3.15 Gráfica de las temperaturas de descomposición mediante TGA realizado a los 6 segmentos de la síntesis 1 (N-MWCNTs). El número de spot es referente a cada segmento de la síntesis. (A- 28-30cm).

Figura: 3.16 Gráfica del análisis termogravimétrico realizado a los 6 segmentos de la síntesis 4 (NB-MWCNTs, 1% TFB).

Figura: 3.17 Gráfica de las temperaturas de descomposición mediante TGA realizado a los 6 segmentos de la síntesis 4 (NB-MWCNTs, 1%).

Figura: 3.18 Gráfica del análisis termogravimétrico realizado a los 6 segmentos de la síntesis 6 (B-MWCNTs, 1% TFB H2-Argon).

Figura: 3.19 Gráfica de las temperaturas de descomposición mediante TGA realizado a los 6 segmentos de la síntesis 6 (B-MWCNTs, 1% TFB H2-Argon).

Figura: 3.20 Gráfica de peso porcentual para las síntesis S1, S4 y S6.

Figura. 3.21 Espectros Raman de la síntesis 1 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con nitrógeno de los 6 segmentos. A) S1-28-30, B) S1-30-32, C) S1-32-34, D) S1-34-36, E) S1-36-38 y F) S1-60-62.

Figura. 3.22 Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 1 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D.

Figura. 3.23 Gráfica de los valores correspondientes a ID/IG de la síntesis 1 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. El número de spot corresponde a la denotación para cada uno de los segmentos.

Figura. 3.24 Espectros Raman de la síntesis 4 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro a 1% de los 6 segmentos. A) S4-28-30, B) S4-30-32, C) S4-32-34, D) S4-34-36, E) S4 -36-38 y F) S4-60-62.

Figura. 3.25 Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 4 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D.

Figura. 3.26 Gráfica de los valores correspondientes a ID/IG de la síntesis 4 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro. El número de spot corresponde a la denotación para cada uno de los segmentos.

Figura. 3.27 Espectros Raman de la síntesis 6 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con boro al 1% usando H₂-Ar de los 6 segmentos. A) S6-28-30, B) S6-30-32, C) S6-32-34, D) S6-34-36, E) S6 -36-38 y F) S6-60-62.

Figura. 3.28 Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 6 de los nanotubos de carbono dopados boro al 1% usando H₂-Ar. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D.

Figura. 3.29 Espectros Raman de la síntesis 7 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con boro al 1% usando Argón de los 6 segmentos. A) S7-28-30, B) S7-30-32, C) S7-32-34, D) S7-34-36, E) S7 -36-38 y F) S7-60-62.

Figura. 3.30 Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 7 de los nanotubos de carbono dopados boro al 1% usando Argón. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D.

Figura. 3.31 Patrón de Difracción de rayos x para la muestra correspondiente al segmento 1 en los cm (28-30) de 20 - 80° en 2θ De la síntesis 1 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Figura. 3.32 Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito. (PDF card 03-065-6212) formadas durante la síntesis 1 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno de los 6 segmentos. A) S1-28-30, B) S1-30-32, C) S1-32-34, D) S1-34-36, E) S1-36-38 y F) S1-60-62

Figura. 3.33 Patrón de difracción de las fases de hierro formadas durante la síntesis 1 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno de los 6 segmentos. A) S1-28-30, B) S1-30-32, C) S1-32-34, D) S1-34-36, E) S1-36-38 y F) S1-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

Figura. 3.34 Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 4 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno y boro de los 6 segmentos. A) S4-28-30, B) S4-30-32, C) S4-32-34, D) S4-34-36, E) S4-36-38 y F) S4-60-62. (PDF card 03-065-6212)

Figura. 3.35 Patrón de difracción de las fases de hierro formadas durante la síntesis 4 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno y boro de los 6 segmentos. A) S4-28-30, B) S4-30-32, C) S4-32-34, D) S4-34-36, E) S4-36-38 y F) S4-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

Figura. 3.36 Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 6 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando

H₂-Ar de los 6 segmentos. A) S6-28-30, B) S6-30-32, C) S6-32-34, D) S6-34-36, E) S6-36-38 y F) S6-60-62.

Figura. 3.37 Gráfica de los patrones de difracción del pico de Fe- α , Fe₃C, y grafito formadas durante la síntesis 6 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando H₂-Ar de los 6 segmentos. A) S6-28-30, B) S6-30-32, C) S6-32-34, D) S6-34-36, E) S6-36-38 y F) S6-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

Figura. 3.38 Gráficas de la deconvolución de los picos (002), obtenidos de cada uno de los segmentos de la síntesis 6, en color azul se observa el pico turbostrático y en rojo el grafitico.

Figura. 3.39 Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 7 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando argón de los 6 segmentos. A) S7-28-30, B) S7-30-32, C) S7-32-34, D) S7-34-36, E) S7 -36-38 y F) S7-60-62.

Figura. 3.40 Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 7 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando Argón de los 6 segmentos. A) S7-28-30, B) S7-30-32, C) S7-32-34, D) S7-34-36, E) S7 -36-38 y F) S7-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

Figura. 3.41 Gráficas de la deconvolución de los picos (002), obtenidos de cada uno de los segmentos de la síntesis 7, en color azul se observa el pico turbostrático y en rojo el grafitico.

Figura 3.42. Espectros de inspección de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62.

Figura 3.43. Espectros de inspección de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 b) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62.

Figura 3.44. Espectros de inspección de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 b) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62.

Figura 3.45. Espectros de alta resolución del C1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para C1s. b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para C1s. c) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para C1s. d) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para C1s e) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para C1s. f) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para C1s.

Figura 3.46 Espectros de alta resolución del O1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para O1s. b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para O1s. c) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para O1s. d) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para O1s e) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para O1s. f) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para O1s.

Figura 3.47. Espectros de alta resolución del N1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para N1s. b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para N1s. c) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para N1s. d) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para N1s.

Figura 3.48. Espectros de alta resolución del B1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para B1s. b) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para B1s. c) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para B1s. d) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para B1s.

Figura. 4.1 Gráfica de pesos totales de las distintas síntesis, de acuerdo a cada segmento del crecimiento.

RESUMEN

“Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro”

En este trabajo se presenta la síntesis y estudio de nanotubos de carbono de múltiples capas fueron dopados simultáneamente con nitrógeno y boro. (N-MWCNTs, N-B-MWCNTs, B-MWCNTs). La síntesis de estas nanoestructuras de carbono se realizó a 850°C por el método de deposición química de vapor (CVD) usando bencilamina, tolueno, ferroceno y trifetil borato como precursores. La morfología y el grado de grafitización de estas nanoestructuras de carbono se estudiaron a lo largo del reactor colectando muestras cada dos centímetros. Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) y análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés). Uno de los resultados importantes de este trabajo es que el boro promovió el crecimiento de una gran cantidad de material de carbono.

Palabras Clave: Carbon, nanotubos, boro, nitrógeno, dopaje

ABSTRACT

“Carbon Nanotubes doped with nitrogen and boron”

In this work, multiwalled carbon nanotubes were simultaneously doped with boron and nitrogen (N-MWCNTs, N-B-MWCNTs, B-MWCNTs). The synthesis was carried out at 850 °C by the aerosol assisted chemical vapor deposition (AACVD) method using benzylamine and triphenyl borate as precursors. The morphology and the degree of graphitization of NB-MWCNTs were monitored by collecting samples alongside the reactor. Comparing with the N-doping, boron doping promotes higher amount of carbon nanomaterial. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis (TGA).

Keywords: *Carbon, nanotubes, boron, nitrogen, doping*

CAPÍTULO 1: Introducción

Los avances tecnológicos provocan la necesidad encontrar nuevos materiales para sustituir los que se usan actualmente y que crean necesidades novedosas. Igualmente, surgen requerimientos de análisis más detallados y profundos que nos permitan conocer con más precisión que está sucediendo. En este sentido la síntesis e investigación de nuevos materiales tiene una gran trascendencia en estos momentos ya que permite el progreso de las tecnologías existentes.

Los nanotubos de carbono (NTC) han sido sujetos de una intensa investigación debido a sus notables propiedades y aplicaciones. (Che, Lakshmi, Martin, Fisher, & Ruoff, 1998; M. Terrones et al., 2004). Los NTC Son laminas enrolladas de carbono con un diámetro en nanómetros y un largo en micrómetros como se muestra en la **figura 1.1** (Morinobu Endo, Hayashi, Kim, Terrones, & Dresselhaus, 2004) Su estructura cristalina está conformada por enlaces C-C en forma de hexágono. En 1991, Sumio Iijima en Japón estudió mediante microscopia electrónica de transmisión microtúbulos de carbono de múltiples capas (**figura 1.2**). A partir de esta publicación inicia una intensa actividad científica alrededor de este nanomaterial (Iijima, 2002). Los NTC han sido sintetizados por distintos métodos, siendo el más popular la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) por su alto rendimiento de producción. (Jones & Hitchman, 2009)

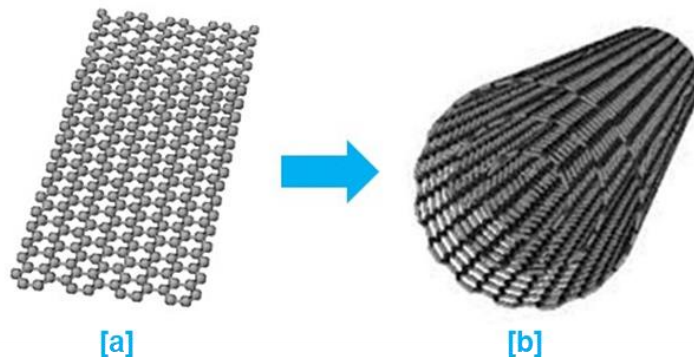


Figura 1.1. a) lamina de grafeno y b) nanotubos de carbono de múltiples capas.

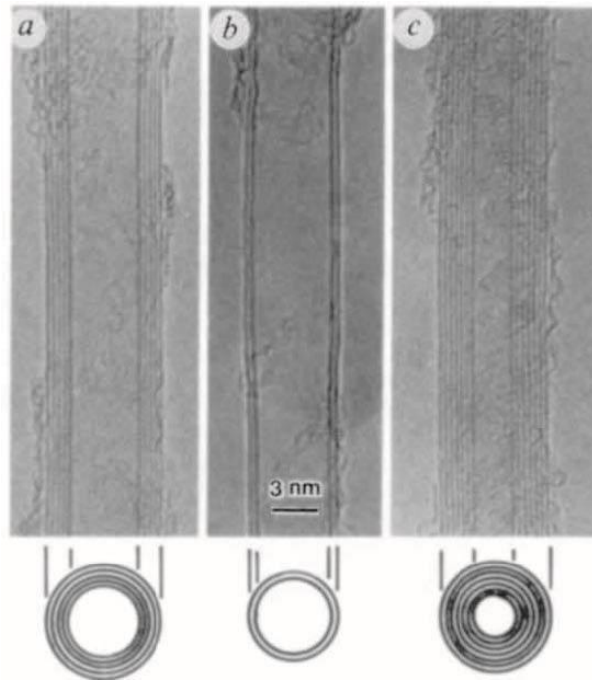


Figura 1.2. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de NTC vistos por primera vez por Iijima en 1991 (Iijima, 2002).

El dopaje es el proceso por el cual se agregan átomos diferentes a los de carbono en la red grafitica, para así cambiar sus propiedades tanto físicas y químicas. (Agnoli & Favaro, 2016). El heterodopaje en NTC comúnmente se refiere a la introducción de boro y nitrógeno en su estructura. En general, se sabe que el boro introduce huecos en las estructuras mientras que el nitrógeno introduce electrones. Se conoce que se pueden introducir estas impurezas de forma directa en la síntesis o posterior a la síntesis mediante distintos tratamientos. Tratamientos de este tipo tiende a generar solamente funcionalización en las superficies. (Jiang & Gao, 2003; Sidik, Anderson, Subramanian, Kumaraguru, & Popov, 2006; Titirici, Thomas, & Antonietti, 2007). El dopaje de carbono, usando precursores como bencilamina (M. Terrones, Terrones, et al., 1999), melamina (M. Terrones, Redlich, et al., 1999) y acetonitrilo (Glerup et al., 2003; Kudashov et al., 2004), los cuales contienen estos átomos pueden introducir de manera homogénea estos átomos en la estructura. Sin duda, dependiendo de la cantidad de los elementos incorporados y el porcentaje de estos, las propiedades del carbono pueden ser alteradas y eventualmente manejadas de una forma determinada para una aplicación en específico. En la **figura 1.3** se representan

de manera esquemática, los átomos de carbono, boro y nitrógeno con las posibles combinaciones de NTC dopados que pueden formar.

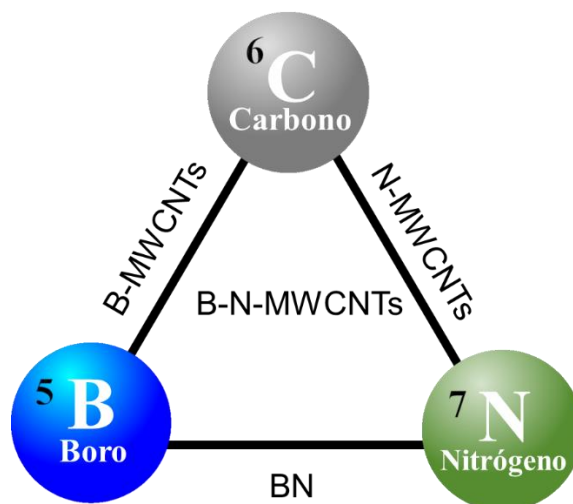


Figura 1.3. NTC dopados en la zona triangular de boro, nitrógeno y carbono.

El nitrógeno es conocido como el heteroátomo más común en el dopaje con nanotubos de carbono por su alta reactividad y facilidad de inserción. Se introduce de distintas maneras, las más usuales son la sustitucional y piridinica. En la **figura 1.4**, se puede observar una representación esquemática de cómo se introduce el nitrógeno en una red gráfica. El dopaje de tipo piridinico es donde cada átomo de nitrógeno esta enlazado con dos de carbono, y la sustitucional donde los átomos de nitrógeno están enlazados con tres átomos de carbono. (Sumpter et al., 2007; Mauricio Terrones, Filho, & Rao, 2007; X. Wang et al., 2010). Al introducirse nitrógeno en la estructura de los NTC, algunas propiedades como su conductividad, basicidad, estabilidad de oxidación y actividad catalítica son modificadas.

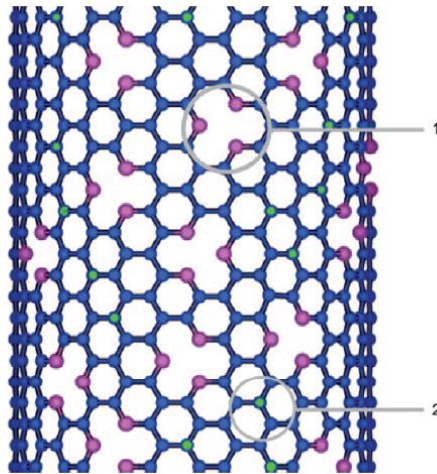


Figura 1.4. Ilustración esquemática de una red gráfrica que contiene las distintas especies del nitrógeno. [1] tipo piridinica donde cada átomo de nitrógeno esta enlazado con dos de carbono. [2] sustitucional donde los átomos de nitrógeno están enlazados con tres átomos de carbono. (X. Wang et al., 2010)

Por otra parte, el boro es menos electronegativo y produce cambios interesantes en las estructuras. El boro contiene un electrón menos que el carbono, ocasionando la presencia de huecos en la estructura y el NTC se considera un nano conductor tipo-P (Keru, Ndungu, & Nyamori, 2015). La investigación del dopaje con el boro ha sido menos atrayente que la del nitrógeno. Las estructuras de carbono con este tipo de dopaje tienen similitudes en su proceso de fabricación y sus implementaciones tecnológicas en aplicaciones prácticas. En la **figura 1.5** se presenta una representación esquemática de la introducción del átomo boro en la red gráfrica.

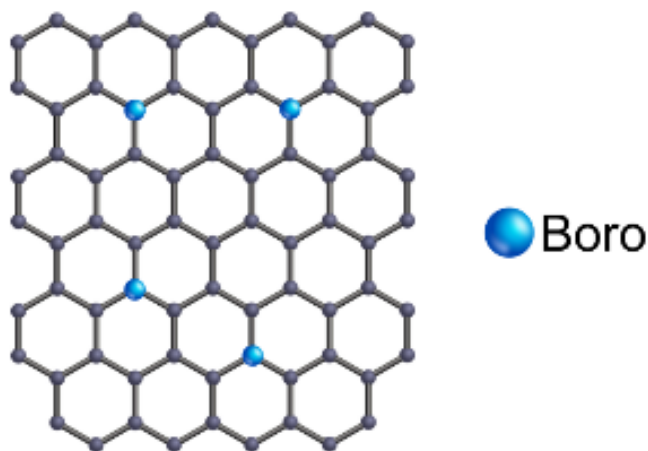


Figura 1.5. Ilustración esquemática de una red gráfrica que contiene átomos de boro.

El dopaje con boro y nitrógeno se ha utilizado para diferentes aplicaciones como mejorar el rendimiento de baterías ion-litio (Shah et al., 2014). Este tipo de baterías son usualmente empleadas en diferentes compañías tecnológicas para la generación de dispositivos electrónicos. Se ha demostrado que estructuras dopadas con boro y crecidas mediante la técnica de deposición química de vapor (DQV) son superiores comparados con otros dopajes. Regularmente, las estructuras de carbono dopadas con boro son utilizadas en el ánodo dentro de las baterías ion-litio, dando como resultado un alto rendimiento de almacenamiento (M Endo et al., 2001). De la misma forma al dopar con nitrógeno, se ha demostrado un buen rendimiento en el almacenamiento reversible si lo comparamos con materiales de carbono comerciales usados para baterías (Zhong et al., 2001).

Otra posible aplicación que ha llamado mucho la atención desde 1998, es el uso de estructuras de carbono como sensores. Los NTC de múltiples capas pueden ser usados como detectores de gases tóxicos y otras especies (Kong, Franklin, & Zhou, 2000). N-MWCNTs han demostrado ser más eficientes por su respuesta rápida con la interacción de gases tóxicos y solventes orgánicos (Villalpando-Páez et al., 2004). Entre otras aplicaciones se usa también para el almacenamiento de hidrógeno, la producción de películas transparentes conductoras (Jang et al., 2010) y el tratamiento de aguas (Savage & Diallo, 2005).

Este trabajo de tesis se enfoca en estudiar de manera sistemática los cambios morfológicos de los nanotubos de carbono al introducirles átomos de nitrógeno, boro y una combinación de ellos. Además, se estudia los cambios que las nanopartículas catalizadoras presentan al dopar los NTC con estas especies químicas. Una de las consecuencias de introducir átomos en la red grafitica de los NTC es que la calidad de su estructura se ve modificada. Por lo tanto, también en este trabajo se investiga esos cambios mediante espectroscopia Raman. La estabilidad térmica es otra de las propiedades que se ve afectada por el dopaje. La manera de estudiar esta propiedad es mediante termogravimetría, la cual nos permite definir un punto de máxima oxidación de los NTC. Este punto es diferente de acuerdo a los átomos que se introducen en su estructura.

La tesis consta de cuatro capítulos. El primero es el correspondiente a la introducción donde se establece la necesidad del estudio y el posible avance al que se puede llegar con esta investigación. En el capítulo dos se establece la metodología usada en el presente trabajo y el detalle sobre el tratamiento de muestras para su estudio. En el capítulo de resultados (capítulo 3) se presentan todos los hallazgos experimentales encontrados en las diversas caracterizaciones utilizadas. Finalmente, en el capítulo 4 se engloba todos los resultados de tal manera que se construye una visión general del trabajo de tesis y sus posibles aportaciones, así como sus perspectivas. Los nanomateriales obtenidos en estos trabajos, a saber, NTC dopados con nitrógeno (N-MWCNTs), NTC dopados con boro (B-MWCNTs) y NTC dopados con boro y nitrógeno (B-N-MWCNTs), son nuevos materiales que permiten establecer las bases para estudios posteriores.

Bibliografía capítulo 1

- Adjizian, J. J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., ... Ewels, C. P. (2014). Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 66, 662–673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.064>
- Agnoli, S., & Favaro, M. (2016). Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14), 5002–5025. <https://doi.org/10.1039/c5ta10599d>
- Anton, S. R., & Sodano, H. A. (2007). A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006). *Smart Materials and Structures*, 16(3). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/3/R01>
- Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., & Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron*, 38(4), 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008>
- Breton, P. J. (1999). From Microns to Nanometers: Early Landmarks in the Science of Scanning Electron Microscope Imaging. *Scanning Microscopy*, 13(1), 1–6.
- Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D., & Wei, B. (2001). X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344(1–2), 13–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00671-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00671-6)
- Che, G., Lakshmi, B. B., Martin, C. R., Fisher, E. R., & Ruoff, R. S. (1998). Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method, *4756(16)*, 260–267.
- Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2004). Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 362(1823), 2223–2238. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1437>

- Endo, M., Kim, Y. ., Hayashi, T., Nishimura, K., Matusita, T., Miyashita, K., & Dresselhaus, M. . (2001). Vapor-grown carbon fibers (VGCFs). *Carbon*, 39(9), 1287–1297. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5)
- Esakkimuthu, T., Sivakumar, D., & Akila, S. (2014). Application of nanoparticles in wastewater treatment. *Pollution Research*, 33(3), 567–571.
- Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18).
- Fisher, R. M. (1996). 2.13 Highlights in the development of electron microscopy in the United States: A bibliography and commentary of published accounts and EMSA records. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 96(C), 347–382. [https://doi.org/10.1016/S1076-5670\(08\)70055-7](https://doi.org/10.1016/S1076-5670(08)70055-7)
- Ghoranneviss, M., & Elahi, A. S. (2016). Review of carbon nanotubes production by thermal chemical vapor deposition technique. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 629(1), 158–164. <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1107817>
- Glerup, M., Castignolles, M., Holzinger, M., Hug, G., Loiseau, A., & Bernier, P. (2003). Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 0(20), 2542. <https://doi.org/10.1039/b303793b>
- González-Rojas, A.-F., & Barraza-Burgos, J. M. (2009). Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento. *Revista Ingeniería e Investigación*, 29(2), 25–34.
- Ian, R., & Howell, G. M. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy*. Lewis, Ian R. Edwards, Howell G. M. <https://doi.org/10.1201/9781420029253.ch8>
- Iijima, S. (2002). Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1–4), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00869-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00869-4)

- Ismail, A. F., Das, R., Abd Hamid, S. B., Annuar, M. S. M., Ramakrishna, S., & Ali, M. E. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Desalination*, *354*, 160–179. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.032>
- Jang, J. H., Lim, S. C., Duong, D. L., Kim, G., Yu, W. J., Han, K. H., ... Lee, Y. H. (2010). Doping of Carbon Nanotubes Using Low Energy Ion Implantation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *10*(6), 3934–3939. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1989>
- Jiang, L., & Gao, L. (2003). Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles. *Carbon*, *41*(15), 2923–2929. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00339-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00339-7)
- Jones, A. C., & Hitchman, M. L. (2009). Overview of Chemical Vapour Deposition.
- Kamins, T. I. (2006). Structure and Properties of LPCVD Silicon Films. *Journal of The Electrochemical Society*, *127*(3), 686. <https://doi.org/10.1149/1.2129733>
- Kauffman, G. B. (1983). The discovery of ferrocene, the first sandwich compound. *Journal of Chemical Education*, *60*(3), 185. <https://doi.org/10.1021/ed060p185>
- Kealy, T. J., & Pauson, P. L. (1951). A new type of organo-iron compound. *Nature*, *168*(4285), 1039–1040. <https://doi.org/10.1038/1681039b0>
- Keru, G., Ndungu, P. G., & Nyamori, V. O. (2015). Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, *153*, 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.020>
- Kodas, T. T., & Hampden-Smith, M. J. (2007). Overview of Metal CVD. *The Chemistry of Metal CVD*, 429–498. <https://doi.org/10.1002/9783527615858.ch9>
- Kong, J., Franklin, N. R., & Zhou, C. (2000). PDF_Science287-622.pdf, *287*(January), 622–625.
- Koós, A. A., Dillon, F., Obraztsova, E. A., Crossley, A., & Grobert, N. (2010).

- Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 48(11), 3033–3041. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.026>
- Krifa, M., & Yuan, W. (2016). Morphology and pore size distribution of electrospun and centrifugal forcespun nylon 6 nanofiber membranes. *Textile Research Journal*, 86(12), 1294–1306. <https://doi.org/10.1177/0040517515609258>
- Kudashov, A. G., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G., Asanov, I. P., Shubin, Y. V., Yudanov, N. F., ... Abrosimov, O. G. (2004). Influence of Ni-Co catalyst composition on nitrogen content in carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(26), 9048–9053. <https://doi.org/10.1021/jp048736w>
- Lewis, D. J., Tedstone, A. A., Zhong, X. L., Lewis, E. A., Rooney, A., Savjani, N., ... O'Brien, P. (2015). Thin films of molybdenum disulfide doped with chromium by aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD). *Chemistry of Materials*, 27(4), 1367–1374. <https://doi.org/10.1021/cm504532w>
- Lin, L.-Y., Leu, Y.-A., Yeh, M.-H., Tien, T.-C., Lo, S.-C., Li, Y.-S., ... Lin, J.-J. (2017). Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.118>
- Lu, L.-M., Zhang, L., Qu, F.-L., Lu, H.-X., Zhang, X.-B., Wu, Z.-S., ... Yu, R.-Q. (2009). A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: enhancing sensitivity through a nanowire array strategy. *Biosensors & Bioelectronics*, 25(1), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.06.041>
- Mansfield, E., Kar, A., & Hooker, S. A. (2010). Applications of TGA in quality control of SWCNTs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3), 1071–1077. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3319-2>
- Meyerson, B. S. (1992). UHV/CVD Growth of Si and Si:Ge Alloys: Chemistry, Physics, and Device Applications. *Proceedings of the IEEE*, 80(10), 1592–1608. <https://doi.org/10.1109/5.168668>

- Moulder, J. F. (2018). The impact of the scanning XPS microprobe on industrial applications of X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.04.003>
- Muñoz-Sandoval, E., Cortes-López, A. J., Flores-Gómez, B., Fajardo-Díaz, J. L., Sánchez-Salas, R., & López-Urías, F. (2017). Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon*, *115*, 409–421. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.010>
- Muñoz-Sandoval, E., Fajardo-Díaz, J. L., Sánchez-Salas, R., Cortés-López, A. J., & López-Urías, F. (2018). Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. *Scientific Reports*, *8*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20079-9>
- Oatley, C. W., Nixon, W. C., & Pease, R. F. W. (1966). Scanning electron microscopy of nitrides. *Scanning Electron Microscopy. Advances in Electronics and Electron Physics*, *21*, 181–247.
- Rao, C. N. R., & Govindaraj, A. (2002). Carbon nanotubes from organometallic precursors. *Accounts of Chemical Research*, *35*(12), 998–1007. <https://doi.org/10.1021/ar0101584>
- Romero, A. H., Muñoz-Sandoval, E., Terrones, M., Morán-López, J. L., López-Urías, F., & Reyes-Reyes, M. (2005). Creation of Helical Vortices during Magnetization of Aligned Carbon Nanotubes Filled with Fe: Theory and Experiment. *Physical Review Letters*, *94*(21), 1–4. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.94.216102>
- Romo-Herrera, J. M., Terrones, M., Terrones, H., Dag, S., & Meunier, V. (2007). Covalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: Designing new materials. *Nano Letters*, *7*(3), 570–576. <https://doi.org/10.1021/nl0622202>
- Savage, N., & Diallo, M. S. (2005). Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, *7*(4–5), 331–342. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-7523-5>
- Scheuer, C. J., Cardoso, R. P., Mafra, M., & Brunatto, S. F. (2013). AISI 420

- martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. *Surface and Coatings Technology*, 214, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.060>
- Scheuer, C. J., Cardoso, R. P., Zanetti, F. I., Amaral, T., & Brunatto, S. F. (2012). Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. *Surface and Coatings Technology*, 206(24), 5085–5090. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.022>
- Shah, a., Ates, M. N., Kotz, S., Seo, J., Abraham, K. M., Somu, S., & Busnaina, a. (2014). A Layered Carbon Nanotube Architecture for High Power Lithium Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(6), A989–A995. <https://doi.org/10.1149/2.052406jes>
- Sidik, R. A., Anderson, A. B., Subramanian, N. P., Kumaraguru, S. P., & Popov, B. N. (2006). O₂ reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: Experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(4), 1787–1793. <https://doi.org/10.1021/jp055150g>
- Singh, D. K., Iyer, P. K., & Giri, P. K. (2010). Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diamond and Related Materials*, 19(10), 1281–1288. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.003>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., ... Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>
- Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-herrera, J. M., Cruz-silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., ... Terrones, M. (2007). Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube, 1(4), 369–375.
- Terrones, M., Filho, A. G. S., & Rao, A. M. (2007). Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications, 566, 531–566. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_17
- Terrones, M., Jorio, A., Endo, M., Rao, A. M., Kim, Y. A., Hayashi, T., ... Dresselhaus, M. S. (2004). New direction in nanotube science. *Materials*

Today, 7(9), 30–45. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00628-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00628-5)

- Terrones, M., Redlich, P., Grobert, N., Trasobares, S., Hsu, W., Terrones, H., ... Walton, D. R. M. (1999). Carbon Nitride Nanocomposites: Formation of Aligned C_xN_y Nanofibers. *Advanced Materials*, 11(8), 655–658.
- Terrones, M., Terrones, H., Grobert, N., Hsu, W. K., Zhu, Y. Q., Hare, J. P., ... Cheetham, A. K. (1999). Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures. *Applied Physics Letters*, 75(25), 3932–3934. <https://doi.org/10.1063/1.125498>
- Tiller, F. M., & Green, T. C. (1973). Role of porosity in filtration IX skin effect with highly compressible materials. *AIChE Journal*, 19(6), 1266–1269. <https://doi.org/10.1002/aic.690190633>
- Titirici, M. M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007). Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons. *Journal of Materials Chemistry*, 17(32), 3412–3418. <https://doi.org/10.1039/b703569a>
- Torche, A., Mauri, F., Charlier, J.-C., & Calandra, M. (2017). The Raman fingerprint of rhombohedral graphite. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.041001>
- Villalpando-Páez, F., Romero, A. H., Muñoz-Sandoval, E., Martínez, L. M., Terrones, H., & Terrones, M. (2004). Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 386(1–3), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.052>
- Wagoner, C. L., & Winegartner, E. C. (2010). Further Development of the Burning Profile. *Journal of Engineering for Power*, 95(2), 119. <https://doi.org/10.1115/1.3445697>
- Wang, B. N., Bennett, R. D., Verploegen, E., Hart, A. J., & Cohen, R. E. (2007). Quantitative characterization of the morphology of multiwall carbon nanotube films by small-angle X-ray scattering. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(16), 5859–5865. <https://doi.org/10.1021/jp068895a>
- Wang, X., Schlögl, R., Thomas, A., Frank, B., Su, D. S., Paraknowitsch, J., & Zhang, J. (2010). Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry. *ChemSusChem*, 3(2), 169–180.

<https://doi.org/10.1002/cssc.200900180>

- Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Bitter, J. L., & Howard Fairbrother, D. (2010). Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3), 1003–1014. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3332-5>
- Xiao, K., Wu, H., Lv, H., Wu, X., & Qian, H. (2013). The study of the effects of cooling conditions on high quality graphene growth by the APCVD method. *Nanoscale*, 5(12), 5524–5529. <https://doi.org/10.1039/c3nr00524k>
- Xing, Z., Ju, Z., Zhao, Y., Wan, J., Zhu, Y., Qiang, Y., & Qian, Y. (2016). One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 6(April), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep26146>
- Yan, J., Gong, J. L., Zeng, G. M., Song, B., Zhang, P., Liu, H. Y., ... Li, X. D. (2017). Carbon nanotube-impeded transport of non-steroidal anti-inflammatory drugs in Xiangjiang sediments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.023>
- Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F.-X., Yang, H. Bin, Liu, B., & Yang, Y. (2015). Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 44(10), 3295–3346. <https://doi.org/10.1039/C4CS00492B>
- Zhong, D. Y., Zhang, G. Y., Liu, S., Wang, E. G., Wang, Q., Li, H., & Huang, X. J. (2001). Lithium storage in polymerized carbon nitride nanobells. *Applied Physics Letters*, 79(21), 3500–3502. <https://doi.org/10.1063/1.1419034>

CAPÍTULO 2: Metodología experimental

En la ciencia de nanomateriales, al igual que en cualquier otra disciplina científica, es muy importante que se realicen las caracterizaciones y estudios de manera sistemática. Sin embargo, en el caso de la ciencia de materiales a nivel

nanoscópico, debido a que los átomos en la superficie del nanomaterial son considerablemente importantes y son los que básicamente modifican alguna propiedad física o química que regularmente se presenta en el caso macroscópico, se requiere que se hagan varias caracterizaciones con distintos equipos, de tal modo que todos los resultados concatenen entre sí.

En este capítulo presentaremos a detalle el sistema de deposición química de vapor, las consideraciones empleadas para la preparación de las distintas soluciones precursoras, el proceso de recolección y preparación de las muestras seleccionadas. Posteriormente, también se describen las distintas técnicas de caracterización que se usaron y la manera en que se realizaron dichas caracterizaciones. Para observar la morfología de nuestras muestras se empleó microscopia electrónica de barrido y de transmisión. La cristalinidad de las muestras fue determinada por difracción de rayos x y los modos vibracionales que nos hablan sobre los defectos y ordenamientos de las muestras mediante espectroscopia Raman. La composición química superficial elemental fue determinada mediante XPS. Se usó análisis termogravimétrico para determinar la estabilidad térmica.

2.1. Sistema de Deposición Química de Vapor

La deposición química de vapor (DQV) es la reacción de uno o varios precursores en forma de gas o vapor dando como resultado un material sólido. Los parámetros clave en el crecimiento de nanotubos de carbono por DQV son las fuentes de carbono, regularmente hidrocarburos, los catalizadores y la temperatura. El mecanismo general involucra casi siempre la disociación de moléculas del hidrocarburo que son catalizadas regularmente por un metal de transición. El proceso de crecimiento inicia primeramente con la disolución de los átomos de carbono en la nanopartícula metálica hasta llegar a una saturación. La precipitación del carbono desde la partícula metálica saturada lleva a la formación de sólidos tubulares en estructura sp^2 (Stankovich et al., 2006). Para el crecimiento de nanotubos de carbono de múltiples capas (NTCMC) la mayoría de los métodos utilizan etileno (Che et al., 1998), acetileno (Muñoz-Sandoval et al., 2017) o bencilamina (Adjizian et al., 2014) u otros hidrocarburos

como fuente de carbono y las temperaturas de síntesis en un intervalo de 550-1200 °C. Una posible desventaja del método ha sido el alto número de defectos en las estructuras (Koós, Dillon, Obratzsova, Crossley, & Grobert, 2010). Es muy probable que una causa de esta situación sea que la temperatura de síntesis es baja, por lo que no se alcanza la energía térmica para generar NTC con estructuras cristalinas perfectas (M. Terrones et al., 2004).

2.1.1. Nebulizador

El sistema de DQV consta de varias partes, tales como una cámara de reacción, un nebulizador, un gas acarreador, y un sistema de enfriamiento. El nebulizador consiste en lo siguiente: 1) un material piezoeléctrico en su base el cual al ser sometido a una diferencia de potencial proporcionado por una fuente de poder genera tensiones mecánicas (vibraciones) en el líquido precursor (Anton & Sodano, 2007). Esta vibración genera que la solución forme una nube de vapor, esta nube puede ser regulada dependiendo de la energía que se utilice en un generador de frecuencias asociado al nebulizador. El sistema nebulizador completo comprendería ese generador eléctrico de frecuencias y una cámara de pulverización llamado también vaso sprayer que son obtenidos de *RBI-instrumentation*. El generador puede trabajar hasta 0.8 MHz con flujos entre 0 y 250 cm³/h, y el tamaño de gota es de aproximadamente 8 micras.

La función del vaso nebulizador es contener la solución precursora y realizar la formación del vapor. El nebulizador en si consta de muchas partes metálicas, un disco de teflón, un vaso de cristal y soportes de goma para asegurar que no exista fugas. Todas las piezas van atornilladas entre sí y como es muy frágil se debe de extremar precauciones para su limpieza y para su ensamble. El vaso de cristal tiene una entrada para un tubo refrigerante en forma de serpentín de vidrio por la cual se introduce una solución refrigerante, que en nuestro caso es agua, también una entrada para un solo gas o una mezcla de gases que puede ser a un flujo controlado. En la **figura 2.1** se puede apreciar una representación esquemática del nebulizador y todas sus partes.

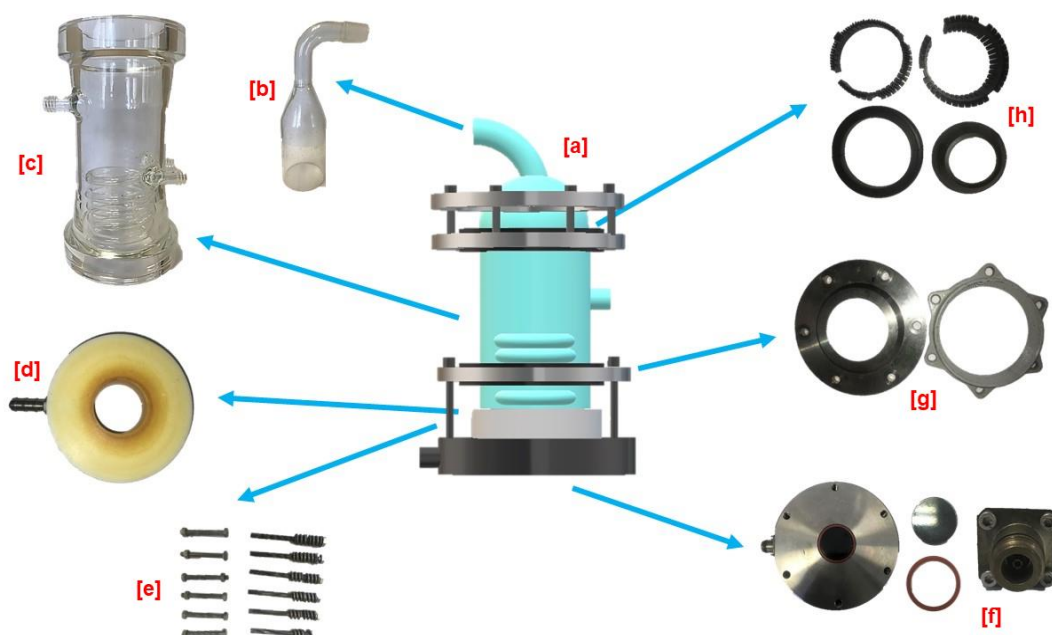


Figura 2.1. Partes del nebulizador o *sprayer*: [a] representación esquemática de un nebulizador ; [b] parte superior del nebulizador que consiste en una pieza de vidrio llamada cuello de ganso; [c] vaso contenedor de vidrio *pyrex* donde se coloca la solución para la realización de la síntesis, éste cuenta con una entrada y salida de refrigerante mediante un sistema de vidrio tubular en espiral; [d] disco de teflón; [e] tornillos y tuercas usados para ensamblar las partes metálicas.; [f] base de acero donde se encuentra el piezoeléctrico que está cubierto de un polímero negro para su protección. Esta pieza tiene una entrada para conectar al generador de frecuencias; [g] partes metálicas que se usan para sujetar el vaso contenedor de vidrio en el centro del piezoeléctrico. Estas a su vez llevan unos empaques de goma mostrados en la parte [h].

2.1.2. Tubo de cuarzo

El nebulizador va conectado a un tubo de cuarzo de cierto diámetro. Usualmente los tubos de cuarzo tienen medidas específicas para cada tipo de horno usado como reactor. El tubo de cuarzo resiste altas temperaturas hasta 1200 °C y tiene como función contener los gases inertes acarreadores y la nube de vapor de los precursores. Además, el tubo de cuarzo es el sustrato donde se produce la reacción químico-física para el crecimiento de las estructuras de carbono. El tubo que empleamos en nuestra síntesis se compró a H Baumbach & Co. Sus dimensiones son de 1.10 m de largo con 26 mm de diámetro interno y 28 mm de diámetro externo, con terminaciones esmeriladas de receptáculo (A) y conector

(B) como se puede observar en la **figura 2.2** En la **tabla 2.1** se describen diferentes tipos de tubo y sus propiedades que presentan.

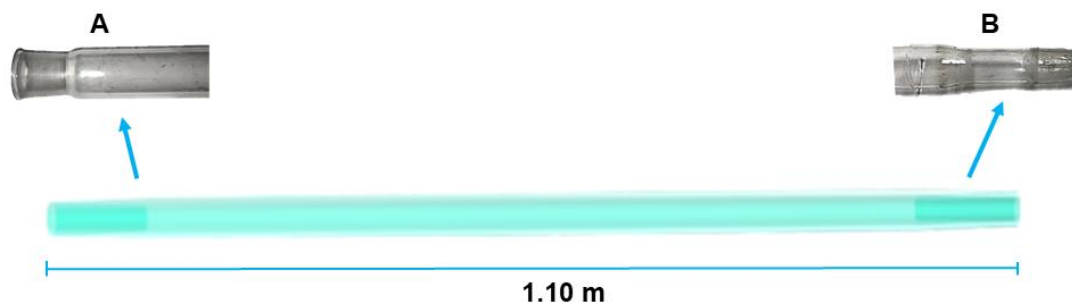


Figura 2.2. Esquema de tubo de cuarzo con terminación (A) receptáculo y (B) conector.

Composición	Max. Temp. De trabajo	Termo-Conductividad	Termo-expansión
Alúmina (99.8%)	1800°C	8.2 W/m*°C	8.4x10 ⁻⁶ /°C
Mullite (60% Al ₂ O ₃ + 38% SiO ₂)	1500°C	3.6 W/m*°C	5.4x10 ⁻⁶ /°C
Cuarzo (99.9% SiO ₂)	1300°C	1.4 W/m*°C	5.5x10 ⁻⁷ /°C

Tabla 2.1. Tabla comparativa de tubos de alúmina, mullita y cuarzo (MTI Corporation (1994-2013) <http://www.mtixtl.com>)

2.1.3. Horno

Los hornos usualmente tubulares y tienen un recubrimiento para mantener la temperatura lo más uniforme posible. Ésta tiene un papel importante en el crecimiento de nanomateriales de carbono. No obstante que el perfil de temperatura de estos hornos casi es constante a lo largo de todo el horno, existen zonas de mayor crecimiento de nanoestructuras de carbono. Esto está íntimamente ligado al flujo del gas inerte, y la nube de los materiales precursores y su descomposición. La temperatura de este tipo de hornos es estable a temperaturas mayores de 300 °C. Estos hornos permiten usar tubos de diferentes diámetros y longitudes. Regularmente se usa la configuración de dos hornos contiguos. Para nuestras síntesis se usaron dos hornos tubulares, de la marca Thermolyne modelo 211000. Este tipo de hornos tienen dimensiones de

40 cm de largo x 38 alto cm x 31 cm de ancho como se puede ver en la **figura 2.3** y cuentan con un orificio con un diámetro de aproximadamente 5 cm.

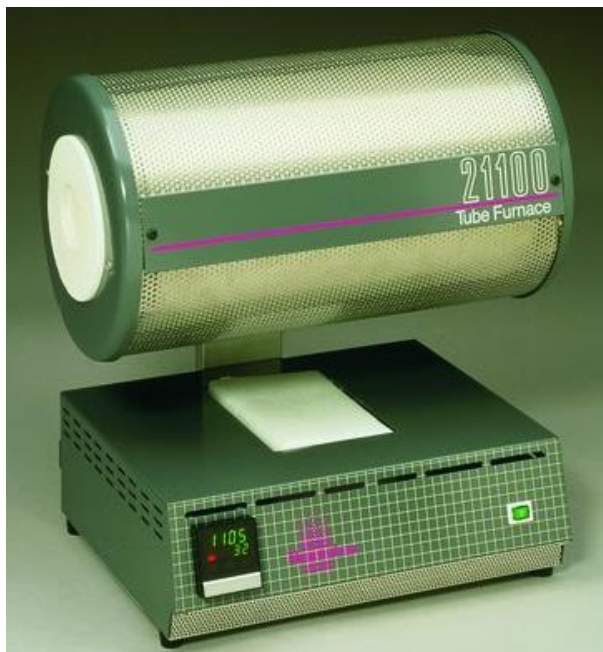


Figura 2.3. Horno tubular Thermolyne modelo 211000 (Sigma-Aldrich, Inc. (2018) <https://www.sigmaaldrich.com>)

2.1.4. Tubo refrigerante y burbujeador

Al otro extremo del tubo de cuarzo se conecta un tubo refrigerante o condensador el cual ayuda a que el gas baje su temperatura. Después de este proceso de enfriado la mezcla de gases, entra en un burbujeador o trampa donde se depositan los elementos sólidos que pudieran haber sido arrastrados. El tubo refrigerante está conformado por dos tubos cilíndricos concéntricos de vidrio. En la parte exterior tiene una entrada y salida para agua fría que rodea el conducto interior para enfriar lo que pase a través de él. Existen diferentes tipos de tubos refrigerantes como los que se pueden ver en la **Figura 2.4**.



Figura 2.4. Tipos de tubos refrigerantes (TP - Laboratorio Químico © (2018)
<https://www.tplaboratorioquimico.com>)

El burbujeador o borboteador de gas, también conocido como trampa de gases hace que el vapor que viene por el condensador pase por un líquido provocando burbujas antes de ser liberado a la campana de gases. Las burbujas nos permiten ver si el gas de arrastre está fluyendo a un flujo más o menos establecido. Con la experiencia, la dinámica de las burbujas puede indicarnos si el gas está funcionando aproximadamente a un flujo correcto o si existe algún tipo de fuga en nuestro sistema.

En nuestro sistema empleamos un solvente orgánico, el más común es la acetona.

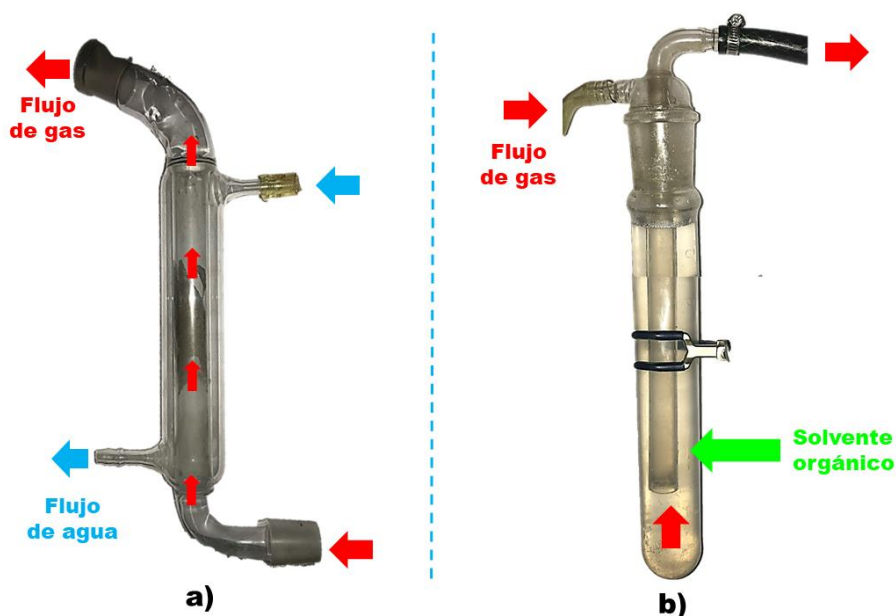


Figura 2.5. Fotografías de: a) tubo refrigerante y b) burbujeador, donde las flechas azules y rojas indican las entradas y salidas de agua y gas respectivamente. La flecha verde indica que el burbujeador contiene un solvente orgánico.

2.1.5. Tipos de sistemas de DQV

Existen una gran cantidad de métodos que se diferencian por la forma en que inician la reacción (Kodas & Hampden-Smith, 2007). Dentro de estos sistemas existen muchas variables que se pueden cambiar para obtener diferentes materiales como la temperatura, el tiempo, los precursores, el flujo, el número de hornos y la longitud del tubo, etc. A continuación, se muestra una tabla de algunos métodos de DQV que se encuentra en la literatura (Kamins, 2006; Lewis et al., 2015; Meyerson, 1992; Xiao, Wu, Lv, Wu, & Qian, 2013).

Clasificación por Presión de funcionamiento	
ECV (APCVD)	Procesos de CVD a presión atmosférica.
(LPCVD)	Procesos CVD a presiones subatmosféricas
CVD (UHVCVD)	Proceso CVD a alto y ultra alto vacío(10^{-7} Pa.)
Clasificada por las características físicas de vapor	
(AACVD)	los precursores son transportados por medio de un aerosol líquido/gas generado por ultrasonidos.
CVD (DLICVD)	Las soluciones líquidas se inyectan en la cámara de vaporización mediante inyectores
Métodos con Plasma	
CVD (PECVD)	CVD de plasma para mejorar la tasa de reacción química de los precursores
CVD (RPECVD)	Similar a PECVD excepto que el sustrato (oblea) no está directamente en la región de descarga de plasma
CVD (MPCVD)	Microondas asistida por plasma

Tabla 2.2. Diferentes tipos de CVD divididas por su clasificación respecto a su funcionamiento, las características físicas del vapor y los métodos que usan plasma (Meyerson, 1992).

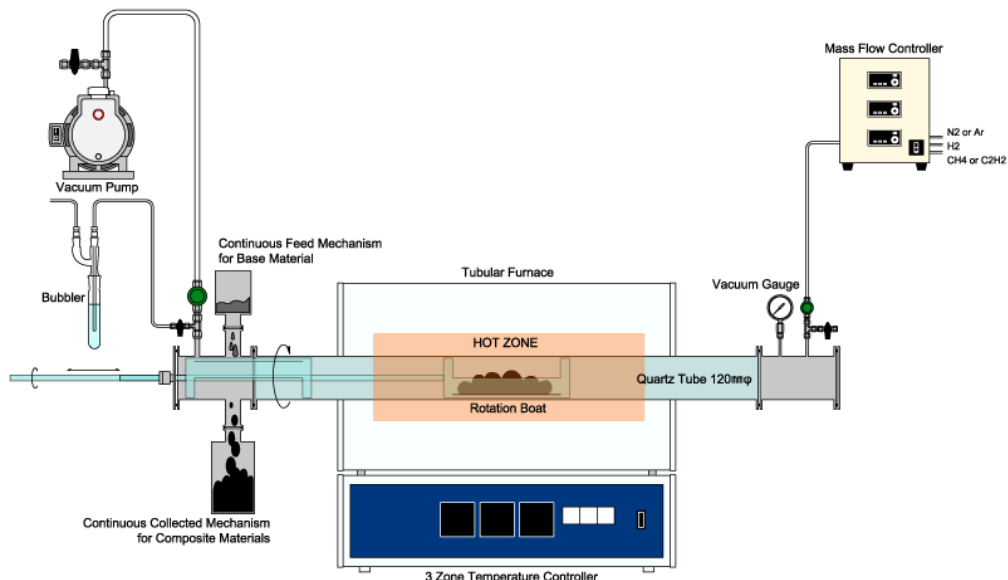


Figura 2.6. Esquema de un sistema típico de DQV Microphase Co., Ltd. Inc (2018)

<http://www.microphase.jp>

2.2. Preparación de solución

Para el crecimiento de nanotubos de carbono se realizaron nueve síntesis a diferentes concentraciones y usando distintos precursores para lograr el dopaje de nitrógeno, nitrógeno-boro y boro. Con esto se investigó el efecto de estas diferencias causado en las estructuras obtenidas.

El uso de organometálicos adecuados en la producción de estructuras de carbono puede tener dos efectos. El primero es que podemos plantear hipótesis mecanismo de crecimiento. El segundo es que podemos controlar la síntesis debido a las nanopartículas catalíticas (Rao & Govindaraj, 2002). La bencilamina y el tolueno son líquidos incoloros de fórmula molecular C_7H_9N y $C_6H_5CH_3$, respectivamente. Éstos son usualmente usados como precursores en síntesis orgánicas. En particular la bencilamina se usa para dos cosas, por una parte, provee de carbonos y por otra provee de nitrógenos, por lo que como resultado tenemos nanoestructuras de carbono cuya red gráfica contiene átomos de nitrógeno en diferentes configuraciones (Muñoz-Sandoval et al., 2017).

Por otra parte, los metallocenos, son conocidos como catalizadores metálicos. Fueron descubiertos de manera fortuita en 1950 (Kauffman, 1983), siendo el ferroceno el más conocido de ellos, descubierto por Kealy (Kealy & Pauson, 1951). Es un sólido cristalino naranja que se disuelve de manera fácil en solventes orgánicos pero insoluble en agua. Es estable a temperaturas tan altas como $400\text{ }^\circ\text{C}$. (Solomons, Graham, and Craig Fryhle. Organic Chemistry. 9th ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006.) La **Figura 2.7** es la representación de las moléculas utilizadas en el precursor de la síntesis de nuestras muestras.

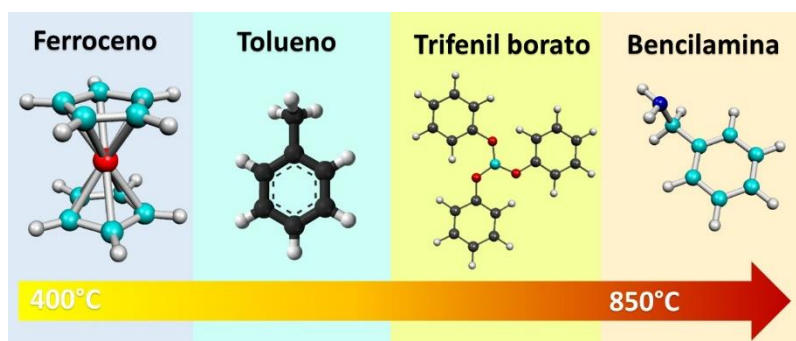


Figura 2.7. Precursores usados en la preparación de soluciones de acuerdo a sus temperaturas de reacción.

Usamos bencilamina y tolueno en una solución en un porcentaje p/p y ferroceno al 7.5 % manteniendo siempre este como constante, para el dopaje con átomos de boro se agregó trifenil borato a 1 % o 0.5% p/p.

A continuación, se muestran los cálculos usados para la preparación de la síntesis número uno. Se preparó una solución de 500 ml que estuviera compuesta por 92.5 % de bencilamina y 7.5% de ferroceno.

Se tomó como solución inicial, 500 ml de una solución cuyo porcentaje era 97.5% bencilamina y 2.5% ferroceno. Esto significa que la bencilamina en esta solución pesa 477.75 g y el peso del ferroceno es 12.25 g. Dado que se quería que la bencilamina fuera el 92.5% y el ferroceno el 7.5 %, simplemente se añadió lo que era necesario para tener los porcentajes deseados.

Para tener suficiente solución se tomó una cantidad de 1 L, lo cual significa que hay que añadir 52.56 g de ferroceno para obtener la solución deseada. Esta solución se sónico por 30 min para homogeneizarla. Se colocó en un recipiente ámbar y se etiqueto para su uso.

2.3. Síntesis de nanotubos de carbono

A continuación, se muestra una tabla de los parámetros usados en las distintas síntesis con los porcentajes respectivos de cada precursor.

SINTESIS	GAS DE FLUJO	FLUJO	TEMP	TIEMPO	FERROCENO	BENCILAMINA	TF BORATO	TOLUENO
N-MWCNTS(3)	H2-Argon	2.5 L/min	850°C	60 min	7.50%	92.50%		
N-B-MWCNTS	H2-Argon	2.5 L/min	850°C	60 min	7.50%	91.50%	1%	
N-B-MWCNTS	H2-Argon	2.5 L/min	850°C	60 min	7.50%	92%	0.50%	
B-MWCNTS	H2-Argon	2.5 L/min	850°C	60 min	7.50%		1%	91.50%
B-MWCNTS	Argon	2.5 L/min	850°C	60 min	7.50%		1%	91.50%
B-MWCNTS	Argon	2.5 L/min	850°C	60 min	7.50%		0.50%	92%
B-MWCNTS	Argon	2.5 L/min	850°C	60 min	7.50%		0.25%	92.25%

Tabla 2.3. Parámetros usados en diferentes síntesis realizadas (columna 1). Se detallan porcentajes en peso (P/P) de cada precursor y el tiempo de síntesis, así como el flujo del gas inerte utilizado.

2.3.1. Proceso de montaje

Es importante que al realizar la síntesis se proteja de acuerdo a las normas establecidas, es decir, leer cuidadosamente las hojas de seguridad, usar lentes de protección, bata de laboratorio, guantes de nitrilo, zapatos cerrados y máscara para vapores orgánicos. Lo primero que se seleccionó es el tubo de cuarzo a usar, el cual se aseguró que estuviera limpio. Para tal efecto, se lavó con agua y jabón su interior raspando con una lija número P320, durante los minutos necesarios hasta dejarlo lo más transparente posible. El tubo de cuarzo entonces se limpió nuevamente con acetona agitándolo varias veces. Después se procedió a lavarlo con etanol también mediante agitación. Finalmente, se le introdujo isopropanol y se agitó nuevamente durante varios minutos. Se dejó secar hasta que en su interior no se percibían residuos de alcohol. El tubo después de este tratamiento de lavado se ve transparente y es apropiado para la síntesis.

Después se vertió 350 ml de la solución dentro del vaso del nebulizador limpio usando un embudo para evitar cualquier tipo de derrame y no perder solución. Se conectan las mangueras para el flujo de agua que van en el nebulizador y la manguera del flujo de gas usando una abrazadera metálica para evitar que se desconecten. Se conecta el generador de frecuencias al conector en la parte metálica del nebulizador sobre la cual va el vaso de vidrio y su vez el generador de frecuencias se conecta a un enchufe apropiado. Se colocan los dos hornos tubulares dentro de la campana extractora de gases y después se inserta el tubo de cuarzo de tal manera que se pueda adjuntar al tubo refrigerante y al receptáculo en el nebulizador. Se unta una grasa para vacío (Dow Corning®) en los extremos del tubo para que puedan conectarse fácilmente y sellarse. Se coloca cinta de teflón (**figura 2.8a**) alrededor de las partes conectoras del tubo de cuarzo para fijar mejor estas uniones. Después se colocan grapas de plástico en ambos extremos para mantener fijo el sistema (**figura 2.8b**). Del nebulizador se conecta una manguera al tubo refrigerante y otra para la trampa, la cual a su vez tiene conectada otra manguera para dirigir los gases residuales al exterior.

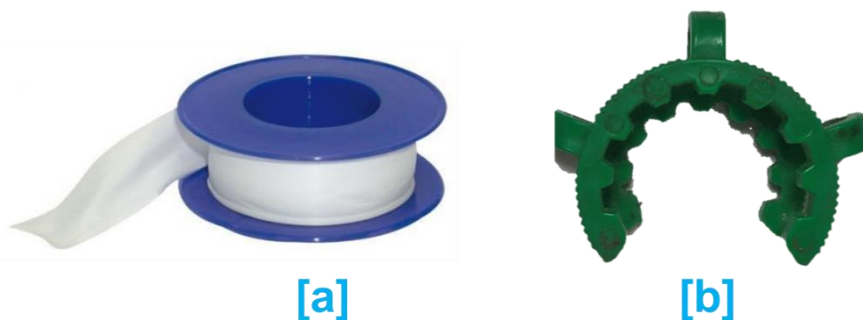


Figura 2.8. a) Cinta de teflón usada para evitar cualquier tipo de fuga. b) seguros de plásticos para mantener el tubo conectado en el sistema.

La síntesis de nanotubos de carbono se realizó a 850°C por 60 min con un flujo de 2.5 L/min de una mezcla de gases hidrogeno-argón o argón para cada una de las estructuras.

Una vez que está montado el equipo y el flujo está correcto, es decir que no presenta alguna variación, se encienden los hornos al mismo tiempo y se selecciona la temperatura de síntesis de 850 °C, se espera 5 min para que se estabilice y la temperatura permanezca constante. Se enciende el generador de frecuencias produciendo una nube uniforme y suficiente, es decir una nube que llene el espacio del vaso nebulizador. En el momento que la nube se transporta uniformemente se inicia la toma del tiempo. En la **figura 2.9a** se puede ver la solución dentro del nebulizador y en la **figura 2.9b** se ve la creación de la nube al encender el piezoeléctrico. Durante el tiempo de la síntesis es importante verificar que los hornos se encuentren a la misma temperatura, que el flujo de gas se mantenga constante, que la nube esté siempre presente y que todas las medidas de seguridad necesarias estén listas para que no existan fugas y afecte el proceso de síntesis.

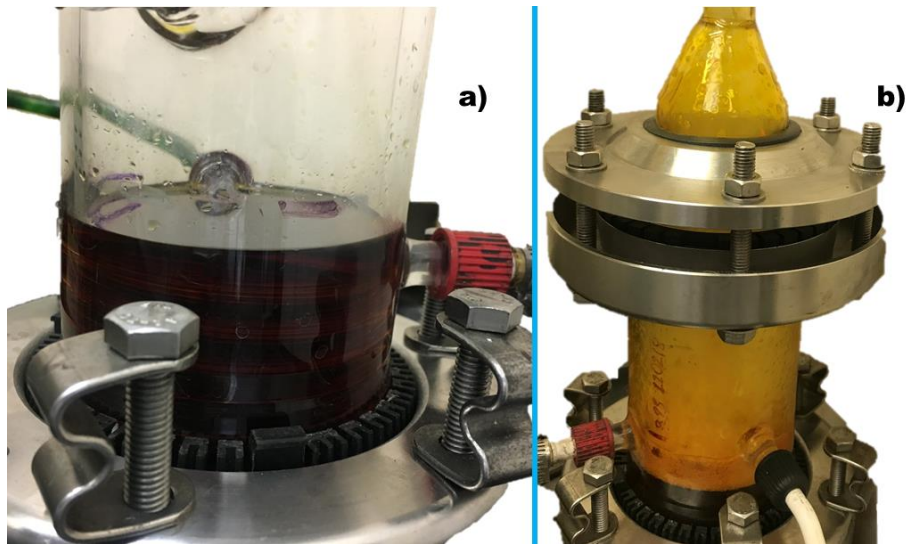


Figura 2.9. a) 350 ml de solución dentro del vaso nebulizador, b) vaso nebulizador con nube de gas y gotas generadas una vez encendido el piezoeléctrico.

Es importante que vidrio de seguridad de la campana extractora se mantenga abajo. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis se apagan los hornos y el generador de frecuencias. Se conectaron dos ventiladores en cada una de las salidas de los hornos para alcanzar la temperatura ambiente en el sistema. Posteriormente, se apaga el flujo de gas y agua y se procede a desmontar el sistema.

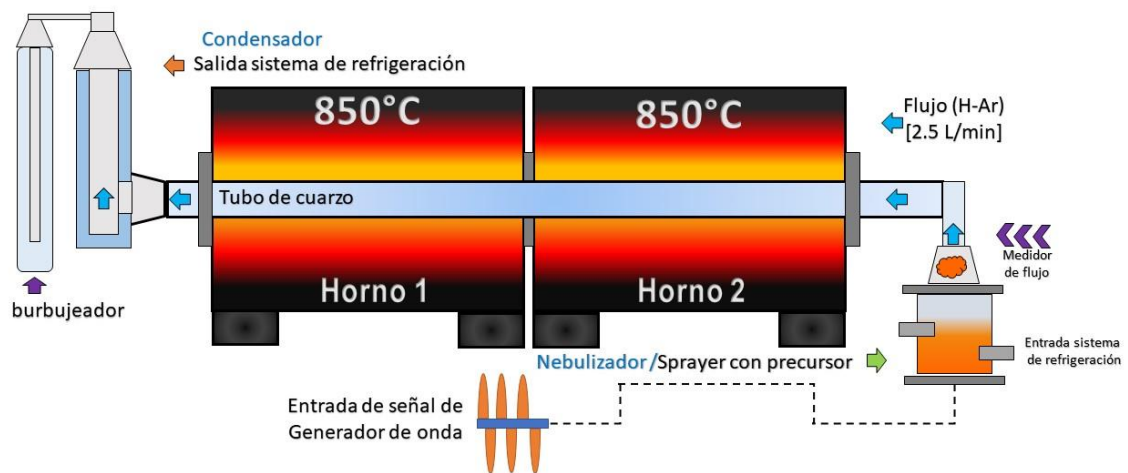


Figura 2.10. Representación esquemática del proceso de síntesis de los nanotubos de carbono por el método de deposición química de vapor usando un nebulizador conteniendo 350 ml de solución a 850°C y un flujo constante de argón-hidrogeno de 2.5 L/min por 60 minutos.

2.4. Obtención de muestra

Una vez teniendo el tubo de cuarzo a temperatura ambiente se dividió en 30 secciones cada sección de 2 cm. Acto seguido se raspó cada segmento y se obtuvieron 30 muestras. En el caso de las muestras faltantes, en algunas síntesis no se pudo obtener suficiente muestra (es decir ~10 mg, la cual es una cantidad apropiada para realizar análisis termogravimétrico). Para el proceso de raspado se usa una varilla de acero con un final apropiado y cuidadosamente se raspa cada sección de 2 cm. Se sacude el material raspado en un papel para pesar o en aluminio y se pesa el producto. Cabe mencionar que después de la síntesis, hay dos áreas del tubo de cuarzo que quedaron fuera del horno. En estas zonas se acumula material negro que es muy posible sea residuos de la síntesis. Para su recuperación, se sónica en un equipo ultrasónico ([Branson Ultrasonics™](#)) durante 25 minutos, se filtra la solución y se guarda para su caracterización posterior. De cada sección de 2 cm se obtiene muestra en forma de polvo después del raspado. Cada muestra se pesa y para poder conocer las áreas donde hay mayor crecimiento de estructuras.

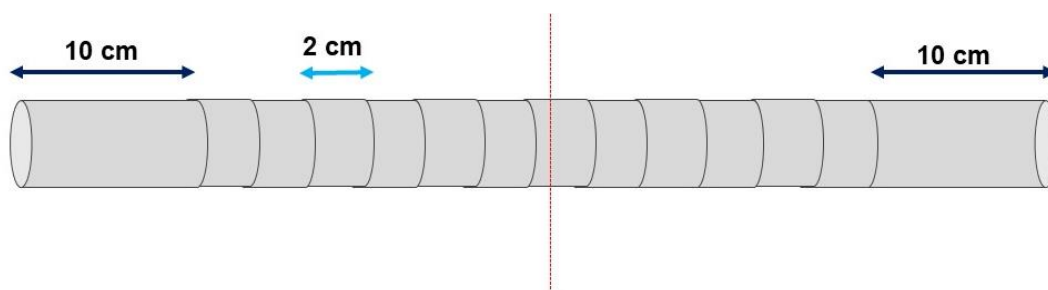


Figura 2.11. Esquema de segmentación del tubo de cuarzo cada 2 cm. Los segmentos de 10 cm quedan fuera del horno.

La cantidad de muestra de cada zona varió de acuerdo a su posición en el tubo de cuarzo. De la muestra, inclusive se pudo observar a simple vista cambios en las muestras. Hubo algunos aspectos de la muestra que se distinguía una de otra macroscópicamente. Cada muestra consiste en un polvo negro. Con el peso de cada muestra se identificaron áreas donde ocurrió mayor crecimiento. La

figura 2.12 demuestra una muestra (centímetro 34) vista lateral y superior obtenida después del raspado del tubo de cuarzo.

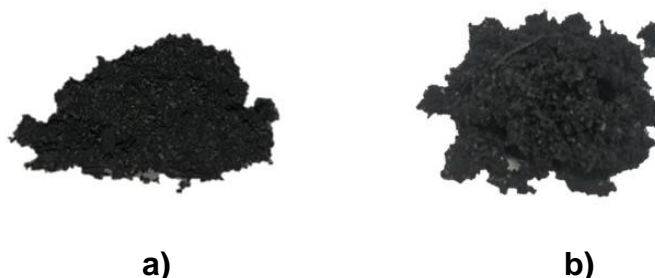


Figura 2.12. Fotografía lateral (a) y superior (b) de la muestra obtenida del centímetro 34.

Para la denominación original de las muestras se usa la siguiente notación: X-Y donde X es el centímetro de inicio y Y es el centímetro final. Para la presente investigación se seleccionaron los centímetros 28-30, 30-32, 32-34, 34-36, 36-38 y 60-62. Esto se decidió así debido a que la zona del cm 28 al cm 38 es la zona de mayor producción y regularmente presentan aspectos interesantes en lo concerniente a dopaje. El centímetro 60-62 es el centímetro representativo del segundo horno. La **figura 2.13** muestra un esquema de la manera en que se segmenta el tubo y las áreas de obtención de muestras.

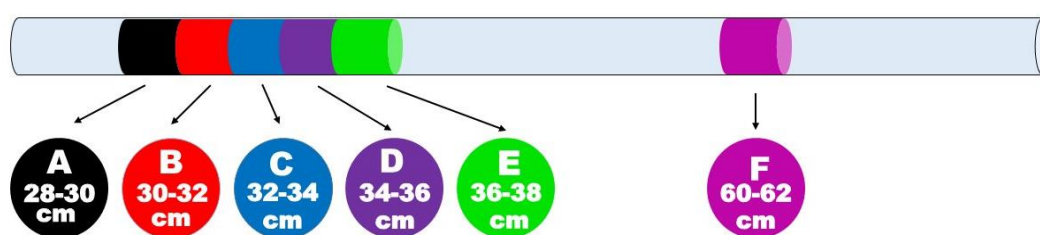


Figura 2.13. Representación esquemática de un tubo de cuarzo donde muestra los segmentos seleccionados denotando las muestras. (muestra A- centímetro 28-30, muestra B- centímetro 30-32, muestra C- centímetro 32-34, muestra D- centímetro 34-36, muestra E- centímetro 36-38 y muestra F- centímetro 60-62).

La **tabla 2.4** muestra la forma en que se reclasificaron las muestras y los nombres otorgados a cada una de las síntesis realizadas, por ejemplo, S1 corresponde a la primera síntesis realizada. Los números posteriores se refieren

al segmento del cual fue extraído. Para mayor facilidad, se denotaron mediante letras. Por lo tanto, en el caso de la primera síntesis, “A” correspondería a S1-28-30, “B” a S1-30-32 y así sucesivamente. A cada una de las letras se le otorgó un color que se usará para diferenciar cada una de las gráficas, si “A” corresponde al color negro, entonces la línea de la gráfica será del color demostrado. Este color se repetirá para cada una de las síntesis la única distinción correspondería a la diferente síntesis de la cual se obtuvo la muestra. En la **figura 2.14** se muestra una imagen de la forma en la cual se nombraron las muestras que aparecen en la **tabla 2.4**.

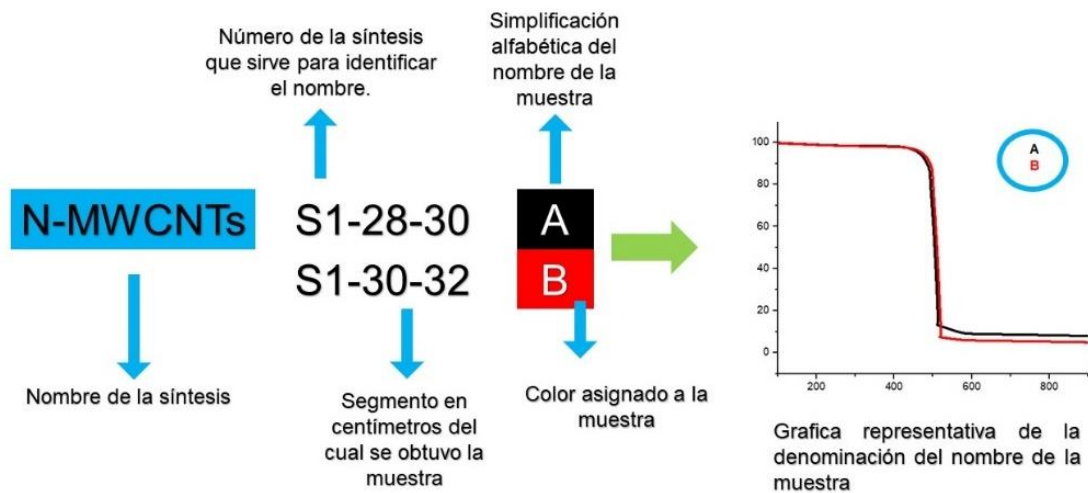


Figura 2.14. Demostración de interpretación de la **tabla 2.4** para nombrar las muestras.

SINTESIS	NOMBRE	
N-MWCNTS (3)	S1-28-30	A
	S1-30-32	B
	S1-32-34	C
	S1-34-36	D
	S1-36-38	E
	S1-60-62	F
N-B-MWCNTS (1%)	S4-28-30	A
	S4-30-32	B
	S4-32-34	C
	S4-34-36	D
	S4-36-38	E
	S4-60-62	F
N-B-MWCNTS (0.5%)	S5-28-30	A
	S5-30-32	B
	S5-32-34	C
	S5-34-36	D
	S5-36-38	E
	S5-60-62	F
B-MWCNTS (1%) H2-Argón	S6-28-30	A
	S6-30-32	B
	S6-32-34	C
	S6-34-36	D
	S6-36-38	E
	S6-60-62	F
B-MWCNTS (1%) Argón	S7-28-30	A
	S7-30-32	B
	S7-32-34	C
	S7-34-36	D
	S7-36-38	E
	S7-60-62	F
B-MWCNTS (0.5%) Argón	S8-28-30	A
	S8-30-32	B
	S8-32-34	C
	S8-34-36	D
	S8-36-38	E
	S8-60-62	F
B-MWCNTS (0.25%) Argón	S9-28-30	A
	S9-30-32	B
	S9-32-34	C
	S9-34-36	D
	S9-36-38	E
	S9-60-62	F

Tabla 2.4. Denominación para cada una de las muestras de cada síntesis, A-F son los colores correspondientes y asignación usada en las gráficas. El número 3 en paréntesis corresponde a la cantidad de veces que se repitió la síntesis.

2.5. Proceso de filtración.

Después de obtener las muestras de carbono del tubo de cuarzo, es necesario realizar un proceso de filtración para cada una de ellas, para que se dispersen los elementos que las componen y se considere una muestra con características de aleatoriedad de tal modo de poder hacer estadísticas adecuadas sobre los diámetros y otras características morfológicas. El equipo de filtrado consiste en un embudo Büchner, papel de filtro o membrana acoplada al fondo, un matraz Kitasato con una salida para una conexión y una pequeña bomba que hace el vacío.

La sonicación de la muestra en etanol y su posterior filtración mediante vacío es un procedimiento que se utiliza para tener una muestra homogénea, ya que, aun cuando las zonas de las que se extrae, son relativamente pequeñas, aun así, puede haber homogeneidades. Para tal efecto se procede como sigue: las muestras obtenidas fueron diluidas en 50 ml de etanol y dispersadas mediante sonicación ultrasónica por 25 min. Para su filtración se usa una membrana de nylon de tamaño de poro de 0.2 μm de tal manera que evitemos el filtrado de los NTC obtenidos (**figura 2.15**). El líquido sobrante tiene un color ámbar posiblemente correspondiente a residuos de ferroceno. Esta técnica es más rápida que la filtración habitual por gravedad y está indicada cuando dichos procesos de filtración son muy lentos (Tiller & Green, 1973).

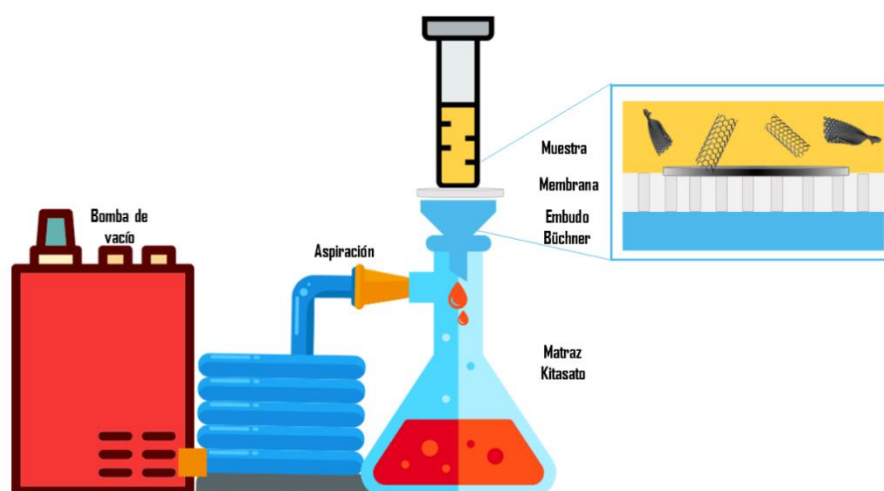


Figura 2.15. Esquema de proceso de filtración por decantación a vacío. La bomba de vacío ayuda a que el líquido en el que están los nanotubos traspase la membrana, quedando el material depositada sobre ella.

Como se mencionó arriba, se usaron membranas de nylon de grado comercial Whatman para el desarrollo de esta tesis, estas son generalmente diseñadas para estudios de gravimetría y para preparación de muestras para el análisis de instrumentos. La superficie de la membrana la hace propicia para un gran rango de procedimientos de filtración, ya que la superficie es lisa y plana asegurando que las estructuras se queden retenidas en la superficie. Las membranas son fabricadas a partir de una fina película polimérica para obtener un producto limpio, libres de contaminantes, son de baja tara es decir de mínimas imperfecciones, de adsorción de agua mínima y con niveles muy bajos de adherencia a las proteínas (Krifa & Yuan, 2016). La compatibilidad química hace estas membranas ideales para la detección de partículas en numerosos fluidos corrosivos (Lu et al., 2009).

En la **figura 2.16** se muestra la micrografía de la membrana de 25 mm con un tamaño de poro de 0.2 μm donde se observa la morfología de la superficie. Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido, FEI Helios Nanolab 600.

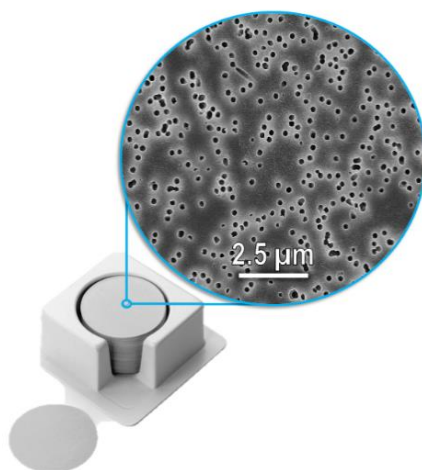


Figura 2.16. Membrana de nylon Sterlitech y la micrografía SEM de una parte de la superficie.

Una vez que se realizó el montaje del sistema de filtración y se agregó la solución final se obtuvieron membranas con NTC como lo muestra la **figura 2.17**. El procedimiento toma entre 30 min y 3 horas. Entre cada una de las filtraciones se

cambió la membrana y se lavó cada una de las piezas. De acuerdo a la **figura 2.18**, las membranas consisten en una parte circular negra, esto debido a la geometría del equipo y una parte blanca que es la parte que no fue contaminada por los NTC. Cada muestra se etiquetó y se guardó en papel aluminio para mantenerlas libres de contaminantes. Posteriormente se dejaron secar por durante 24 horas a 70°C en un horno de convención.



Figura 2.17. Muestra obtenida después de proceso de filtración depositada sobre una membrana de nylon. La parte negra corresponde la muestra S1-34-36.



Figura 2.18. Fotografía de proceso de filtración. En este caso se estaba filtrando la solución obtenida de la trampa usada en el método de CVD.

2.6. Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por *Scanning Electron Microscope*) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para formar una imagen, en vez de un haz de luz como los microscopios ópticos. Con estos microscopios es posible obtener imágenes de hasta 400 000 aumentos.

El funcionamiento del MEB se basa en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra para poder observar su morfología. El haz de electrones es emitido desde un cátodo de tungsteno o boruro de lantano y atraviesa una columna que se encuentra a una presión de alto vacío de aproximadamente 10^{-7} Torr. El haz al entrar en contacto con la superficie de la muestra produce electrones secundarios, que corresponde a los electrones que son dispersados por la muestra y que después son capturados mediante un detector (J. Yan et al., 2017). La electrónica del microscopio procesa estos datos para generar una imagen y proceder a su análisis (Xing et al., 2016).

Max Knoll desarrollo el primer microscopio electrónico en 1935, la resolución era alrededor de 100 μm . En 1938 el físico alemán Manfred Von Ardenne quien desarrollo aproximadamente 600 patentes se apoyó en los trabajos de Knoll y creo un equipo capaz de observar las superficies de las muestras. En 1942, Vladimir Zworykin demostró que los electrones secundarios proveen contraste topográfico. (Bogner, Jouneau, Thollet, Basset, & Gauthier, 2007). Posteriormente en 1963, Pease y Nixon (Oatley, C. W., Nixon, W. C., & Pease, 1966) agregaron 3 lentes magnéticos, siendo el instituto de Cambridge "Mark I" el primer prototipo para un SEM comercial. Este equipo no dista mucho de los de la actualidad. (Breton, 1999).

La morfología de las estructuras de carbono se observó mediante un SEM Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600 (**figura 2.19**), el cual es útil para análisis morfológico superficial por electrones secundarios y el análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) que es una opción que está incluida en este equipo. En la **figura 2.20** se observa el procedimiento para el

montaje de la muestra, éste consiste poner directamente una cantidad mínima (lo que la punta de una pinza de laboratorio pueda sostener) sobre una cinta de carbono adherida a un pin porta muestras. Este pin se introdujo dentro de la cámara del SEM.



Figura 2.19. SEM Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600. (Thermo Fisher Scientific. (2018) <https://www.fei.com/products/dualbeam/helios-nanolab/>).

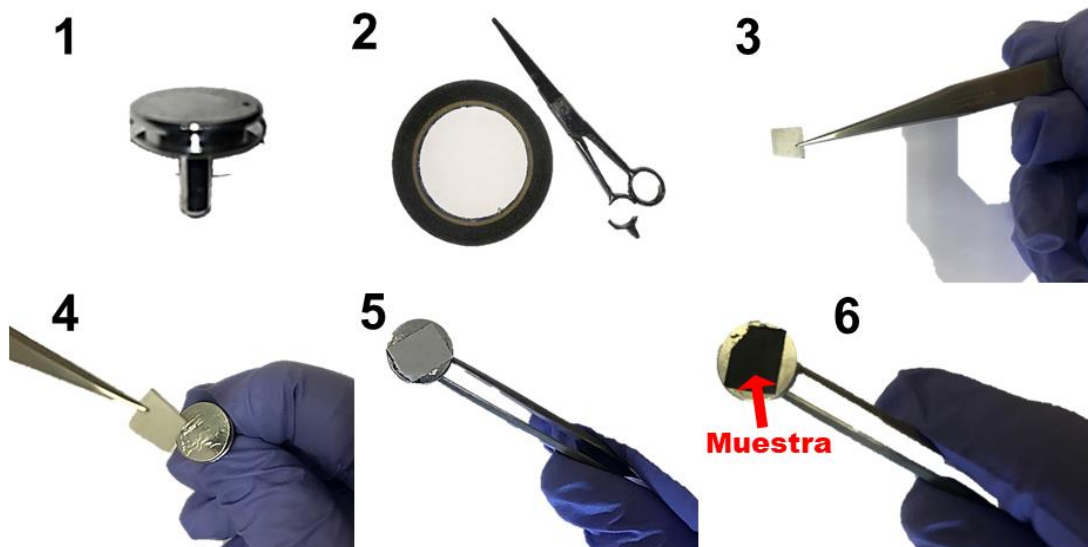


Figura 2.20. Proceso de montaje de muestra en cinta de carbono adherida a un pin de aluminio para su análisis SEM. En 1 se muestra el pin de aluminio que usualmente se usa para montar las muestras que se van observar. Este pin es de aluminio. En 2 se muestra un rollo de cinta de carbono y unas tijeras usadas para cortar un pequeño pedazo y pegarlo al pin. En 3 se muestra un pequeño un cuadro recortado de cinta de carbono de aproximadamente la superficie del pin.

En la 4 y 5 se aprecia cómo se debe de pegar la cinta teniendo cuidado que quede bien adherida sobre el pin metálico. En la 6 se muestra la cinta de carbono una vez que la cubierta de papel fue removida. Se coloca un poco de muestra sobre la cinta para proceder a su caracterización.

2.6. Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (MET) o mejor conocido por sus siglas en inglés TEM, se diferencia de los demás microscopios por atravesar las muestras con un haz de electrones de hasta 300 keV. Atraviesa muestras de espesor de hasta 150 nm (Silva-Pereira, 2017). Los electrones son acelerados y controlados por lentes magnéticas. Estos electrones atraviesan la muestra y en algunos casos son dispersados y recolectados por diferentes sensores y estos a su vez digitalizan la información que da como resultado imágenes que representan aspectos morfológicos de la muestra en estudio. El TEM fue desarrollado por el alemán Ernest Ruska en 1931 (Fisher, 1996). El primer microscopio electrónico de transmisión comercial lo construyó Siemens en 1939 (Bogner et al., 2007). La preparación de la muestra para analizarla se muestra en la **figura 2.21** y el proceso es el siguiente: primero se lava muy bien un vial de vidrio mediante el proceso acetona-etanol-isopropanol y secado en un horno de convección por gravedad; en seguida se vierte etanol en el vial de vidrio y se pone 5 mg de muestra. Se requiere de extrema limpieza para este proceso de tal manera que no haya alguna contaminación. La muestra se dispersa por 20 min. El etanol adquiere una coloración tenue y se deja caer dos gotas de la solución contenida dentro del vial sobre una rejilla de cobre de la marca formvar. La rejilla contiene las estructuras y se coloca dentro de un horno a 67°C por 48 horas. Las rejillas se colocan dentro de una caja se etiquetan como se puede apreciar en la **figura 2.22**. Esta rejilla se coloca dentro de la cámara del TEM. Para el análisis de nuestras muestras usamos un Microscopio Electrónico de Transmisión HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV) que tiene una resolución de 1.8 Å, en HRTEM.



Figura 2.21. Proceso de preparación de muestra para TEM: [a] vial conteniendo etanol previamente lavado mediante el proceso acetona-etanol-isopropanol; [b] se introduce la muestra y se sónica durante 20 min; [c] vial después de sonicarse donde se puede apreciar un tenue cambio en su coloración; [d] representación esquemática de la colocación de dos gotas de la solución sobre la rejilla; [e] esquema de una rejilla de cobre con NTC; [f] se introduce las rejillas a un horno a 67°C por 48 horas.

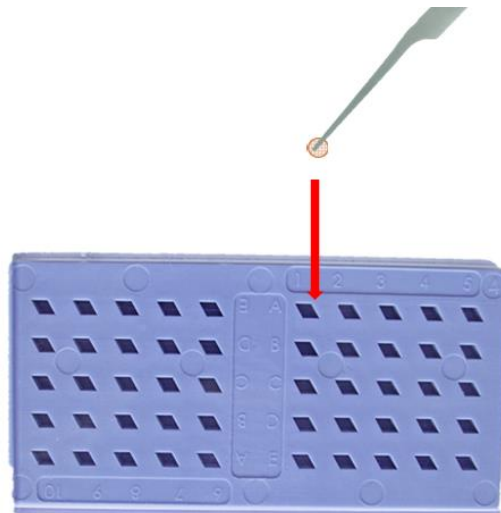


Figura 2.22. representación esquemática de una caja contenedora de rejillas. En la imagen se puede observar una pinza colocando dentro de uno de los espacios la rejilla de cobre, esta caja tiene una forma de poder nombrar las muestras en el caso de esta correspondería a la 1-A.

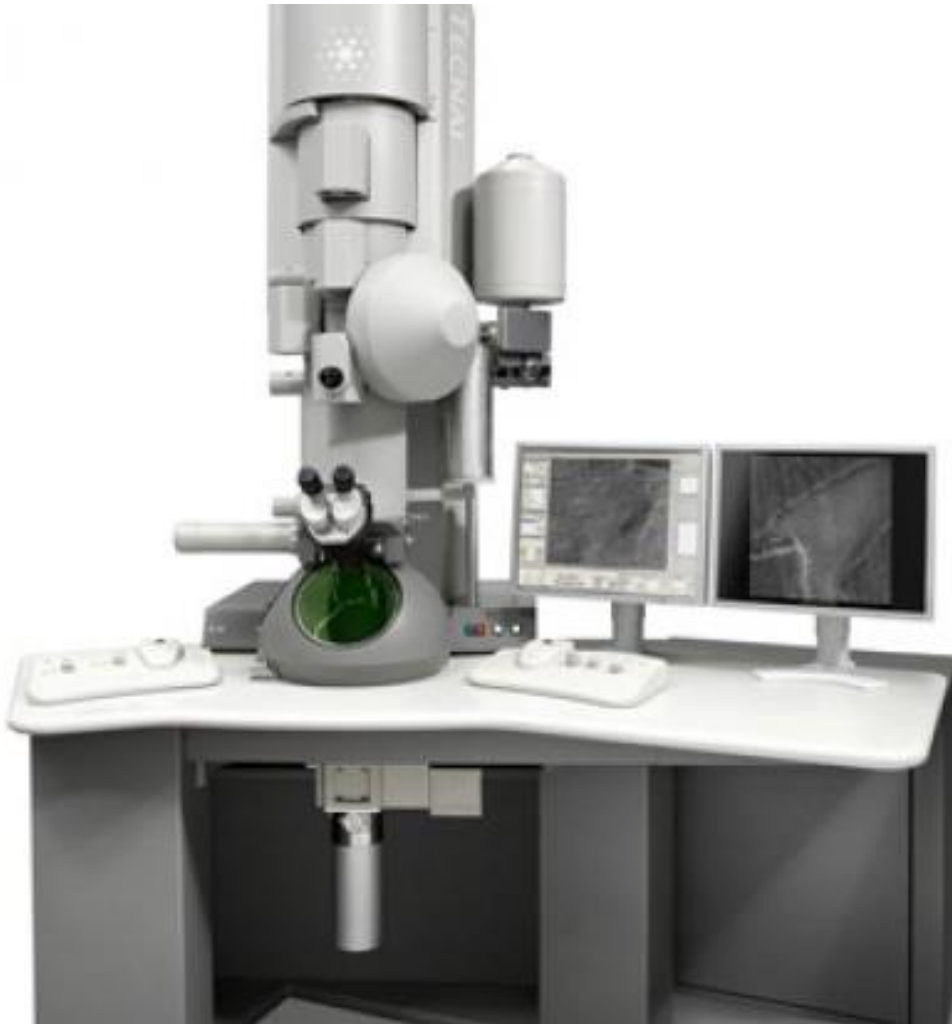


Figura 2.23. Microscopio Electrónico de Transmisión HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV).

2.7. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico o TGA por sus siglas en inglés por *termogravimetric analysis* es una técnica de caracterización utilizada para conocer la estabilidad térmica de un material, así como la fracción de sus impurezas o componentes. Esto se obtiene mediante la cuantificación del cambio de peso a medida que la muestra es calentada en una atmósfera inerte u oxidativa. (Mansfield, Kar, & Hooker, 2010). En nuestro laboratorio contamos con un TGA 4000 System, 100-240V/50-60Hz cuyo diseño es compacto y cuenta con un horno de cerámica. El equipo tiene las especificaciones de la **tabla 2.5** y usamos una cubeta de cerámica. La preparación de la muestra es simple el sistema debe de tener el peso de la cubeta como referencia y después se debe de colocar más de 5 mg

dentro del porta muestras. Se selecciona el gas a usar, que puede ser oxígeno nitrógeno y se elige el rango de temperatura. Usualmente para estructuras de carbono se usa de 30 °C a 900°C con una rampa de 10 °C/min con un flujo de oxígeno de 20 L/min. El proceso se verifica en tiempo real en el software del sistema. Las temperaturas de oxidación máxima se obtienen realizando una primera derivada a la curva obtenida mediante el software para Graficar OriginLab Corporation©, esta técnica se desarrolló con el fin de obtener una representación digital de la combustión(oxidación) de muestras de carbono (Wagoner & Winegartner, 2010). Nos indica la velocidad de perdida máxima debido al carbón fijo , la temperatura final es cuando el material combustible se ha consumido en su totalidad y nos proporciona información sobre el residuo. (González-Rojas & Barraza-Burgos, 2009).

Especificaciones	
21 CFR Parte 11 Compatible	Si
Temperatura Máxima	1000 °C
Nombre de modelo	TGA 4000
Portable	No
Tipo de tecnología	análisis térmico
Peso	16.0 kg

Tabla 2.5. Especificaciones de equipo TGA 400.

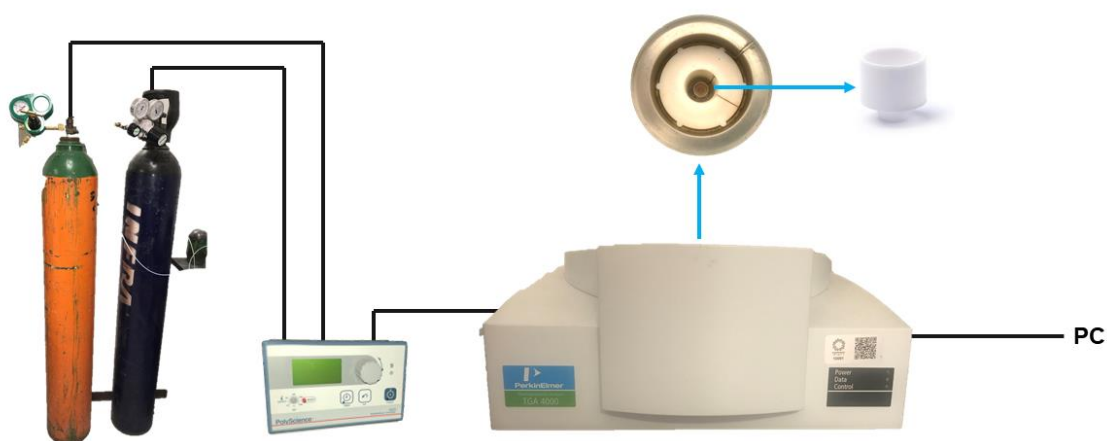


Figura 2.24. Sistema de TGA con tanques de gas de nitrógeno y oxígeno, se observa el horno cerámico y el porta muestras.

2.8. Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución, esta técnica nos proporciona información sobre su composición química y estructural de compuestos orgánicos y/o inorgánicos Utiliza la dispersión inelástica o dispersión Raman de una luz monocromática. Se pueden usar tres tipos de láser, uno el rango de la luz visible, el infrarrojo y el ultravioleta cercano (Ian & Howell, 2001). La caracterización se basa en incidir un haz de luz sobre la muestra, la luz dispersada nos muestra la información de vibraciones presentadas por la muestra, estas son características de cada material. La luz que se dispersa presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, lo cual nos permite obtener información sobre el tipo de vibraciones que se detectaron y que son características del material que se estudia (Torche , 2017). Las diferencias entre los números de onda de la luz dispersada y la radiación incidente se deben a la transición inducida entre los estados vibracionales de la molécula (Andrea C. Ferrari & Basko, 2013). Los átomos y los iones se enlazan para formar moléculas y redes cristalinas, se someten a movimientos vibracionales y rotacionales. Cada uno de estos movimientos corresponden a valores que determinan la energía molecular.

El equipo con el cual fueron realizadas las mediciones es un In via micro-Raman de la marca *Renishaw* mostrado en la **figura 2.25**, este contiene los siguientes componentes. Una fuente de luz monocromática y dos láseres, uno verde de 514 nm y 20 mW marca *Spectra-Physic* y otro rojo de 633 nm y 50 mW marca *Renishaw*, una Rejilla de difracción para dividir la luz dispersada en longitudes de onda y un fotodetector para medir la luz dispersada (cámara CCD). El equipo está conectado a una computadora para la obtención, registro y manipulación de los espectros Raman mediante el uso del software.



Figura 2.25. Espectrómetro Micro-Raman Renishaw.

El montaje para el análisis de nanotubos de carbono se realiza colocando una cinta de doble cara sobre un portaobjetos, se coloca una pequeña cantidad de muestra y se elimina el exceso como se puede ver en la **figura 2.26**.



Figura 2.26. Montaje de muestra sobre cinta de doble cara adherido a un portaobjetos.

2.9. Difracción de Rayos X

La técnica de caracterización por difracción de rayos x es usada para identificar sólidos en estado cristalino. Los cristales, por su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos-X en direcciones determinadas y los amplifican

por interferencia constructiva, cuando un haz de rayos-X interactúa contra la superficie de un cristal forma un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera etapa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión, originando un difractograma. (Cao, Xu, Liang, Wu, & Wei, 2001). Mediante este tipo de estudios es posible identificar los materiales de acuerdo a los patrones de difracción. El patrón que genera, a medida que cambia el ángulo, la difracción de los rayos X es una característica propia del material que se estudia, siempre y cuando sea cristalino. Con esto podemos conocer las características cristalográficas del material y se clasifican mediante el uso de una base de datos (*PDF- Powder Diffraction Files*).

Usamos un Difractómetro de Rayos X, *SmartLab RIGAKU* como se puede ver en la **figura 2.27** por el método de polvos en un ángulo de 10° a 90° , un tamaño de paso de 0.001 generando un tiempo aproximado de 22 min. La preparación de muestra se basa en colocar una cantidad del material con una espátula sobre el portamuestras del equipo sin aplanar y evitando que salga de la zona donde impactará los rayos X. Se introduce dentro de la cámara y se asegura que este cerrado para poder comenzar la medición. Se usa el software COD para obtener los PDF o archivo de difracción de polvos. Para poder identificar los nanotubos de carbono se debe de tomar en cuenta los precursores con los que se realizó la síntesis y comúnmente se usa el grafito y carburo de hierro. Es importante en este caso, debido a que es un material nanoscópico que realmente se encuentra distribuido de forma aleatoria. Si no es el caso es muy posible que las intensidades del patrón no coincidan con lo que marca los archivos de PDF.



Figura 2.27. DRX SmartLab RIGAKU (Rigaku Corporation and its Global Subsidiaries (2018) <https://www.rigaku.com/>)

2.10 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

El XPS es un instrumento de caracterización de materiales que usa el principio del efecto fotoeléctrico. Se emite un haz de fotones de inspección con energía conocida, impacta un material y genera una excitación. La energía incidente excede a la energía de enlace y los electrones son liberados con una energía cinética que es detectada y convertida en una señal digital o espectro (Y. Yan et al., 2015) Esta técnica nos permite conocer la composición elemental de los materiales. Se utiliza para analizar compuestos inorgánicos, cerámicos, semiconductores, catalizadores, bio-materiales, aleaciones metálicas, nanomateriales, piezas óseas, minerales, recubrimientos, entre otros. (Moulder, 2018). En el caso de NTC nos ayuda a conocer la composición elemental superficial. Mediante la inspección de alta resolución se obtiene un espectro más detallado donde es posible conocer las especies químicas de los elementos superficiales.

Para nuestro estudio se usó un XPS PHI 5000 VersaProbe II el cual emplea un haz de rayos X Al-Ka monocromático cuyo tamaño de spot puede ser de 9 a 200 μm . La muestra se debe sonicar en etanol por 20 min y se filtra. Posteriormente

se deja secar y se obtiene el material en polvo. Sobre un portamuestras se usa cinta de cobre de doble cara sobre la cual se coloca una cantidad de muestra. Se realiza un barrido de inspección y después alta resolución para ciertos elementos como carbono, oxígeno, nitrógeno, hierro y boro para el caso de los NTC de este estudio.



Figura 2.28. (XPS): PHI 5000 VersaProbe II (ULVAC-PHI, INCORPORATED <https://www.ulvac-phi.com/en/products/xps/versaprobe-iii/>).

Bibliografía capítulo 2

- Adjizian, J. J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., ... Ewels, C. P. (2014). Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 66, 662–673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.064>
- Agnoli, S., & Favaro, M. (2016). Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14), 5002–5025. <https://doi.org/10.1039/c5ta10599d>
- Anton, S. R., & Sodano, H. A. (2007). A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006). *Smart Materials and Structures*, 16(3). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/3/R01>
- Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., & Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron*, 38(4), 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008>
- Breton, P. J. (1999). From Microns to Nanometers: Early Landmarks in the Science of Scanning Electron Microscope Imaging. *Scanning Microscopy*, 13(1), 1–6.
- Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D., & Wei, B. (2001). X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344(1–2), 13–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00671-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00671-6)
- Che, G., Lakshmi, B. B., Martin, C. R., Fisher, E. R., & Ruoff, R. S. (1998). Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method, 4756(16), 260–267.
- Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2004). Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 362(1823), 2223–2238. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1437>
- Endo, M., Kim, Y. ., Hayashi, T., Nishimura, K., Matusita, T., Miyashita, K., & Dresselhaus, M. . (2001). Vapor-grown carbon fibers (VGCFs). *Carbon*, 39(9), 1287–1297. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5)
- Esakkimuthu, T., Sivakumar, D., & Akila, S. (2014). Application of nanoparticles in wastewater treatment. *Pollution Research*, 33(3), 567–571.
- Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18).
- Fisher, R. M. (1996). 2.13 Highlights in the development of electron microscopy in the United States: A bibliography and commentary of published accounts and EMSA records. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 96(C), 347–382. [https://doi.org/10.1016/S1076-5670\(08\)70055-7](https://doi.org/10.1016/S1076-5670(08)70055-7)
- Ghoranneviss, M., & Elahi, A. S. (2016). Review of carbon nanotubes production by thermal chemical vapor deposition technique. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 629(1), 158–164. <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1107817>

- Glerup, M., Castignolles, M., Holzinger, M., Hug, G., Loiseau, A., & Bernier, P. (2003). Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 0(20), 2542. <https://doi.org/10.1039/b303793b>
- González-Rojas, A.-F., & Barraza-Burgos, J. M. (2009). Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento. *Revista Ingeniería e Investigación*, 29(2), 25–34.
- Ian, R., & Howell, G. M. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy*. Lewis, Ian R. Edwards, Howell G. M. <https://doi.org/10.1201/9781420029253.ch8>
- Iijima, S. (2002). Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1–4), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00869-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00869-4)
- Ismail, A. F., Das, R., Abd Hamid, S. B., Annuar, M. S. M., Ramakrishna, S., & Ali, M. E. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Desalination*, 354, 160–179. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.032>
- Jang, J. H., Lim, S. C., Duong, D. L., Kim, G., Yu, W. J., Han, K. H., ... Lee, Y. H. (2010). Doping of Carbon Nanotubes Using Low Energy Ion Implantation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(6), 3934–3939. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1989>
- Jiang, L., & Gao, L. (2003). Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles. *Carbon*, 41(15), 2923–2929. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00339-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00339-7)
- Jones, A. C., & Hitchman, M. L. (2009). Overview of Chemical Vapour Deposition.
- Kamins, T. I. (2006). Structure and Properties of LPCVD Silicon Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(3), 686. <https://doi.org/10.1149/1.2129733>
- Kauffman, G. B. (1983). The discovery of ferrocene, the first sandwich compound. *Journal of Chemical Education*, 60(3), 185. <https://doi.org/10.1021/ed060p185>
- Kealy, T. J., & Pauson, P. L. (1951). A new type of organo-iron compound. *Nature*, 168(4285), 1039–1040. <https://doi.org/10.1038/1681039b0>
- Keru, G., Ndungu, P. G., & Nyamori, V. O. (2015). Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 153, 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.020>
- Kodas, T. T., & Hampden-Smith, M. J. (2007). Overview of Metal CVD. *The Chemistry of Metal CVD*, 429–498. <https://doi.org/10.1002/9783527615858.ch9>
- Kong, J., Franklin, N. R., & Zhou, C. (2000). PDF_Science287-622.pdf, 287(January), 622–625.
- Koós, A. A., Dillon, F., Obratzsova, E. A., Crossley, A., & Grobert, N. (2010). Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 48(11), 3033–3041. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.026>
- Krifa, M., & Yuan, W. (2016). Morphology and pore size distribution of electrospun and centrifugal forcespun nylon 6 nanofiber membranes. *Textile Research Journal*, 86(12), 1294–1306. <https://doi.org/10.1177/0040517515609258>
- Kudashov, A. G., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G., Asanov, I. P., Shubin, Y. V., Yudanov, N. F., ... Abrosimov, O. G. (2004). Influence of Ni-Co catalyst composition on nitrogen content in carbon nanotubes. *Journal of Physical*

- Chemistry B*, 108(26), 9048–9053. <https://doi.org/10.1021/jp048736w>
- Lewis, D. J., Tedstone, A. A., Zhong, X. L., Lewis, E. A., Rooney, A., Savjani, N., ... O'Brien, P. (2015). Thin films of molybdenum disulfide doped with chromium by aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD). *Chemistry of Materials*, 27(4), 1367–1374. <https://doi.org/10.1021/cm504532w>
- Lin, L.-Y., Leu, Y.-A., Yeh, M.-H., Tien, T.-C., Lo, S.-C., Li, Y.-S., ... Lin, J.-J. (2017). Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.118>
- Lu, L.-M., Zhang, L., Qu, F.-L., Lu, H.-X., Zhang, X.-B., Wu, Z.-S., ... Yu, R.-Q. (2009). A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: enhancing sensitivity through a nanowire array strategy. *Biosensors & Bioelectronics*, 25(1), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.06.041>
- Mansfield, E., Kar, A., & Hooker, S. A. (2010). Applications of TGA in quality control of SWCNTs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3), 1071–1077. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3319-2>
- Meyerson, B. S. (1992). UHV/CVD Growth of Si and Si:Ge Alloys: Chemistry, Physics, and Device Applications. *Proceedings of the IEEE*, 80(10), 1592–1608. <https://doi.org/10.1109/5.168668>
- Moulder, J. F. (2018). The impact of the scanning XPS microprobe on industrial applications of X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.04.003>
- Muñoz-Sandoval, E., Cortes-López, A. J., Flores-Gómez, B., Fajardo-Díaz, J. L., Sánchez-Salas, R., & López-Urías, F. (2017). Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon*, 115, 409–421. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.010>
- Muñoz-Sandoval, E., Fajardo-Díaz, J. L., Sánchez-Salas, R., Cortés-López, A. J., & López-Urías, F. (2018). Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. *Scientific Reports*, 8(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20079-9>
- Oatley, C. W., Nixon, W. C., & Pease, R. F. W. (1966). Scanning electron microscopy of nitrides. *Scanning Electron Microscopy. Advances in Electronics and Electron Physics*, 21, 181–247.
- Rao, C. N. R., & Govindaraj, A. (2002). Carbon nanotubes from organometallic precursors. *Accounts of Chemical Research*, 35(12), 998–1007. <https://doi.org/10.1021/ar0101584>
- Romero, A. H., Muñoz-Sandoval, E., Terrones, M., Morán-López, J. L., López-Urías, F., & Reyes-Reyes, M. (2005). Creation of Helical Vortices during Magnetization of Aligned Carbon Nanotubes Filled with Fe: Theory and Experiment. *Physical Review Letters*, 94(21), 1–4. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.94.216102>
- Romo-Herrera, J. M., Terrones, M., Terrones, H., Dag, S., & Meunier, V. (2007). Covalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: Designing new materials. *Nano Letters*, 7(3), 570–576. <https://doi.org/10.1021/nl0622202>
- Savage, N., & Diallo, M. S. (2005). Nanomaterials and water purification:

- Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(4–5), 331–342. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-7523-5>
- Scheuer, C. J., Cardoso, R. P., Mafra, M., & Brunatto, S. F. (2013). AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. *Surface and Coatings Technology*, 214, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.060>
- Scheuer, C. J., Cardoso, R. P., Zanetti, F. I., Amaral, T., & Brunatto, S. F. (2012). Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. *Surface and Coatings Technology*, 206(24), 5085–5090. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.022>
- Shah, a., Ates, M. N., Kotz, S., Seo, J., Abraham, K. M., Somu, S., & Busnaina, a. (2014). A Layered Carbon Nanotube Architecture for High Power Lithium Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(6), A989–A995. <https://doi.org/10.1149/2.052406jes>
- Sidik, R. A., Anderson, A. B., Subramanian, N. P., Kumaraguru, S. P., & Popov, B. N. (2006). O₂ reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: Experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(4), 1787–1793. <https://doi.org/10.1021/jp055150g>
- Singh, D. K., Iyer, P. K., & Giri, P. K. (2010). Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diamond and Related Materials*, 19(10), 1281–1288. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.003>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., ... Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>
- Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-herrera, J. M., Cruz-silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., ... Terrones, M. (2007). Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube, 1(4), 369–375.
- Terrones, M., Filho, A. G. S., & Rao, A. M. (2007). Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications, 566, 531–566. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_17
- Terrones, M., Jorio, A., Endo, M., Rao, A. M., Kim, Y. A., Hayashi, T., ... Dresselhaus, M. S. (2004). New direction in nanotube science. *Materials Today*, 7(9), 30–45. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00628-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00628-5)
- Terrones, M., Redlich, P., Grobert, N., Trasobares, S., Hsu, W., Terrones, H., ... Walton, D. R. M. (1999). Carbon Nitride Nanocomposites: Formation of Aligned C_xN_y Nanofibers. *Advanced Materials*, 11(8), 655–658.
- Terrones, M., Terrones, H., Grobert, N., Hsu, W. K., Zhu, Y. Q., Hare, J. P., ... Cheetham, A. K. (1999). Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures. *Applied Physics Letters*, 75(25), 3932–3934. <https://doi.org/10.1063/1.125498>
- Tiller, F. M., & Green, T. C. (1973). Role of porosity in filtration IX skin effect with highly compressible materials. *AIChE Journal*, 19(6), 1266–1269. <https://doi.org/10.1002/aic.690190633>
- Titirici, M. M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007). Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons. *Journal of Materials Chemistry*, 17(32), 3412–3418. <https://doi.org/10.1039/b703569a>
- Torche, A., Mauri, F., Charlier, J.-C., & Calandra, M. (2017). The Raman fingerprint of rhombohedral graphite.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.041001>
- Villalpando-Páez, F., Romero, A. H., Muñoz-Sandoval, E., Martínez, L. M., Terrones, H., & Terrones, M. (2004). Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 386(1–3), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.052>
- Wagoner, C. L., & Winegartner, E. C. (2010). Further Development of the Burning Profile. *Journal of Engineering for Power*, 95(2), 119. <https://doi.org/10.1115/1.3445697>
- Wang, B. N., Bennett, R. D., Verploegen, E., Hart, A. J., & Cohen, R. E. (2007). Quantitative characterization of the morphology of multiwall carbon nanotube films by small-angle X-ray scattering. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(16), 5859–5865. <https://doi.org/10.1021/jp068895a>
- Wang, X., Schlögl, R., Thomas, A., Frank, B., Su, D. S., Paraknowitsch, J., & Zhang, J. (2010). Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry. *ChemSusChem*, 3(2), 169–180. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900180>
- Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Bitter, J. L., & Howard Fairbrother, D. (2010). Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3), 1003–1014. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3332-5>
- Xiao, K., Wu, H., Lv, H., Wu, X., & Qian, H. (2013). The study of the effects of cooling conditions on high quality graphene growth by the APCVD method. *Nanoscale*, 5(12), 5524–5529. <https://doi.org/10.1039/c3nr00524k>
- Xing, Z., Ju, Z., Zhao, Y., Wan, J., Zhu, Y., Qiang, Y., & Qian, Y. (2016). One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 6(April), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep26146>
- Yan, J., Gong, J. L., Zeng, G. M., Song, B., Zhang, P., Liu, H. Y., ... Li, X. D. (2017). Carbon nanotube-impeded transport of non-steroidal anti-inflammatory drugs in Xiangjiang sediments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.023>
- Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F.-X., Yang, H. Bin, Liu, B., & Yang, Y. (2015). Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 44(10), 3295–3346. <https://doi.org/10.1039/C4CS00492B>
- Zhong, D. Y., Zhang, G. Y., Liu, S., Wang, E. G., Wang, Q., Li, H., & Huang, X. J. (2001). Lithium storage in polymerized carbon nitride nanobells. *Applied Physics Letters*, 79(21), 3500–3502. <https://doi.org/10.1063/1.1419034>

CAPÍTULO 3: Resultados y Discusión

Las muestras fabricadas para este trabajo fueron cuidadosamente preparadas para su caracterización de acuerdo a lo descrito en el capítulo 2. Es muy importante que el manejo, clasificación y almacenaje sea muy cuidadoso para que los resultados sean representativos y puedan reproducirse sin problema. En este capítulo presentamos los diversos resultados obtenidos con los equipos que forman parte del Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN).

3.1. Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)

La morfología de cada una de las estructuras de carbono fueron observadas por el microscopio electrónico de barrido. En la **figura 3.1** se puede observar las imágenes SEM correspondientes a los diferentes nanotubos de carbono de múltiples capas dopados con nitrógeno (N-MWNTCs) obtenidos mediante el raspado de los centímetros considerados: a) muestra S1-28-30 (que corresponde al raspado del centímetro 28 al 30, de igual manera es para las imágenes siguientes); b) muestra S1-30-32; c) muestra S1-32-34; d) muestra S1-34-36; e) muestra S1-36-38; f) muestra S1-60-62. Se ha denotado S1 al principio porque corresponde a la primera síntesis que se hizo. La síntesis S1 corresponde al uso de bencilamina, tolueno, ferroceno.

De acuerdo con la **figura 3.1a**, los N-MWCNTs de esta zona presentan las siguientes características, por una parte, exhiben un grado alto de uniformidad ya que su diámetro se encuentra entre 90 y 110 nm. Otro aspecto que se nota es que posiblemente haya una alta distribución de nanopartículas en estos nanotubos (zonas circulares pequeñas con tonalidad más clara). También podemos ver que la mayoría de estos nanotubos son rectos, pero también aparecen una gran cantidad de nanotubos más pequeños. Este hecho nos puede indicar que en algunas partes de los nanotubos son frágiles y se fracturan fácilmente. La **figura 3.1b** corresponde a la muestra S1-30-32. En esta imagen se ve claramente que existen dos tipos de nanotubos, unos muy delgados (diámetro 20-30 nm) y al parecer pequeños en longitud y otros con diámetros de

hasta 160 nm. Se observa que en el caso de los NTC gruesos su superficie contiene aparentemente menos nanopartículas. Además, a esta magnificación la superficie se ve uniforme y con morfología recta. Sin embargo, los NTC pequeños están desordenados y probablemente están distribuidos entre los NTC largos como se puede apreciar en la **figura 3.1b**. La **figura 3.1 c** corresponde a la muestra S1-32-34. Aquí se observan NTC más delgados entre 60 a 90 nm, aproximadamente. Al igual que los casos anteriores, en su superficie se observan pequeños defectos en forma de forúnculos donde se puede apreciar una tonalidad más clara que muy posiblemente corresponden a nanopartículas metálicas. También se observan NTC con diámetros menores (entre 20 y 30 nm), pero son muy pocos en esta imagen. La **figura 3.1d** es una imagen SEM de la muestra S1-34-36 donde se exhiben NTC curvos de diámetros de 40 y 60 nm. En este caso también es posible observar algunas piezas posiblemente de carbono (ver flecha roja). Note que en algunos casos (flecha azul) pareciera que un nanotubo sale de otro. En los NTC curvos, no se distinguen apreciablemente defectos en su superficie. Esta situación en conjunto con las morfologías anteriormente observadas nos permite suponer que las nanopartículas catalizadoras posiblemente formadas después de un tiempo en la nube acarreada por los gases ya no llegan hasta esta zona. En la **figura 3.1e** se muestra la zona S1-36-38, correspondiente al último segmento tomado del primer horno, las estructuras de carbono muestran un diámetro de aproximadamente de 80 nm y algunos de hasta 110 nm. Esta zona presenta NTC fragmentados (ver flecha roja) y en algunos casos se observan ramificaciones que salen de un NTC con diámetro menor de aproximadamente 20 nm (ver flecha azul). Este tipo de morfologías se han llamado *branches* en inglés denotando a especie de ramas que salen de los NTC principales. La **figura 3.1f** corresponde a la zona central del segundo horno (S1-60-62). El diámetro de estos nanotubos es relativamente muy pequeño si los comparamos a los casos previos, va entre los 30 y 50 nm. A esta magnificación los NTC se observan sin muchos defectos en su superficie, aparentemente no se encuentran fragmentados tampoco. Una característica peculiar de esta zona es que la mayoría de los NTC son curvos se encuentran entrelazados y aparentemente son de muy pocas capas ya que, a la

magnificación de 50000 X, se ven transparentes usando 5 kV para generar el haz de electrones.

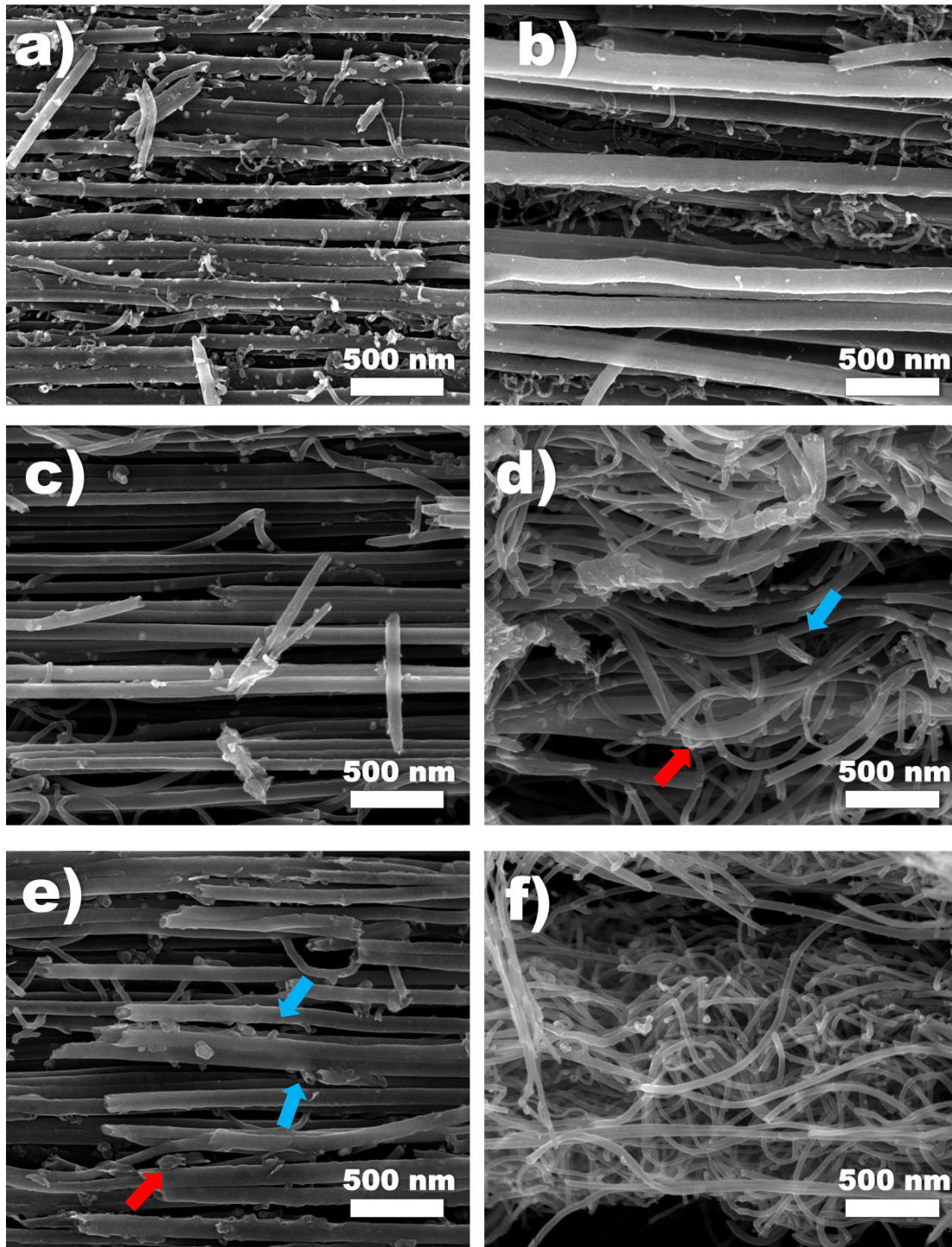


Figura 3.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras producidas a 850°C. Cada imagen corresponde a NTC de los centímetros definidos en el texto.

En la **figura 3.2** se muestran diferentes otros aspectos de NTC fabricados utilizando solamente bencilamina como precursor de carbono y nitrógeno. Regularmente, estos NTC son generados desde el sustrato es decir es un crecimiento desde la base (*root growth* en inglés). Es decir, Las nanopartículas catalizadoras se forman en el sustrato de cuarzo y cuando llegan a un estado saturado de carbono inicia el crecimiento de NTC. Por lo general son NTC multicapa. Por ejemplo, en la **figura 3.2a**, correspondiente a S1-28-30 se muestra una región plana de un manojito de NTC. Esta morfología plana viene del hecho de que su crecimiento se lleva a cabo en una parte del tubo de cuarzo muy pequeña donde no se manifiesta la curvatura del tubo de cuarzo. La misma zona observada mediante electrones retrodispersados es mostrada en la **figura 3.2b**, donde claramente se distinguen pequeños puntos brillantes que corresponden a un material con un número atómico mayor que del carbono, muy posiblemente hierro o carburo de hierro (Romero et al., 2005). A esta magnificación es difícil apreciarlo, pero la morfología que se puede distinguir es tipo cónica (ver flecha roja). En la **figura 3.2c** vemos una imagen SEM obtenida con electrones secundarios a mayor magnificación que la anterior. En esta imagen es fácil apreciar que aparte de los NTC con diámetros grandes (~160 nm) hay muchos NTC con diámetros muy pequeños (30 nm) enredados en los NTC grandes. En esta imagen no es posible apreciar bien las nanopartículas catalizadoras, lo cual nos puede indicar que las capas son muchas. Para ver las nanopartículas catalizadoras necesitamos mediante la opción electrones retrodispersados ya que en el caso de nanopartículas metálicas sus átomos son más pesados que los átomos de carbono de los NTC (**figura 3.1d**). La longitud o largo promedio de estas partículas es de ~350 nm. En algunos casos se observa que hubo coalescencia entre las nanopartículas entre sí (ver flecha roja). En la **figura 3.1e** se exhibe una vista de las nanopartículas catalizadoras que están en las puntas de lo NTC. Estas nanopartículas tienen una dimensión aproximada entre 150 y 200 nanómetros, en algunos casos se observa huecos donde muy posiblemente estaba una nanopartícula y que posiblemente se desprendió en el proceso de raspado o de preparación de la muestra. Note la flecha verde donde indica a una de esas nanopartículas que se despegaron de su NTC. Por otra parte, hay varias nanopartículas que posiblemente se

adhirieron y por tal razón no presentan una morfología circular (ver flechas rojas). En esta zona posiblemente la mayoría de nanopartículas presentan esa morfología. En la **figura 3.1f** se muestra una imagen de electrones retrodispersados de la vista lateral de NTC donde es posible observar cientos de puntos brillantes. Estos puntos brillantes representan nanopartículas que están adheridas a los NTC probablemente en la superficie de estos. Esta situación la dilucidaremos cuando los analicemos mediante el microscopio de transmisión.

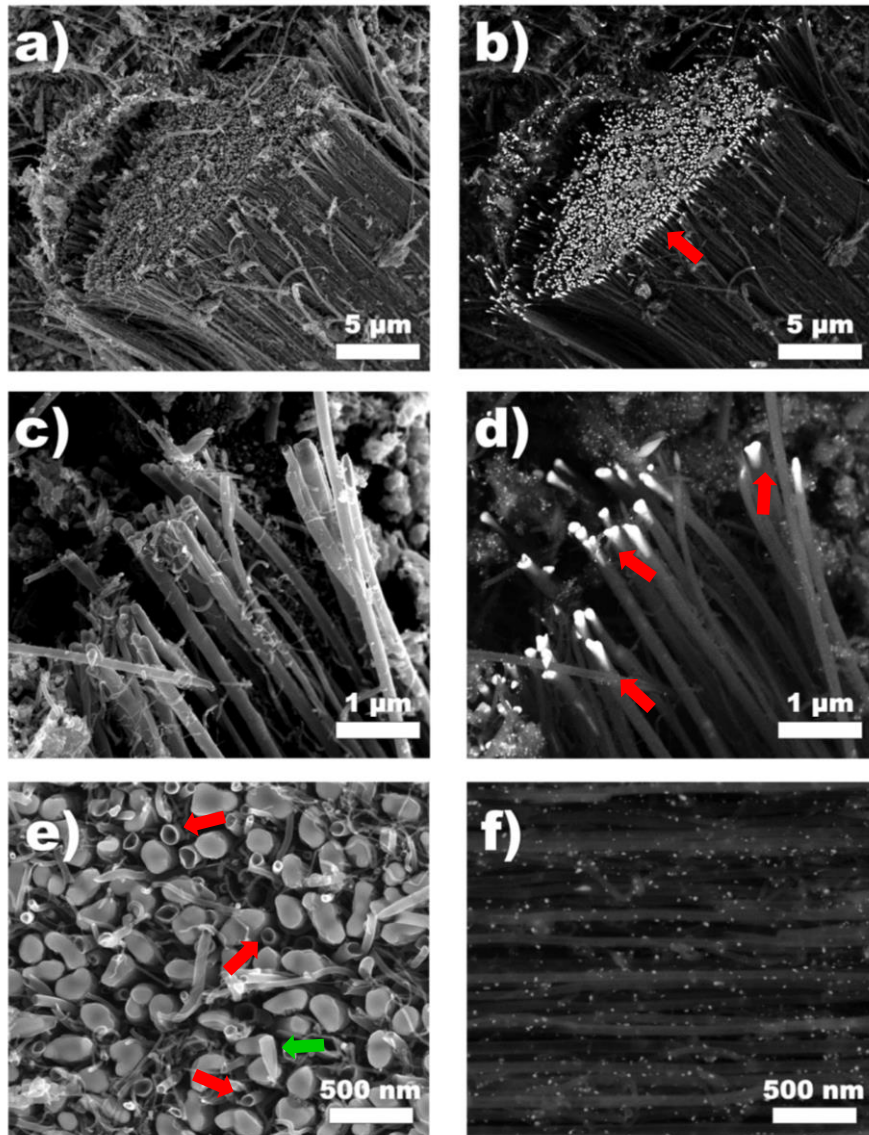


Figura 3.2. Imágenes (SEM) de Nanotubos de carbono de la síntesis 1. (a)-(b) cumulo de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Micrografía de electrones secundarios (5000x), y retrodispersados (5000x). (c) Magnificación del inciso a. (d) imagen de electrones retrodispersados del inciso (e) vista superior de nanotubos de carbono (d) micrografía de electrones retrodispersados de una vista lateral de nanotubos de carbono con partículas de hierro.

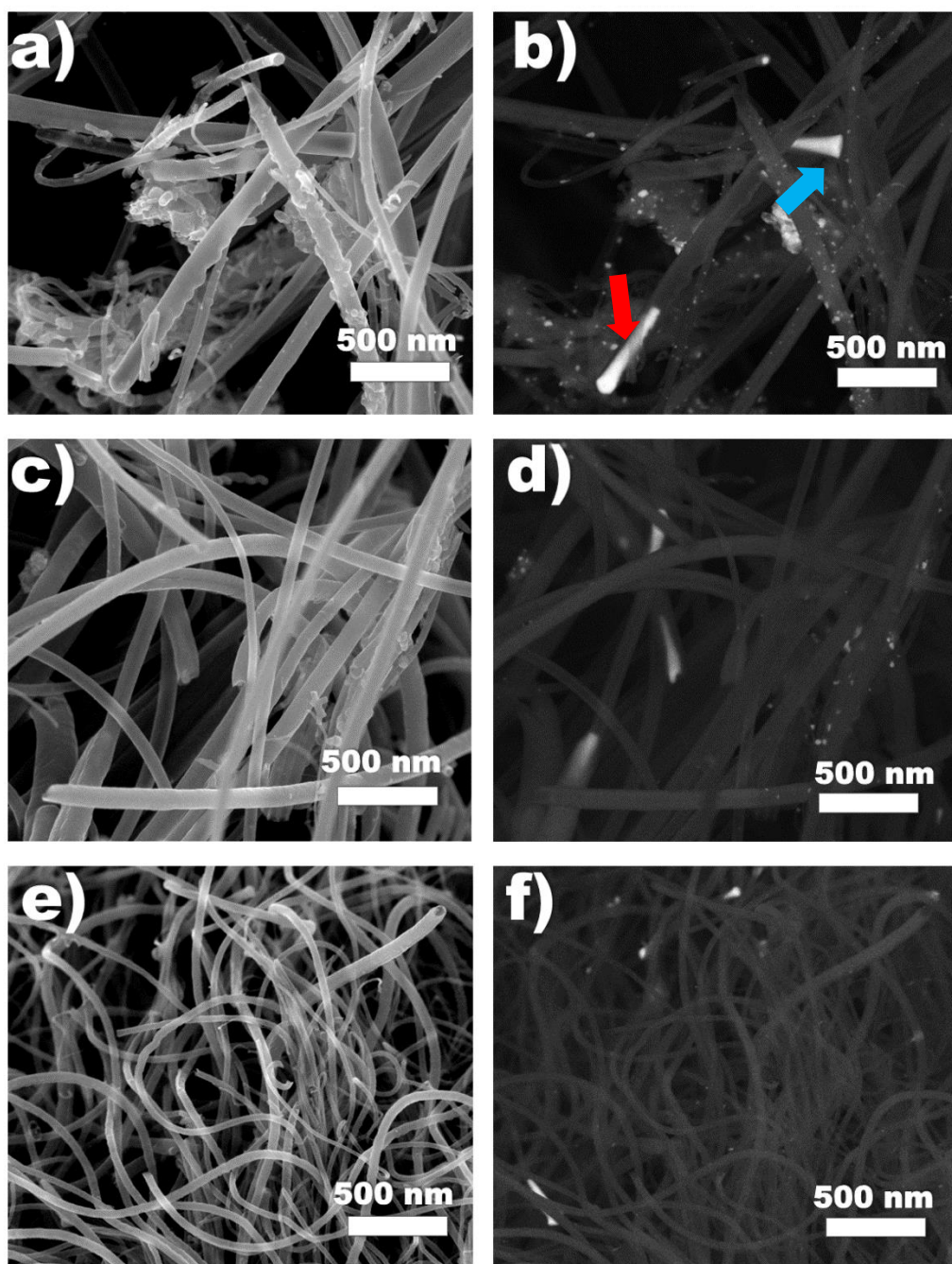


Figura 3.3. Imágenes (SEM) de síntesis 4 correspondiente a N-B-MWCNTs (1%). (a-b) correspondiente al segmento 28-30 e imagen de electrones retrodispersados. (c-d) correspondiente al segmento 32-34 e imagen de electrones retrodispersados. (e-f) correspondiente al segmento 60-62 e imagen de electrones retrodispersados.

En la **figura 3.3** se observan las imágenes SEM representativas de NTC de la síntesis cuatro, correspondiente al caso en que se usó ferroceno, bencilamina y Trifenil borato para obtener estructuras de carbono dopadas con nitrógeno y boro

al 1% en peso (wt/wt). En este caso se usó la bencilamina como precursor de nitrógeno y se añadió 1% de Trifenil borato en peso como precursor de boro. En la **figura 3.3a** correspondiente a la zona (S4-28-30), los N-B-MWNTC presentan las siguientes características, encontramos dos diámetros en las estructuras, uno de ~120 nm y otro de ~60 nm. La mayoría de estos nanotubos son rectos, sin embargo, algunos presentan curvatura y a esta magnificación no se detectan muchos defectos en su superficie. En la imagen de electrones retrodispersados **figura 3.3 b**, se puede observar una partícula larga tipo cilíndrica en el extremo de un nanotubo (ver flecha roja), su longitud es de aproximadamente 550 nm. La nanopartícula señalada con la flecha azul presenta una longitud de aproximadamente 350 nm y su forma es cónica. En esta imagen se pueden observar muchas nanopartículas brillantes de diámetro promedio de 20 nm, posiblemente adheridas a la superficie lateral de los NTC (compare figura 3.3a y 3.3b). En la **figura 3.3c**, los N-B-MWCNTs su diámetro se encuentra entre 70 y 100 nm. La mayoría de estos nanotubos son aproximadamente rectos y sin muchos defectos superficiales que se detecten a esta magnificación. No se observan nanotubos fragmentados nanopartículas evidentemente adheridas a sus superficies. Sin embargo, en la imagen de electrones retrodispersados (**figura 3.3d**) se observan algunas nanopartículas grandes (~300 nm) en los extremos de dos NTC y nanopartículas en algunas zonas de los NTC.

En la **figura 3.3e**, los NTC observados en otra región de la misma muestra S4-60-62, son de diámetro pequeño (50 nm). Se ven muy uniformes y no son rectos sino ligeramente curvados. En la siguiente imagen SEM, **figura 3.3f**, no se observan muchas nanopartículas en la superficie de los NTC. Solo se detectaron dos nanopartículas cónicas muy posiblemente ubicadas en los extremos de los NTC. Las imágenes SEM mostradas, nos indican que el añadir sustancias que contengan boro puede afectar apreciablemente la morfología de los NTC. Por ejemplo, Ta-Jen-Li fabrico NTC usando B₂O₃ que contenía boro a diferentes concentraciones desde 0.4% hasta 3.9% y sus resultados muestran que los NTC mantienen su estructura tubular y demostraron la ausencia de carbón amorfo en sus paredes (Lin et al., 2017). En nuestro caso la combinación de boro y nitrógeno puede afectar considerablemente la geometría no solo de los NTC sino de las nanopartículas catalíticas.

La **figura 3.4** exhibe diferentes NTC encontrados en la zona correspondiente a S5. En este caso se usó solamente 0.5% wt/wt de un compuesto de boro y carbono (trifenil borato) en 92% de bencilamina y 7.5 de ferroceno. En la **figura 3.4a** se muestran NTC correspondientes a la zona S5-34-36. Los distintos diámetros encontrados van desde los 20 hasta los 160 nm. Se encontró que en esta micrografía hay más tubos con diámetro de aproximadamente 50 nm. Aunque la mayoría de estos nanotubos son rectos, presentan una gran cantidad de fragmentos de nanotubos más pequeños. En la zona S5-60-62 (**figura 3.4 b**), aun cuando hay pequeñas piezas de materiales adheridas a la superficie, los N-B-MWNTC de esta zona presentan menos defectos a esta magnificación. La mayoría de sus diámetros son alrededor de 80 nm. La **figura 3.4c** es otra imagen de SEM de otra región de la muestra S5-34-36. Aquí, se pueden ver los extremos de los nanotubos. En este caso los nanotubos tienen un diámetro promedio de 90 nm. En la imagen de SEM detectando electrones retrodispersados (**figura 3.4d**), se aprecian mucho mejor las nanopartículas internas a los NTC. Las nanopartículas son de morfología cónica y en este caso su relación de aspecto es más grande (~1:3).

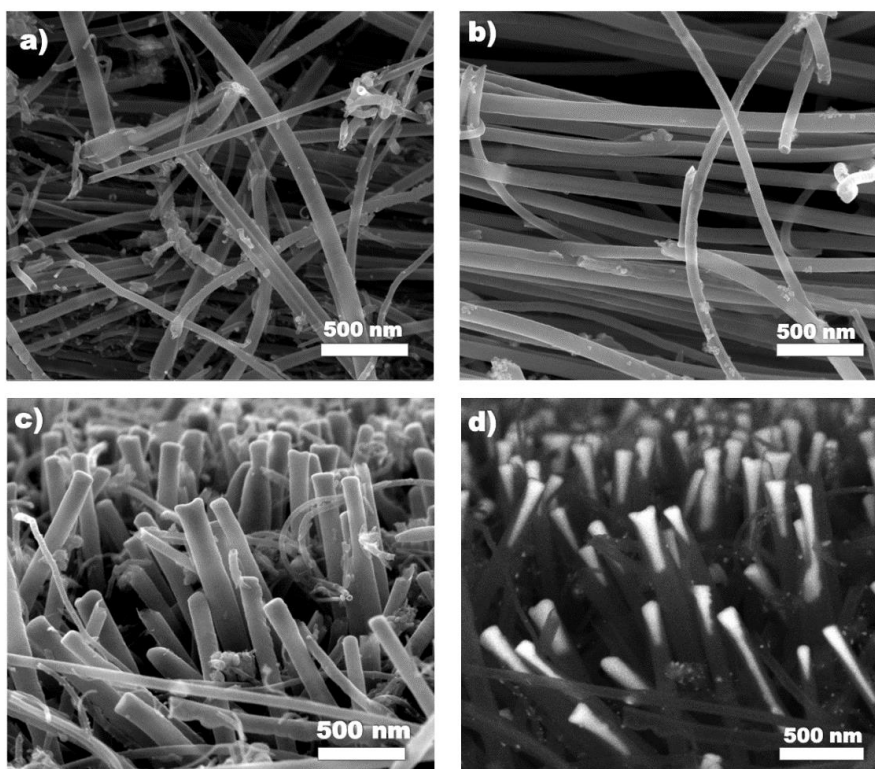


Figura 3.4 Imágenes (SEM) de síntesis 5 correspondiente a N-B-MWCNTs (0.5%).

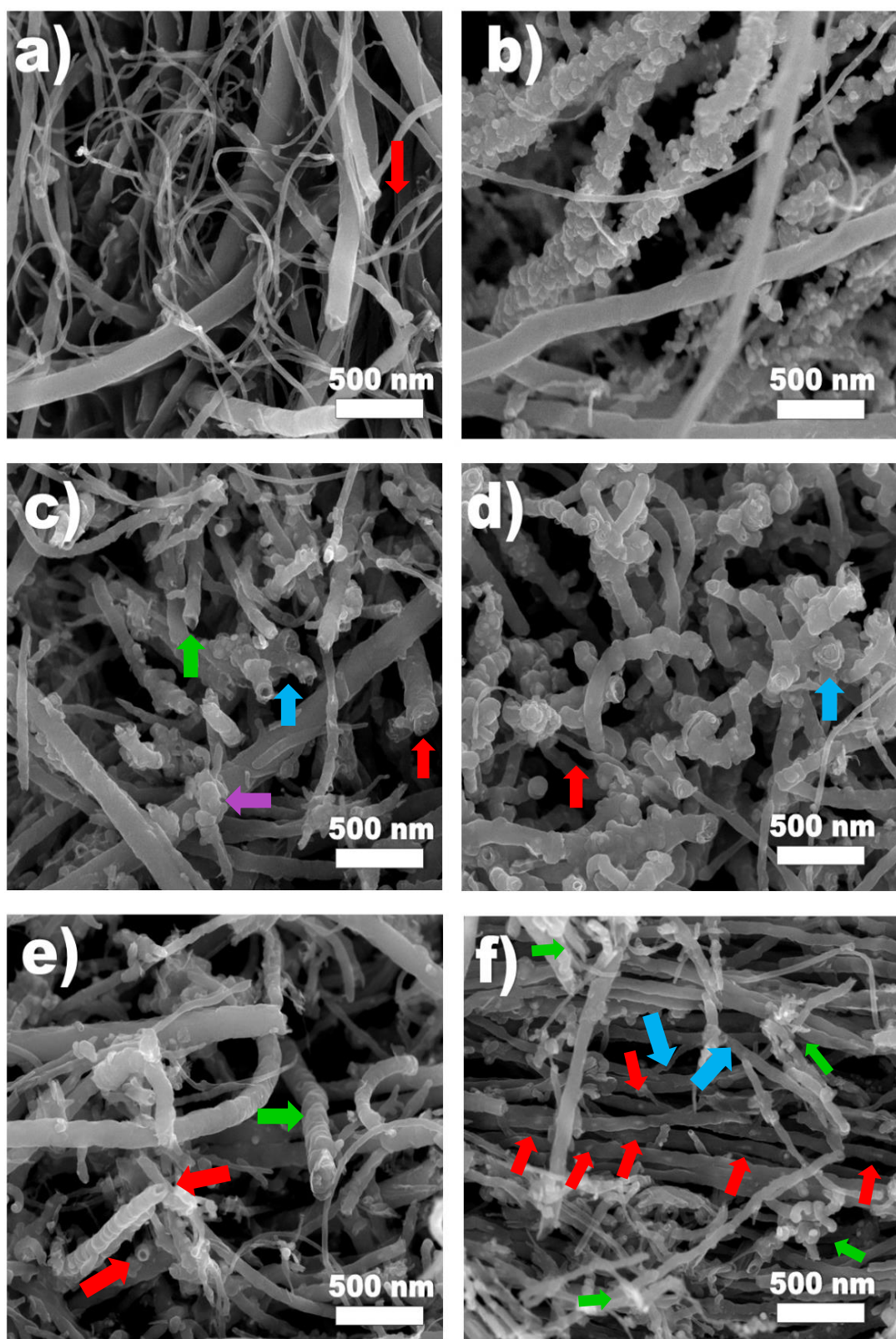


Figura 3.5. Imágenes (SEM) de síntesis 6 correspondiente a B-MWCNTs (1%) con un flujo de gas de Ar-H₂ usando tolueno como precursor de carbono.

La **figura 3.5** consta de seis imágenes que representan las distintas estructuras obtenidas de la síntesis 6 que corresponde al uso de tolueno al 91.5%, 1% de trifenil borato y 7.5 % de ferroceno. En este caso el gas de arrastre fue una mezcla de Ar-H₂ a 2.5 L/min. La **figura 3.5a**, corresponde al segmento S6-28-30. Se observan NTC de dos diámetros, unos entre 125 y 150 nm, y otros más pequeños están entre los 25 y 50 nm. Los NTC más pequeños están desalineados y los gruesos tienen una morfología aproximadamente recta. Se detectó un NTC que estaba con un corte longitudinal (ver flecha roja). En la **figura 3.5b** se muestran los NTC de la zona S6-30-32, donde se pueden apreciar tres estructuras, la primera son NTC sin apreciables defectos en su superficie de un diámetro de aproximadamente 160 nm. También, hay otros NTC posiblemente con una superficie un poco más defectuosa que los anteriores, pero mucho más delgados (50 nm de diámetro). La otra estructura que se presenta, son NTC cubiertos de material aglomerado, posiblemente corresponden a nanopartículas cubiertas de carbono. La cubierta de aglomerados está exageradamente expuesta y no es posible ver la superficie de los NTC. Sus diámetros podrían estar entre 160 nm y 180 nm. En la **figura 3.5c**, que es la región adyacente a la anterior y corresponde a la zona S6-32-34, los NTC presentan una morfología muy compleja. Se ven NTC de múltiples ramificaciones y rotos (flecha azul) con apariencia rugosa; otras estructuras tubulares posiblemente con estructura de fibra y diámetros muy grandes (flecha roja); otros NTC más delgados (80 nm) con ramificaciones laterales (flecha verde). Es posible también observar aglomerados muy posiblemente de carbono (flecha morada). Los NTC de esta zona es muy posible que no presenten buena cristalinidad, pero tengan una superficie muy reactiva. En la **figura 3.5d**, correspondiente a la muestra S6-34-36, los nanotubos tienen un diámetro aproximado de 120 nm. De acuerdo con la vista transversal de uno de ellos (flecha azul) no son huecos por lo que podríamos inferir que en esta zona se forman nanofibras de carbono. Su superficie es muy irregular con puntos claros que posiblemente sean nanopartículas encapsuladas en la superficie. Hay otros NTC en esta región con menos diámetro (flecha roja), estos tienen una superficie con menos defectos, pero a parecer su diámetro no es uniforme. La **figura 3.5e** correspondiente a una imagen SEM de la zona S6-36-38 nos muestra por una

parte estructuras rugosas y rectas (ver flecha verde) de aproximadamente 130 nm de diámetro. Por otra parte, tenemos otras muy delgadas sin tanta rugosidad en sus superficies de aproximadamente 50 nm. En algunos casos se aprecian puntas de NTC huecos, señalizados con las flechas rojas. Existe una gran cantidad de fragmentos desprendidos y algunos NTC tienen nanopartículas en sus paredes. La **figura 3.5f** corresponde al segmento S6-60-62, en la cual se puede observar NTC de diámetros 60 nm y 70 nm. Existe una gran cantidad de fragmentos y en algunos casos se encuentran aglomerados (flecha verde). Existen bifurcaciones apreciables señalizadas con las flechas azules. Es posible apreciar en esta figura que estos NTC presentan una gran cantidad de nanopartículas distribuidas en su estructura (ver flechas rojas).

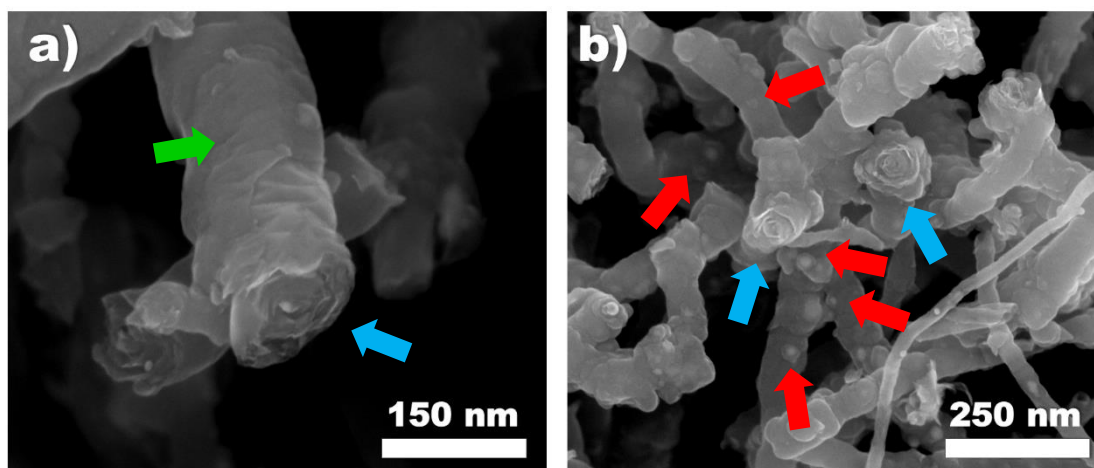


Figura 3.6. imágenes (SEM). Magnificaciones correspondientes a) 3.5 c (S6-32-34) y b) 3.5 d (S6-34-36).

La **figura 3.6a** es una magnificación de la **figura 3.5c** correspondiente al segmento 32-34 de la síntesis seis. Se puede observar un nanotubo recto de aspecto rugoso en su superficie y en la parte exhibida se observan capas de material (flecha azul). Este nanomaterial cilíndrico de diámetro de 170 nm aparentemente no presenta parte hueca en su interior, por lo que nuevamente estamos ante una especie de fibra. Note que en su superficie es posible observar pliegues y divisiones de las capas (flecha verde) como si no hubiese terminado de formar la capa que envuelve. En la **figura 3.6b** es una magnificación de la **figura 3.5 d**, 34-36 de la síntesis seis. Se ve claramente que los nanomateriales

tampoco tienen huecos interiores, por lo que estamos ante nanofibras de carbono. Sus diámetros oscilan entre 120 nm y 150 nm. Sus superficies son más accidentadas que las anteriores y al parecer hay muchas nanopartículas encapsuladas en estas superficies (ver flechas rojas).

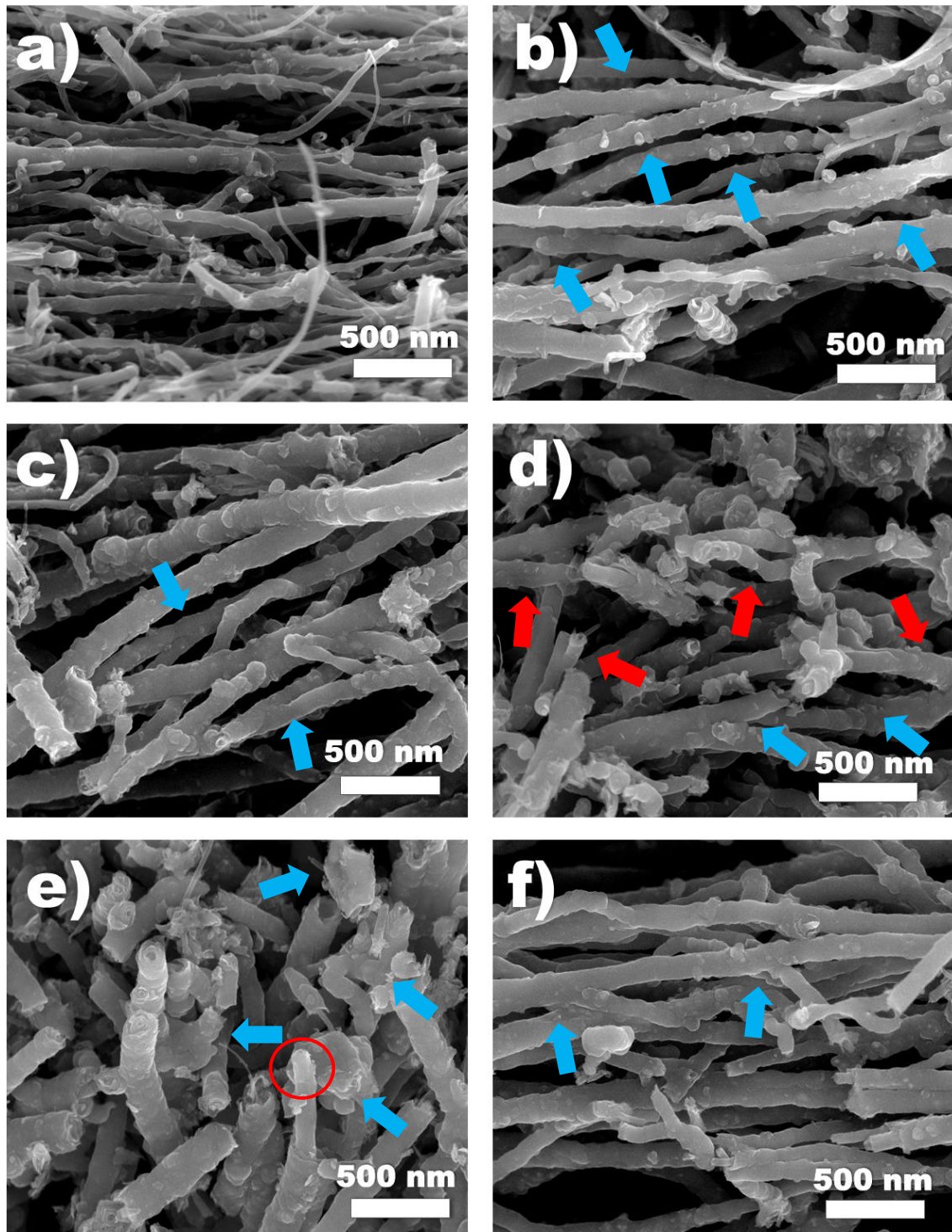


Figura 3.7. Imágenes (SEM) de síntesis 7 correspondiente a B-MWCNTs (1%) con un flujo de gas de Ar. a) S7-20-3, b) S7-32-34, C) S7-34-36 y d) S7-36-38.

En la **figura 3.7** se presentan las imágenes SEM de la síntesis 7 de B-MWCNTs (1%) con un flujo de gas de argón a 2.5 /L min. La **figura 3.7a** exhibe los NTC que corresponden a la zona S7-28-30. Estos NTC presentan una morfología tubular no uniforme (tipo tronco de árbol) con ramas pequeñas y grandes. La distribución de diámetros es muy grande pudiendo encontrar NTC de diámetro 90 nm hasta NTC con diámetros de 30 y 40 nm. La **figura 3.7 b** muestra NTC encontrados en la zona S7-30-32. Al igual que los anteriores exhibe una morfología tipo tronco de árbol con muchas ramas de diferentes tamaños, pero su diámetro es más uniforme y más grande (~110 nm). Otro aspecto que se nota es que hay una alta distribución de nanopartículas de diferentes tamaños en la superficie de estos NTC (ver flechas azules). La **figura 3.7c** es la imagen de NTC obtenidos en la zona S7-32-34. En este caso los diámetros de los NTC están de aproximadamente 50 nm hasta 190 nm. De los cuales podemos decir que predominan los de 100 nm. En esta imagen se observaron NTC con bifurcaciones (flechas azules). Estas morfologías son típicas cuando se usa boro en la solución precursora (Romo-Herrera, Terrones, Terrones, Dag, & Meunier, 2007). En la zona correspondiente a la muestra S7-34-36 (**figura 3.7d**) crecieron NTC muy similares a los de la zona anterior, sin embargo, aquí los diámetros van desde 110 nm hasta 200 nm, lo cual indica un mayor diámetro en promedio. Aparentemente, hay más NTC bifurcados (ver flechas rojas) pero eso se podría ver en los resultados de espectroscopía Raman. Esta zona presenta NTC relativamente cortos y con superficies muy accidentadas. Parecen muy frágiles ya que hay mucha pedacería de NTC. En la zona S7-36-38 (**figura 3.7e**) la situación parece más crítica. Los NTC, que al parecer tienen más apariencia de fibras que de NTC, son muy cortos y de gran diámetro. Los diámetros que se observan en esta figura van de 140 nm hasta 160 nm. La mayoría de estas nanoestructuras de carbono presentan muchas irregularidades en su superficie. Inclusive, pareciera que son formados por dos tipos de NTC unos que tienen una superficie uniforme y una capa de material tipo garapiña (ver círculo rojo). Existen algunas fibras señaladas con las flechas azules cuyo diámetro va entre los 350 y 500 nm. Al igual que las imágenes anteriores encontramos la misma formación en capas en los extremos de las fibras. Los NTC observados en la **figura 3.7f**, raspados de la zona S7-60-62, tiene diámetros de 110 nm hasta 130 nm. Su

estructura es más homogénea comparados con las dos zonas anteriores. Estos NTC, aunque aún presentan la morfología de tronco de árbol, son más alineados. También presentan muchas bifurcaciones, las flechas azules señalan dos de ellas. Aparentemente, las nanopartículas adheridas a la superficie son más pequeñas y están mejor distribuidas.

3.2. Microscopia electrónica de trasmisión

Se realizó el análisis morfológico, químico y estructural mediante microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), esta caracterización se realizó a las muestras de la sección 34-36 correspondiente la zona de mayor producción y mayor temperatura en los casos de las síntesis de N-MWCNTs, N-B-MWCNTs (1%) y B-MWCNTs (1%) con argón.

3.2.1 N-MWCNTS

En la **figura 3.8** se puede observar las imágenes TEM de alta resolución obtenidas en las diferentes muestras correspondientes a la síntesis (N-MWCNTs) obtenidos de la zona S1-34-36. La **figura 3.8a** exhibe un manojo de NTC donde se puede apreciar una cantidad enorme de nanopartículas catalizadoras. Dentro de lo que se conoce, esta morfología no se había observado antes y sus propiedades no han sido estudiadas. El uso de 7.5 % de ferroceno en la fabricación de estos tubos y la zona de la que fueron raspados, nos permite seleccionarlos para ciertas aplicaciones, por ejemplo, tratamiento de aguas.(Esakkimuthu, Sivakumar, & Akila, 2014; Ismail et al., 2014; Savage & Diallo, 2005) En la **figura 3.8b** se muestra un NTC aislado donde se aprecia perfectamente la morfología tipo bambú, que es característica de N-MWCNTs. Las cavidades son aproximadamente uniformes con un largo de 25 nm. El NTC tiene un diámetro de aproximadamente 30 nm. En la **figura 3.8c** se muestra un acercamiento a uno de los extremos del manojo de tubos observados en la **figura 3.8a**. Los diámetros de estos NTC van de 10 nm a 20 nm y las dimensiones de las cavidades internas son variadas.

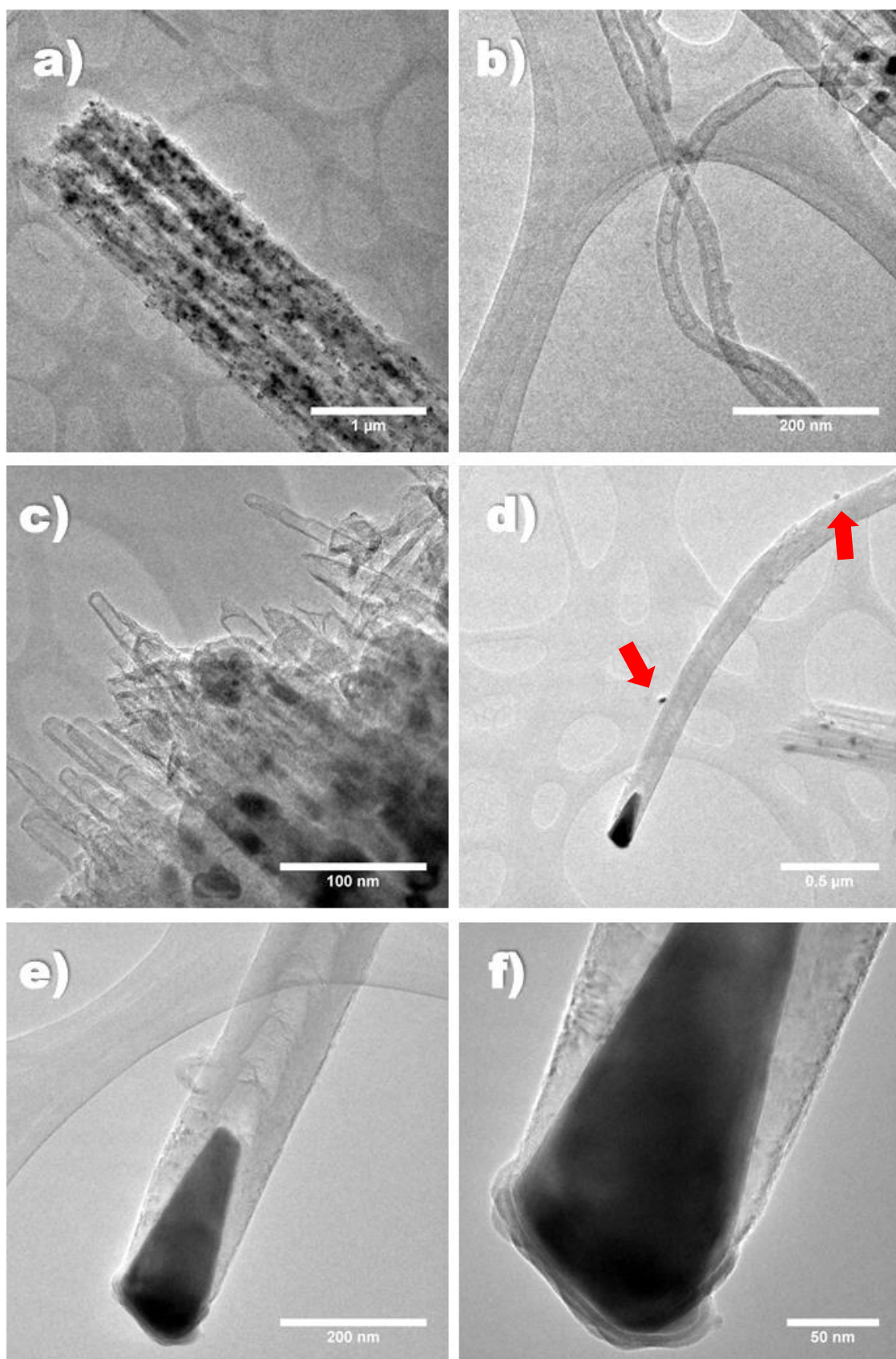


Figura 3.8. Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

El diámetro interior es relativamente grande considerando la medida del diámetro exterior. Esto es indicativo que los NTC son de muy pocas capas. La razón de porqué están tan unidos nos es desconocida. Puede deberse a interacciones muy fuertes que existen debido a las nanopartículas catalíticas. En la **figura 3.8d**, se exhibe de un NTC aislado de 130 nm de diámetro, donde en uno de sus extremos se observa una partícula catalizadora de forma cónica. Este tipo de nanopartículas ya se han observado antes en NTC dopados con nitrógeno (Muñoz-Sandoval et al., 2017). Note también que este NTC tiene dos nanopartículas catalizadoras adheridas a su superficie. Observe a la derecha de este NTC otro manojo de NTC. En la **figura 3.8e**, se muestra la punta de este NTC donde es más fácil apreciar la morfología tipo bambú y el tamaño de las cavidades (80 nm de diámetro y 100 nm de longitud). La nanopartícula catalizadora cónica tiene una longitud de aproximadamente 280 nm. La base tiene un diámetro de 120 nm que se va reduciendo hasta llegar a 35 nm. La **figura 3.8f** es una imagen de alta resolución de TEM donde se observa claramente la textura de la nanopartícula, desafortunadamente esta nanopartícula no estaba orientada de acuerdo a un eje de zona y no pudo analizarse más. Regularmente este tipo de nanopartículas en NTC dopados con nitrógeno son de Fe₃C.

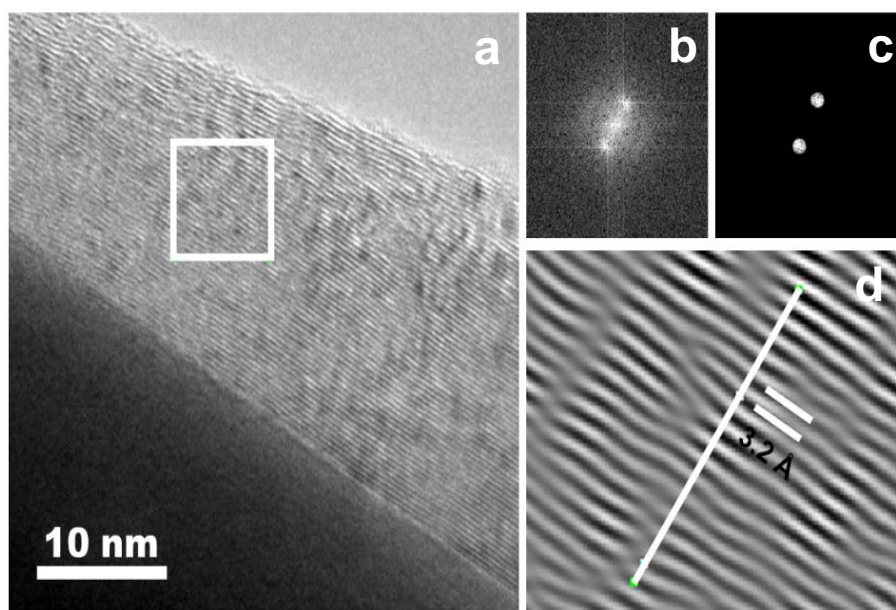


Figura 3.9. Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

En la **figura 3.9a** se muestran imágenes de alta resolución de TEM de la región de las capas del NTC (S1-34-36) mostrado en la **figura 3.8e**. El recuadro blanco que abarca aproximadamente 10 nm se procesa con el programa *Gatan Digital Micrograph* para obtener la imagen de la **figura 3.9b**, que es la transformada de Fourier. A partir de esta imagen se obtiene la **figura 3.9c**, donde esta imagen muestra puntos definidos lo cual después de trabajar con el software podemos decir que en promedio tenemos una formación de capas de carbono paralelas cuya distancia entre ellas es 3.2 Å ver **figura 3.9d**. Para definir una distancia entre las capas nos apoyamos en la línea blanca y el software define las distancias entre los tonos claros y oscuros con lo que obtenemos una distancia promedio.

En la **figura 3.10** se muestra un análisis un poco diferente que el anterior. En este caso el análisis se realizó en una región del NTC (S1-34-36) muy cercana a la cavidad. La transformada de Fourier (**figura 3.10b**) exhibe 4 puntos después de la filtración (**figura 3.10c**) debido a que la imagen real (**figura 3.10d**) tiene un aparente arreglo perpendicular a las capas de carbono. En esta parte también se obtuvo una distancia de 3.2 Å.

En la **figura 3.11a** se muestra la imagen de alta resolución TEM de una región de un NTC (S1-34-36) donde se aprecian dos nanopartículas de material catalizador, una de 10 nm y otra de 15 nm, ambas medidas a lo ancho. Desafortunadamente, no fue posible observar estas nanopartículas orientadas en algún eje de zona. Sin embargo, se pudieron observar las capas de carbono en algunas regiones. Por ejemplo, la marcada en el recuadro azul cielo (**figura 11.b**) mostró una distancia entre capas de 3.2 Å. No obstante, de tener la nanopartícula en la misma región, la región del recuadro rojo (**figura 11.c**) también mostró una distancia de 3.2 Å, lo cual podría ser indicativo que la nanopartícula estuviera muy adentro del NTC. En el caso del recuadro verde (**figura 3.11d**) la distancia entre capas fue de 3.4 Å debido a que las capas gráficas pudieran estar rodeando a la nanopartícula y está tensión produjera este aumento. Curioso es que en la región del recuadro azul (**figura 3.11e**), aparentemente no existe razón para que la distancia entre las capas aumente. La única razón posible es que corresponda a un pliegue y haya muchos defectos

originados por nitrógenos pirrólicos debido a formaciones pentagonales que separan las capas de carbono.

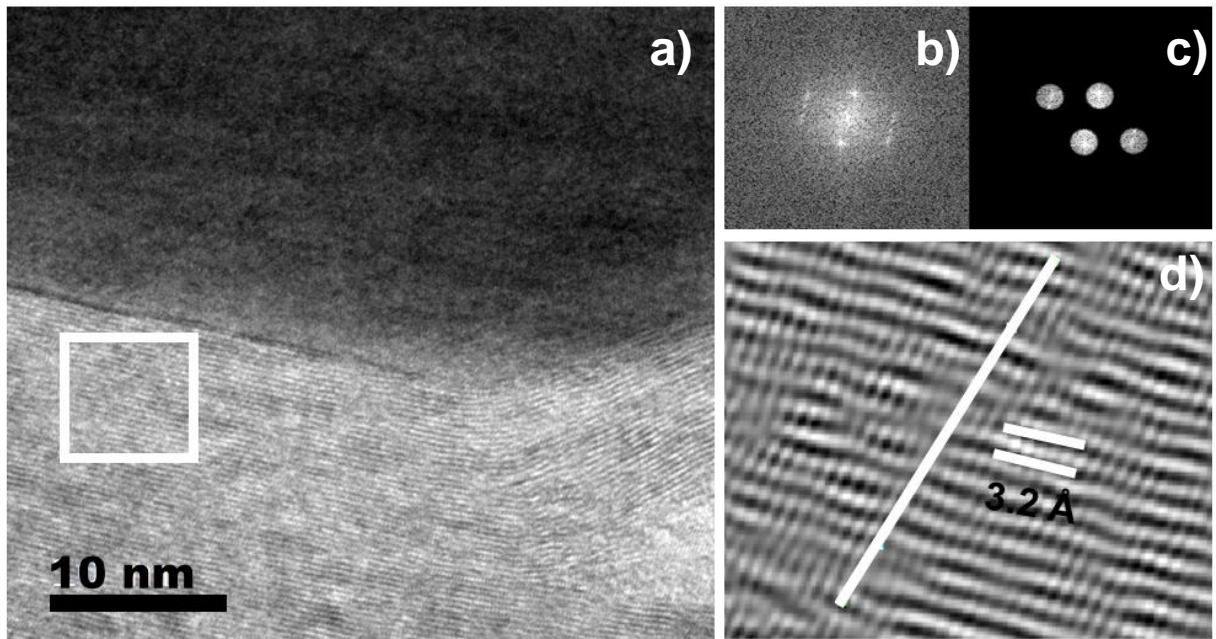


Figura 3.10. Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

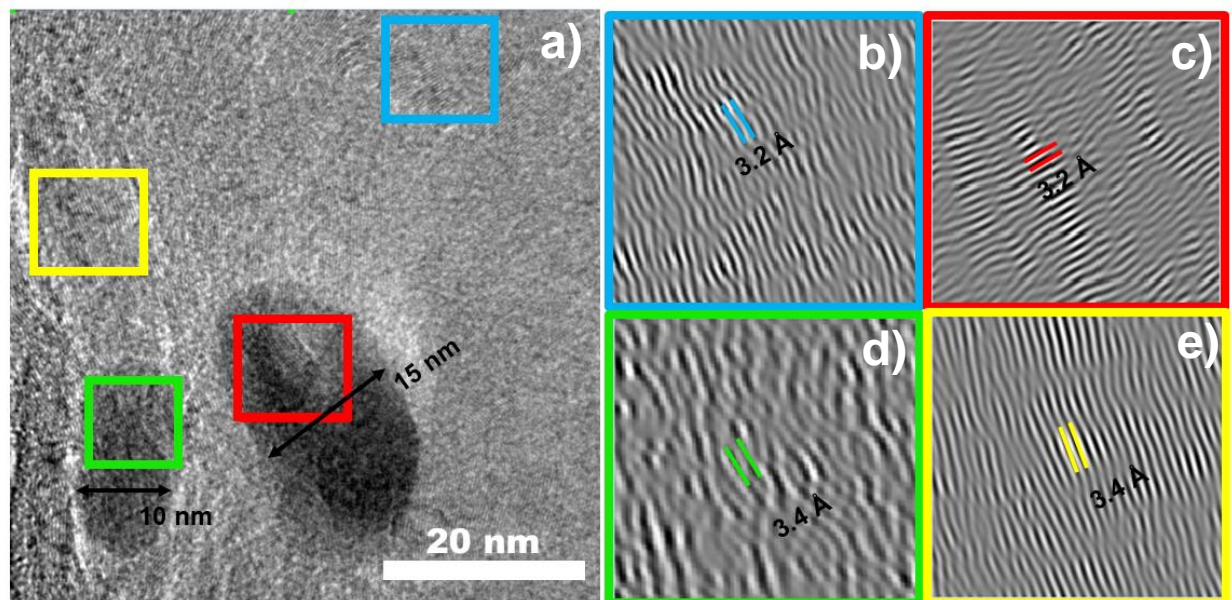


Figura 3.11. Imágenes TEM de la síntesis 1 de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno correspondientes al segmento 34-36.

3.2.2 B-MWCNTS (1%) Argón

En la **figura 3.12** se presentan imágenes de alta resolución TEM correspondientes a diferentes NTC de múltiples capas dopados con boro (B-MWCNTs) obtenidos de la muestra S7-34-36. En la **figura 3.12a** un B-MWCNTs de 120 nm de diámetro es exhibido; más de 6 nanopartículas pueden apreciarse en esta imagen. Cuatro relativamente grandes (círculos rojos), una mediana (círculo azul) y muchas pequeñas casi indistinguibles a esta magnificación (círculos verdes). Debido a su gran espesor (diámetro externo – diámetro interno) no es posible observar el hueco de este NTC. El diámetro no es uniforme, sino que forma una especie de ondulaciones aparentemente periódicas. La **figura 3.12b** es una imagen magnificada de la anterior donde se aprecia una especie de cavidad de ~70 nm de diámetro. Note pequeños puntos negros (círculos rojos) que pueden ser nanopartículas extremadamente pequeñas (~2 nm). En la **figura 3.12c**, se muestra otro tipo de B-MWCNTs encontrado en esta zona. Su diámetro exterior es de aproximadamente 50 nm y su diámetro interior de 15 nm. No es posible observar cavidades en su interior hueco. Además, su estructura es uniforme. La **figura 3.12d** muestra tres estructuras completamente diferentes a las interiores que también se lograron detectar en esta región. No fue posible definir sus diámetros, pero aproximadamente tienen un grosor de 200 nm. Su estructura es completamente irregular, aunque cilíndrica. No es hueco ya que a esta magnificación debería ser posible observar esa morfología y está llena de nanopartículas de diferente tamaño, desde 5 nm a 60 nm diámetros. Este tipo de estructuras es interesante ya que son básicamente nanocompositos de carbono y nanopartículas metálicas con morfología cilíndrica.

La **figura 3.13a** muestra una sección de un B-MWCNT obtenido en síntesis 7, es decir fabricado con ferroceno, tolueno y trifeníl borato. La imagen es una amplificación de la **figura 3.12 c**, Como puede observarse este B-MWCNT tiene un diámetro de ~50 nm, es hueco y tiene un espacio interior de 13.5 nm y sus capas gráficas tienen una extensión de 20.4 nm lo que corresponde a aproximadamente 60 capas. Mediante la transformada de Fourier se obtiene la **figura 3.13b** y al invertirla se puede medir la distancia entre las capas (**figura 3.13c**). El mismo procedimiento aplicado al recuadro azul de la **figura 3.13a**, nos

da la **figura 3.13d** (transformada de Fourier) y al invertirla logramos la **figura 3.13e** con la que se obtiene una distancia entre capas de 3.2 Å. Con esta información pudimos verificar que este B-MWCNTs tiene aproximadamente 60 capas.

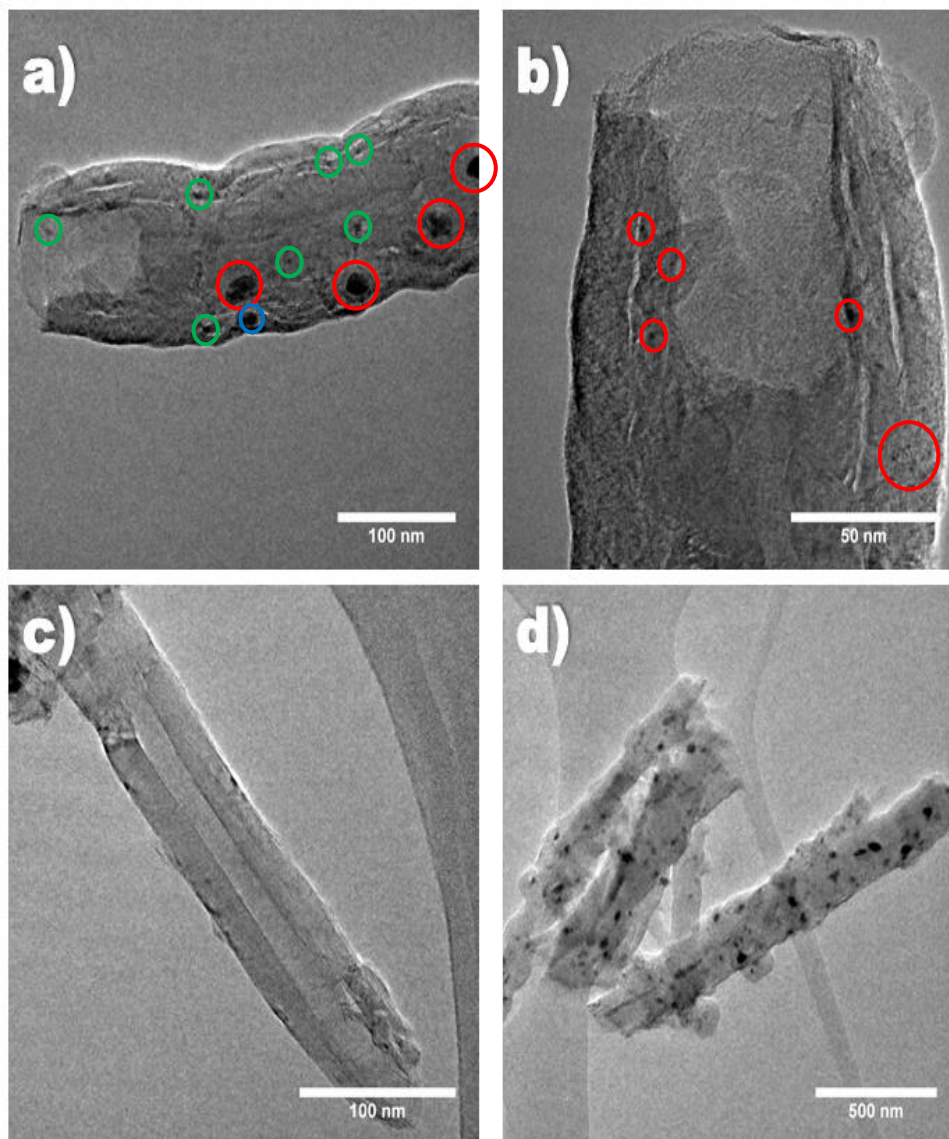


Figura 3.12. Imágenes TEM de la síntesis 7 de nanotubos de carbono dopados con boro correspondientes al segmento 34-36.

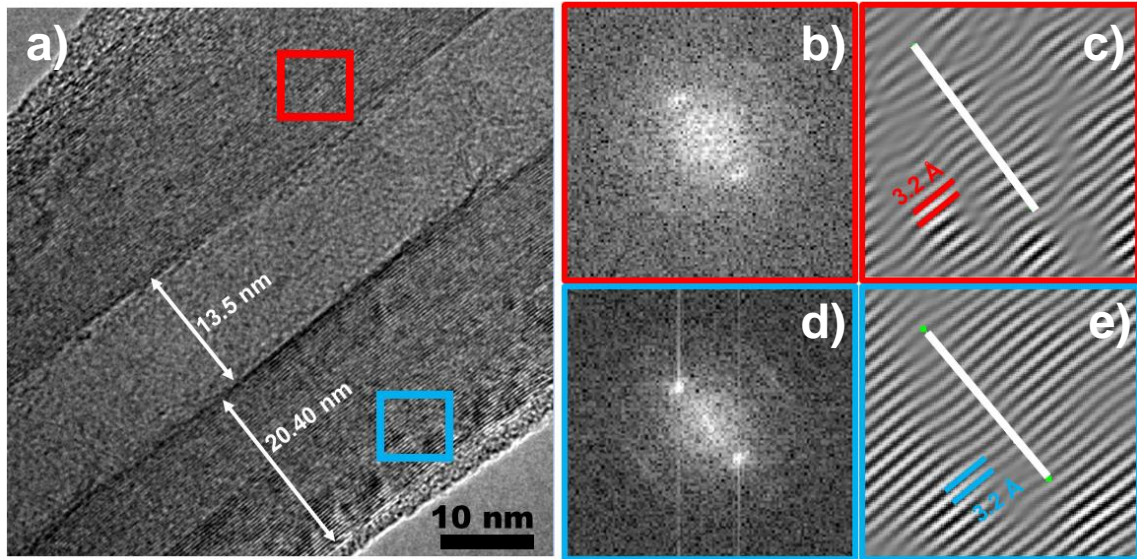


Figura 3.13. Imagen TEM de la síntesis 7 de nanotubos de carbono dopados con boro correspondiente al segmento 34-36. Muestra una ampliificación a la cual se le hizo procesamiento mediante el software *Gatan Digital Micrograph*.

3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Una de las caracterizaciones que nos permiten definir propiedades en bulto de los MWCNTs es someterlos a calentamiento en una atmósfera de oxígeno. La atmósfera de oxígeno permite ir reduciendo el peso de las muestras en estudio y de esta manera definir su estabilidad térmica, así como sus puntos de oxidación máxima. En este sentido, se realizaron estudios de análisis termogravimétrico bajo una atmósfera oxidante de las muestras de carbono obtenidas en este trabajo de tesis. Para este estudio se usó un TGA 4000 System, 100-240V/50-60Hz marca Perkin Elmer con flujo de oxígeno y se eligió el intervalo de temperatura de 30 °C a 900°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. El proceso se verifica en tiempo real mediante el software del sistema (Pyris). Cada análisis de las muestras tomó alrededor de 1 hora 30 minutos.

Cada una de las muestras exhibe diferentes tipos de pérdida de peso. Estas pérdidas de peso están relacionadas con el tipo de material que componen las muestras de N-MWCNTs. En los primeros 100 °C, se desprende la humedad que en forma molecular puede estar absorbida física o químicamente. En seguida, el carbono amorfo inicia su oxidación y se prolonga durante unos 100 °C

(Seguidamente, a 200 °C comienza el proceso de oxidación del contenido de carbono de los MWCNTs que puede ser turbostrático o grafitico. Regularmente, el punto máximo de oxidación se encuentra entre los 400°C y 700°C. Esto está relacionado a la cristalinidad de los materiales de carbono. El proceso final es la oxidación del material catalítico (Mansfield et al., 2010).

La **figura 3.14** representa el análisis TGA realizado a los seis segmentos estudiado en esta tesis que, corresponden a las zonas de mayor crecimiento de la síntesis 1 (N-MWCNTs). Las gráficas se trabajaron en el software Origin pro 9.1. El eje x corresponde a la temperatura y el eje y la pérdida de masa. La curva negra corresponde el segmento del centímetro 28-30 de la síntesis uno, el rojo al centímetro 30-32, y así sucesivamente para cada uno de los 6 segmentos seleccionados (**figura 3.14**). Las curvas presentan una descomposición típica para este tipo de materiales (Wepasnick, Smith, Bitter, & Howard Fairbrother, 2010) en las cuales se evapora el agua contenida alrededor de los 100°C y después hay una caída mínima hasta aproximadamente los 500 °C. Esto significa que el material es químicamente estable con poca presencia de carbono amorfo y humedad. Existe una caída abrupta alrededor de los 500 °C termina alrededor de los 550°C. Esta diferencia entre el punto de inicio y el punto final de oxidación no es muy grande por lo que podríamos decir que las muestras son uniformes en su estructura. La temperatura máxima de descomposición fue en 538 °C correspondiente a la zona S1 34-36. En esta zona se obtuvo la mayor parte de material carbonoso. La zona que menos material residual presenta fue la zona S1-60-62 que se encentra en el segundo horno. La que mayor material residual produjo fue la zona S1-30-32. Esto puede estar relacionado a la cantidad de N-MWCNTs crecidos en las zonas respectivas (**figura 3.1f**). Desde el segmento 1 (centímetros 28-30) hasta el segmento 4 (centímetros 34-36) la temperatura de descomposición máxima se comporta monotónicamente linealmente ascendente. Sin embargo, para el segmento 5 (centímetro 36-38) su la temperatura de descomposición disminuye hasta los 530°C y en el segmento S1-60-62 cae de nuevo a los 508°C. La **figura 3.15** da cuenta de este comportamiento.

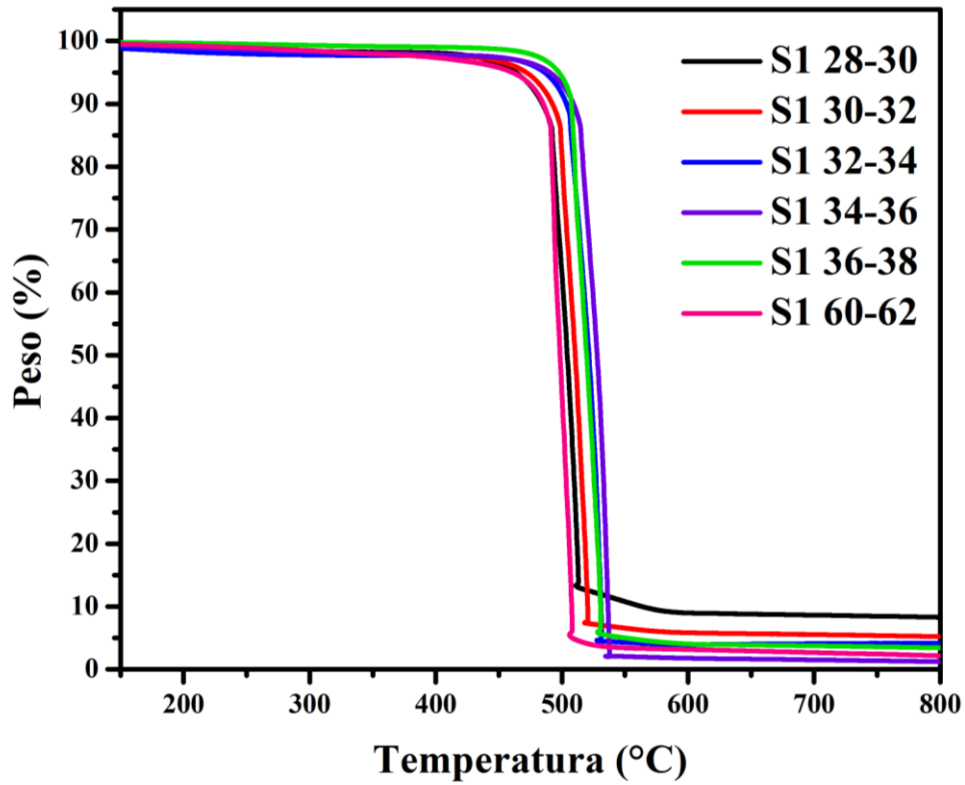


Figura 3.14. Gráfica del análisis termogravimétrico realizado a los 6 segmentos de la síntesis 1 (N-MWCNTs).

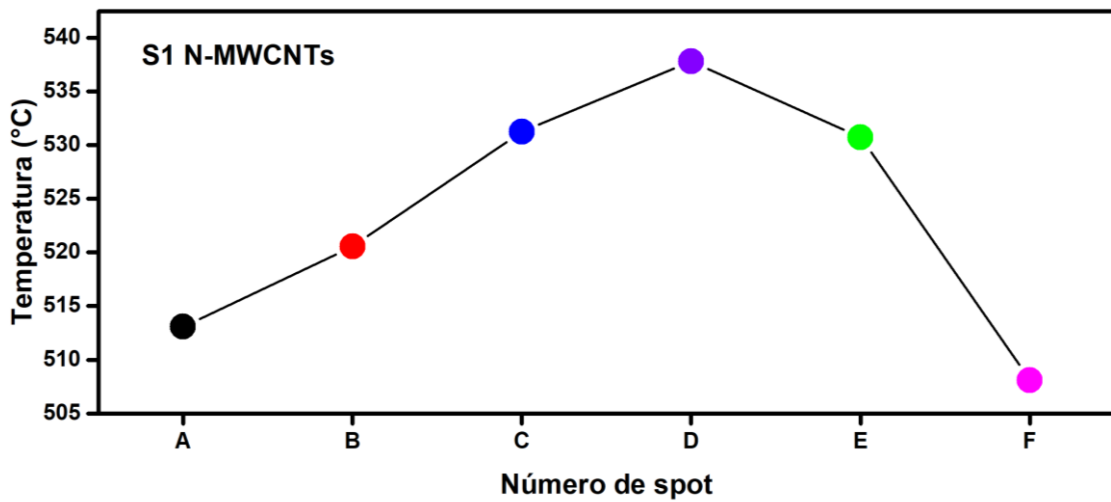


Figura 3.15. Gráfica de las temperaturas de descomposición mediante TGA realizado a los 6 segmentos de la síntesis 1 (N-MWCNTs). El número de spot es referente a cada segmento de la síntesis. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

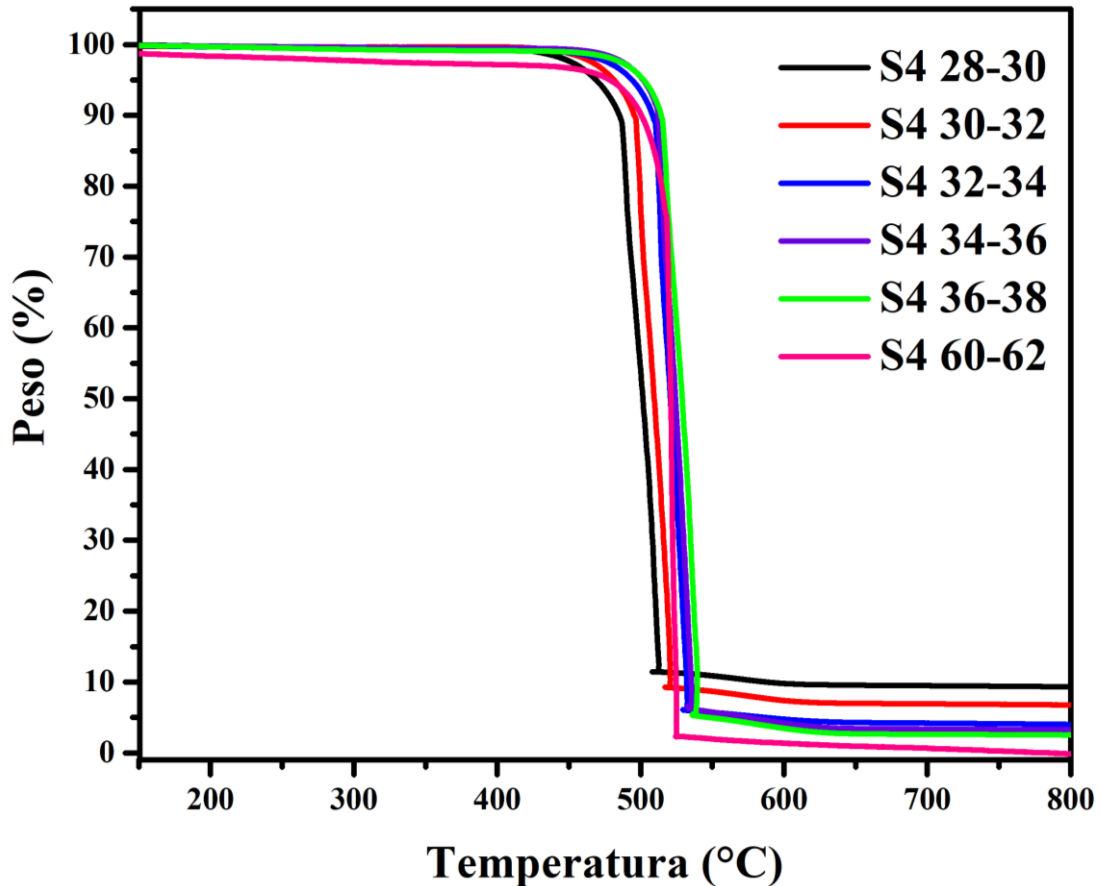


Figura 3.16. Gráfica del análisis termogravimétrico realizado a los 6 segmentos de la síntesis 4 (NB-MWCNTs, 1% TFB).

La **figura 3.16** muestra los termogramas de los NB-MWCNTs correspondientes a S4. Existe una ligera diferencia entre los N-MWCNTs y estos NTC en los comportamientos reflejados en los termogramas. En este caso la temperatura inicial de descomposición máxima está en 512°C. La temperatura final fue 507°C para N-MWCNTs y en este caso de NB-MWCNT fue de 524°C. La **figura 3.17** muestra como la zona S4-38-40 tiene el valor más grande para el punto máximo de oxidación. Al igual que en el caso de los N-MWCNTs en el segundo horno este punto disminuye, pero es mayor que en la zona S4-32-34. La inclusión de boro en la síntesis es responsable de esos cambios. El segmento 6 de los centímetros 60-62 correspondientes a la parte central del segundo tubo, muestra una temperatura de descomposición en 525°C como se puede observar en la **figura 3.17**.

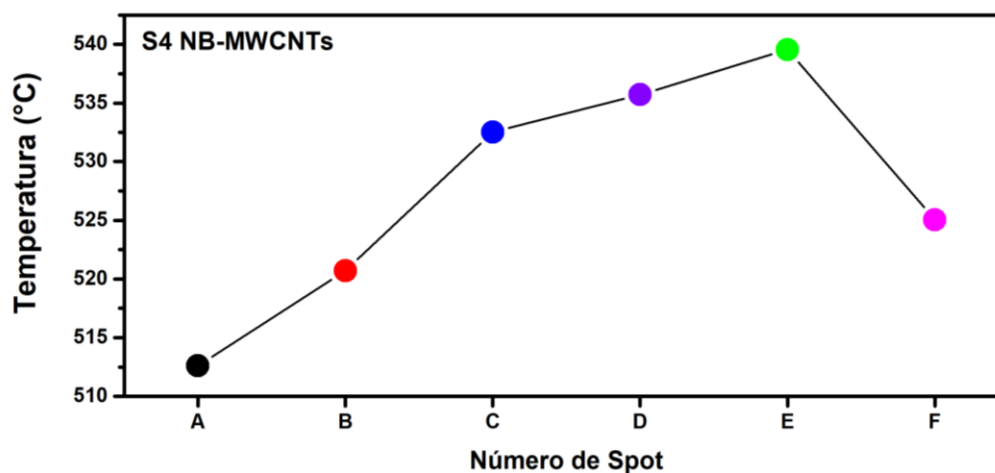


Figura 3.17. Gráfica de las temperaturas de descomposición mediante TGA realizado a los 6 segmentos de la síntesis 4 (NB-MWCNTs, 1%).(A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

Cuando ya no se incluye nitrógeno en la solución y solo boro, el resultado cambia drásticamente como puede verse en la **figura 3.18**. En este caso el inicio de la oxidación está en 566.5°C y el final en 561.8°C. De acuerdo con esta **figura 3.18** no hay mucha diferencia entre los comportamientos de oxidación. Sin embargo, si Gráficamos los puntos donde existe la oxidación máxima (**figura 3.19**) se observa un comportamiento totalmente diferente, ocurrieron variaciones en los puntos de temperatura de descomposición máxima. En el primer segmento (cm 28-30) se requirió una temperatura de 566 °C, siendo la temperatura más alta para esta síntesis. El resto de los segmentos mostraron temperaturas entre 559°C y 562°C. Para este caso el segmento que requirió menor temperatura fueron los centímetros 34-36.

En la **figura 3.20** se presentan las cantidades de material residual que quedó después de hacer los análisis termogravimétricos. Se ve claramente que cuando se usa nitrógeno en la solución (casos S1 y S4) a medida que se va al interior del tubo de cuarzo en el horno 1, este residuo se reduce y por tanto el material obtenido también se reduce (**figura 3.20**). Sin embargo, cuando solo hay boro en la solución este comportamiento ya no es válido y se ve como los cambios de material residual son similares en el primer horno y aumentan en el segundo

horno, posiblemente indicando la posibilidad de que haya una mejor catálisis en el segundo horno.

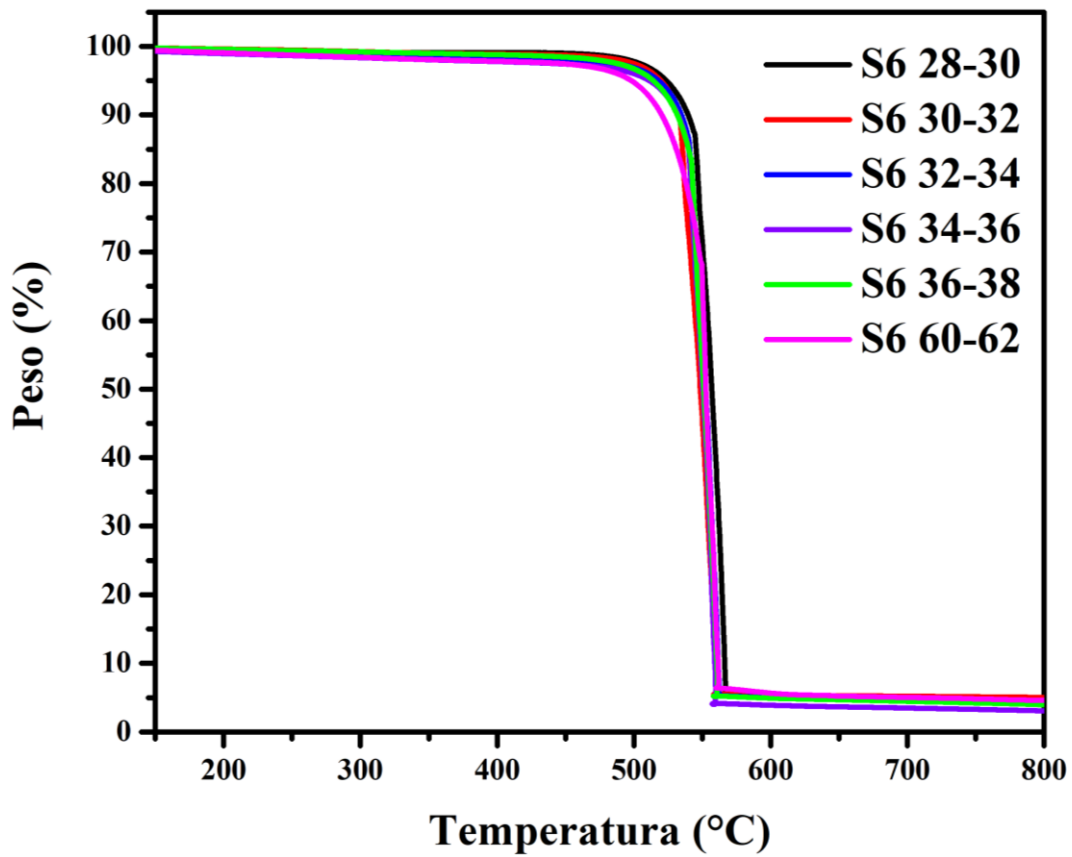


Figura 3.18. Gráfica del análisis termogravimétrico realizado a los 6 segmentos de la síntesis 6 (B-MWCNTs, 1% TFB H₂-Argon).

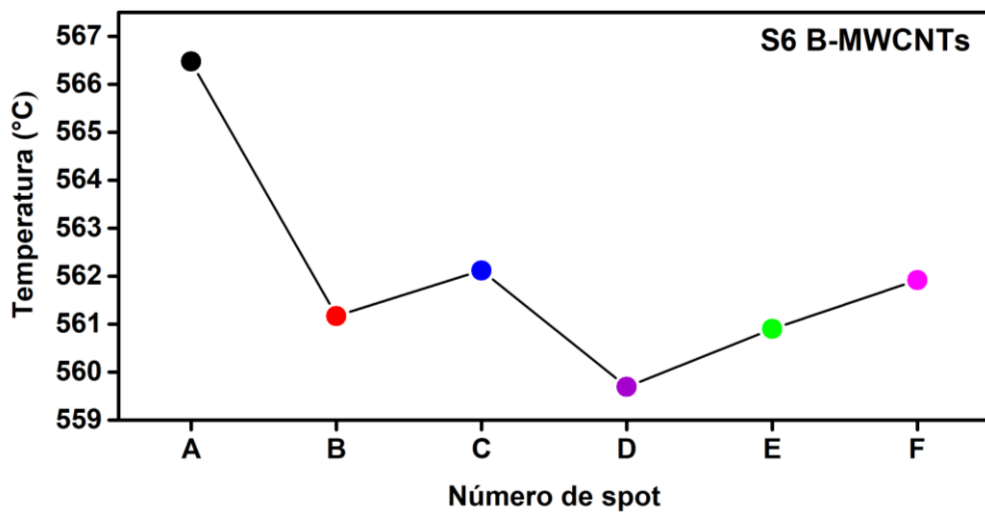


Figura 3.19. Gráfica de las temperaturas de descomposición mediante TGA realizado a los 6 segmentos de la síntesis 6 (B-MWCNTs, 1% TFB H₂-Argon). (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

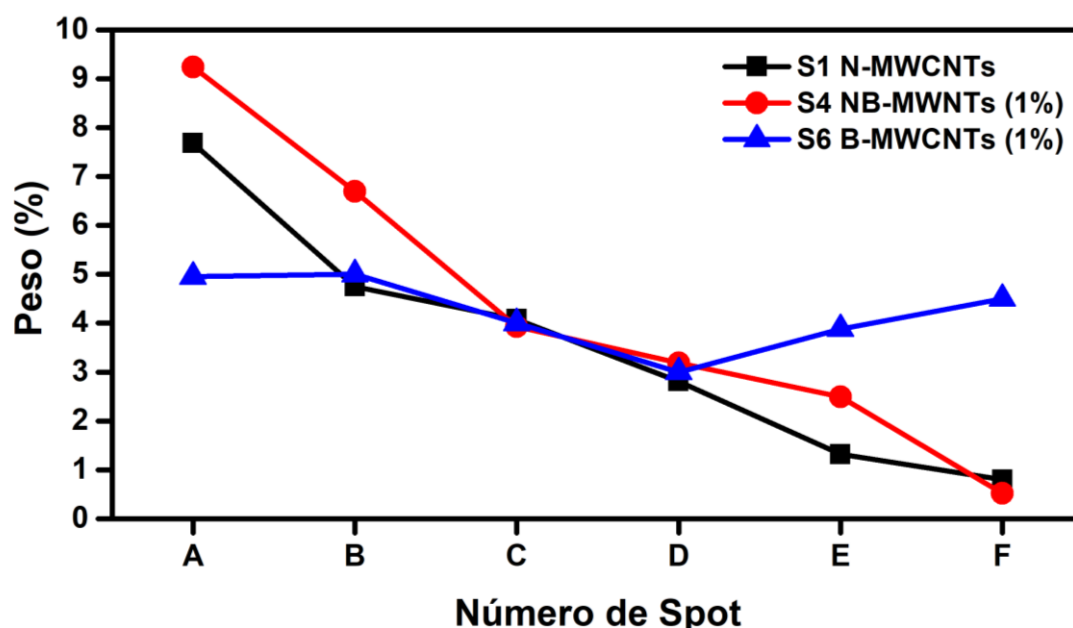


Figura 3.20. Gráfica de peso porcentual para las síntesis S1, S4 y S6. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

3.4. Caracterización por Espectroscopía Raman

Se analizaron las muestras de las distintas síntesis mediante espectroscopia Raman para conocer su grado de grafitización lo cual regularmente se conoce también como grado de calidad. Se usó el equipo *In via micro-Raman* de la marca *Renishaw* usando un láser rojo de 633 nm (1.958 eV). Las bandas que se observan en el intervalo de 1050 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} corresponden al desorden (D) y orden grafítico (G), a relación entre la intensidad de la banda D (ID) y la intensidad de la banda G (IG) es una medida del grado del contenido de defectos o la medida de que tan cristalina es la muestra y se conoce también como el grado de calidad de la muestra. Entre menor sea el valor de ID/IG, mayor será el grado de cristalinidad. (A. C. Ferrari et al., 2006). La **figura 3.21** corresponde al análisis Raman para la síntesis 1 de NTCMC dopados con nitrógeno junto con su correspondiente relación I_D/I_G . El número de onda va desde los 1050 hasta los 3100 cm^{-1} , con un corte desde 1750 hasta 2530 cm^{-1} . La banda de color negro corresponde al segmento 28-30 denotada como A, la banda de color rojo al segmento 30-32 denotada como B, y así sucesivamente hasta la banda rosa

correspondiente al segmento 60-62 denotada como F. La línea vertical en D con el valor en 1354 cm^{-1} y en G con el valor de 1597 cm^{-1} representan los valores típicos para el grafito (Singh, Iyer, & Giri, 2010). El pico D nos puede mostrar el grado de desorden en el material, esto puede referirse a varias razones como, el dopaje con nitrógeno; grupos funcionales (carboxilo, carbonilos, grupos hidroxilo) presentes en la superficie carbono, presencia de carbono con estructura turbostrática o a defectos morfológicos, entretanto el pico G se refiere a la hibridación sp^2 (Muñoz-Sandoval et al., 2017). En la **tabla 3.1** tenemos los valores del centro de la banda D, G, 2D y G+G' expresados en la unidad correspondiente a la longitud de onda (cm^{-1}). En la banda D, se puede observar un desplazamiento hacia la izquierda menor muy similar en los primeros 5 segmentos, por ejemplo, en el segmento C y E están muy bien centrados cercanos al valor del grafito, sin embargo, en el segmento 6 correspondiente al centro del segundo horno, tenemos un desplazamiento hacia la izquierda de 16 cm^{-1} demostrado en la **figura 3.22**. Este corrimiento hacia la izquierda se les atribuye generalmente a las hibridaciones sp^3 de los átomos de carbono. En la banda G, de los distintos segmentos tenemos un corrimiento hacia la izquierda mayor para los primeros 5 segmentos, y para el segmento F, es más cercano a los valores del grafito en relación con los otros.

La banda 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) se puede observar más pronunciada en algunos segmentos. En las bandas correspondientes a los segmentos B, C y E, se aprecian con una mayor intensidad. Sin embargo, en el segmento F casi no se aprecia. En general, las caracterizaciones realizadas mediante espectroscopia Raman revelan la presencia de las bandas características D y G de materiales grafiticos, que indican trazas de materiales de carbono sp^2 y sp^3 . (Ghoranneviss & Elahi, 2016). Los valores de I_D/I_G aumentan de un valor de ~ 0.55 hasta un valor de ~ 1.05 a medida que nos alejamos de la parte inicial del tubo de cuarzo, como se puede observar en la **figura 3.23**. Al final del tubo hay menos catalizador.

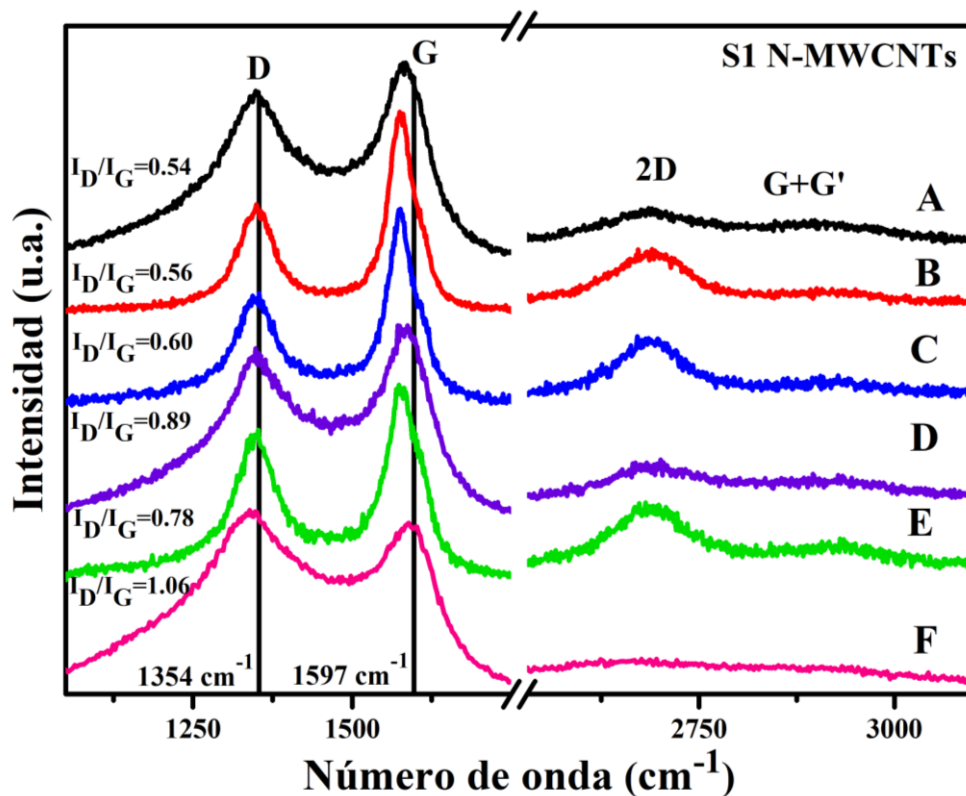


Figura 3.21. Espectros Raman de la síntesis 1 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con nitrógeno de los 6 segmentos. A) S1-28-30, B) S1-30-32, C) S1-32-34, D) S1-34-36, E) S1-36-38 y F) S1-60-62.

NTCMC dopados con Nitrógeno					
Denotación	Segmento	D	G	2D	G+G'
A	28-30	1348	1584	2685	2939
B	30-32	1349	1574	2689	2949
C	32-34	1353	1576	2688	2928
D	34-36	1348	1587	2700	2928
E	36-38	1352	1573	2690	2930
F	60-62	1338	1588	2676	2895

Tabla 3.1 Valores del centro de la banda D, G, 2D y G+G' para los distintos segmentos de la síntesis 1. Los valores están representados en cm^{-1} .

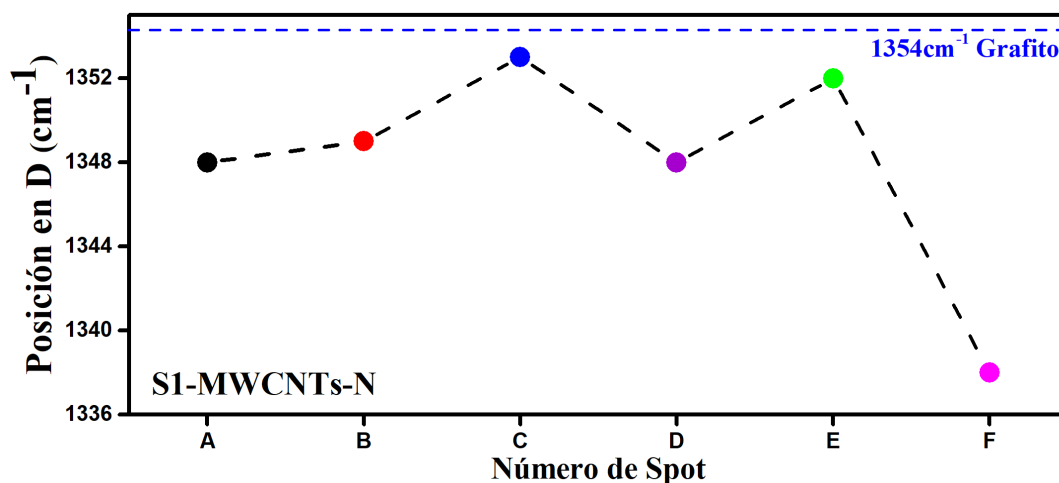


Figura 3.22. Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 1 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

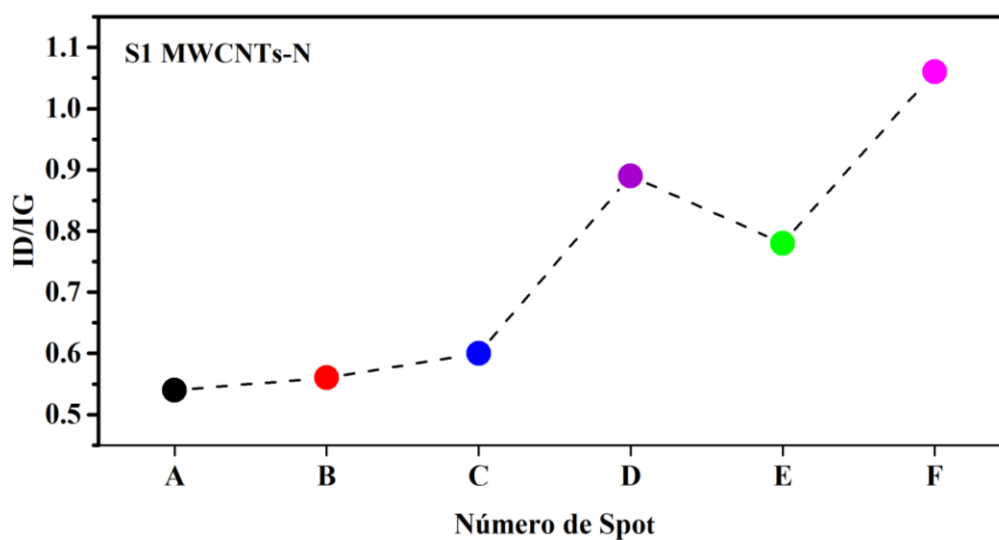


Figura 3.23. Gráfica de los valores correspondientes a ID/IG de la síntesis 1 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. El número de spot corresponde a la denotación para cada uno de los segmentos. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

La **figura 3.24** corresponde al análisis Raman para la síntesis 4 de NTCMC dopados con nitrógeno y boro junto con su correspondiente relación ID/IG. AL igual que en el caso anterior, la banda de color negro corresponde al segmento

28-30 denotada como A, la banda de color rojo al segmento 30-32 denotada como B, y así sucesivamente hasta la banda rosa correspondiente al segmento 60-62 denotada como F. La banda D se encuentra con un mayor corrimiento a la izquierda de acuerdo con los datos mostrados (**tabla 3.2**), que los NTC dopados solamente con nitrógeno. Esa situación está relacionada con el contenido de dopantes y la existencia de material de grafito expandido posiblemente por la participación del boro. En la **figura 3.24**, podemos ver, que, en los primero 4 segmentos, los puntos máximos en la banda D, tienen una tendencia lineal descendente, y en los dos últimos segmentos aumenta hasta 1342.5 cm^{-1} , 12 cm^{-1} menos que la posición del grafito. La banda G, por otra parte, presenta un corrimimento a la izquierda mayor, ya que como anteriormente mencionado para el grafito se encuentra en 1597 cm^{-1} aproximadamente. El segmento de los centímetros 34-36, es decir, la parte central del primer horno, es el más cercano a los valores del grafito, presenta un corrimimento de 20 cm^{-1} .

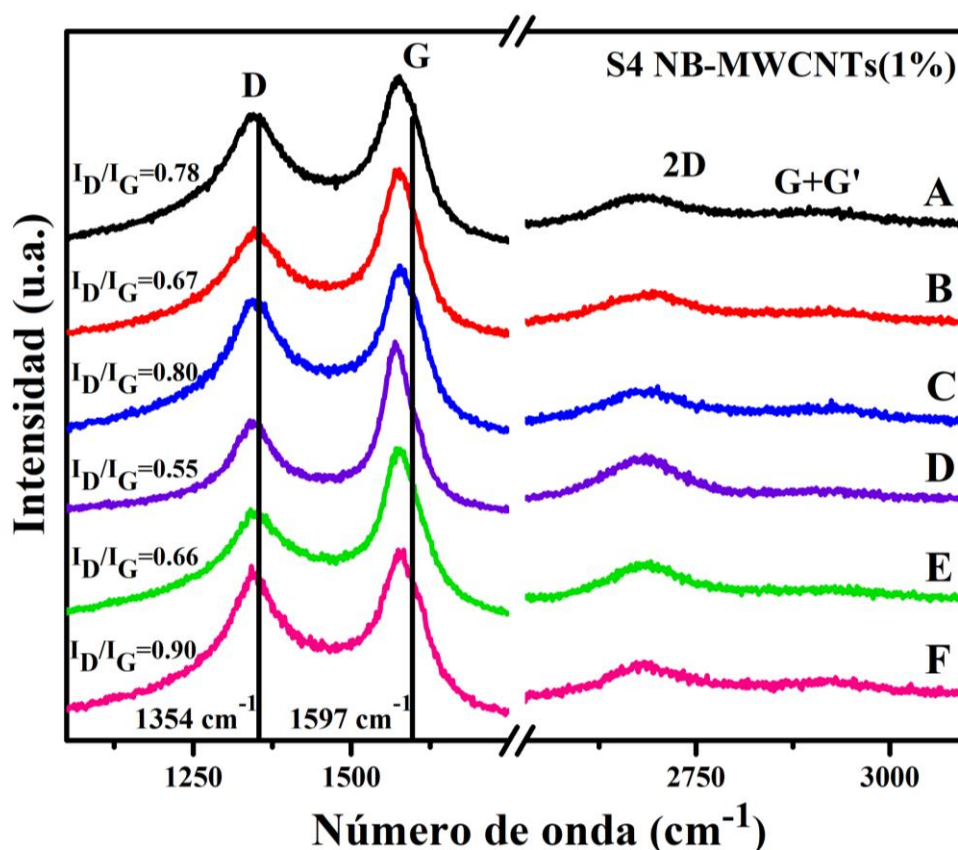


Figura 3.24. Espectros Raman de la síntesis 4 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro a 1% de los 6 segmentos. A) S4-28-30, B) S4-30-32, C) S4-32-34, D) S4-34-36, E) S4 -36-38 y F) S4-60-62.

NTCMC dopados con nitrógeno-boro				
Denotación	Segmento	D	G	2D
A	28-30	1345.24	1575.93	2688.7
B	30-32	1346.25	1575.69	2693.08
C	32-34	1343.62	1577.03	2691.58
D	34-36	1339.42	1568.94	2685.03
E	36-38	1340.91	1570.21	2687.56
F	60-62	1342.25	1574.22	2685.12

Tabla 3.2. Valores del centro de la banda D, G y 2D para los distintos segmentos de la síntesis 4. Los valores están representados en cm^{-1} .

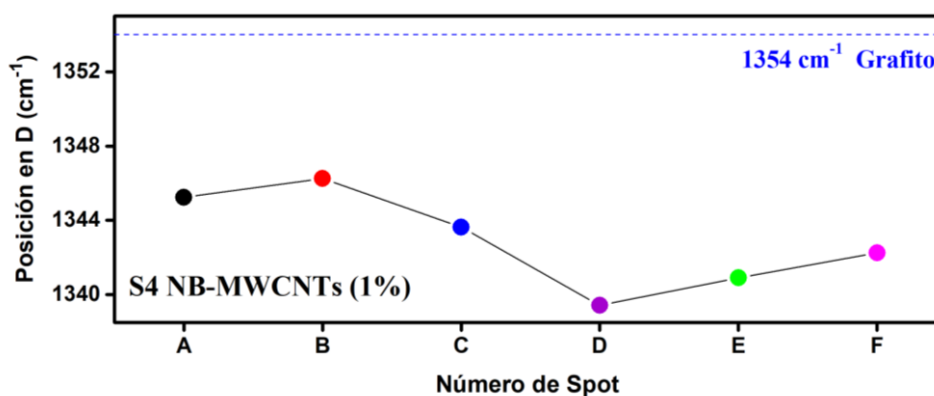


Figura 3.25. Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 4 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

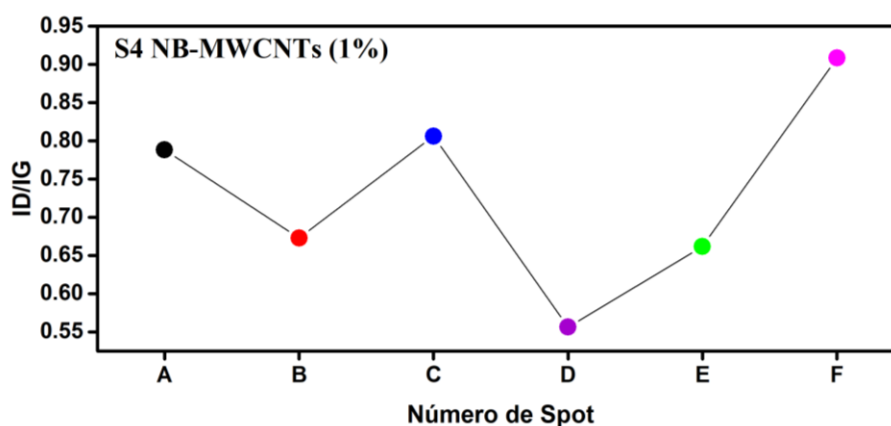


Figura 3.26. Gráfica de los valores correspondientes a I_D/I_G de la síntesis 4 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y boro. El número de spot corresponde a la denotación para cada uno de los segmentos. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

La **figura 3.27** corresponde al análisis Raman para la síntesis 6 de NTCMC dopados con boro usando como gas de arrastre hidrogeno-argón junto con su correspondiente relación I_D/I_G . El código de colores es el mismo que los dos casos anteriores. La posición de la banda D y G en esta síntesis presenta un corrimiento ligero a la izquierda en casi todos los segmentos con respecto a las síntesis que se doparon con nitrógeno. La **figura 3.28** muestra un corrimiento en el cual el segmento 28-30 es el más alejado del característico del grafito, en los siguientes segmentos el corrimiento disminuye hasta el centímetro 36-38. La banda D, muestra una menor intensidad que la banda G, esto lo podemos observar en la relación I_D/I_G . Si el valor es menor que los anteriores nos indicaría que al dopar con boro usando como gas de arrastre el H_2 -Ar existe más orden en las estructuras. La banda 2D ubicada alrededor de los 2700 cm^{-1} presenta un aumento considerable en su intensidad con respecto a las síntesis anteriores. Esta situación podría deberse a que los B-MWCNT son NTC con pocas capas.

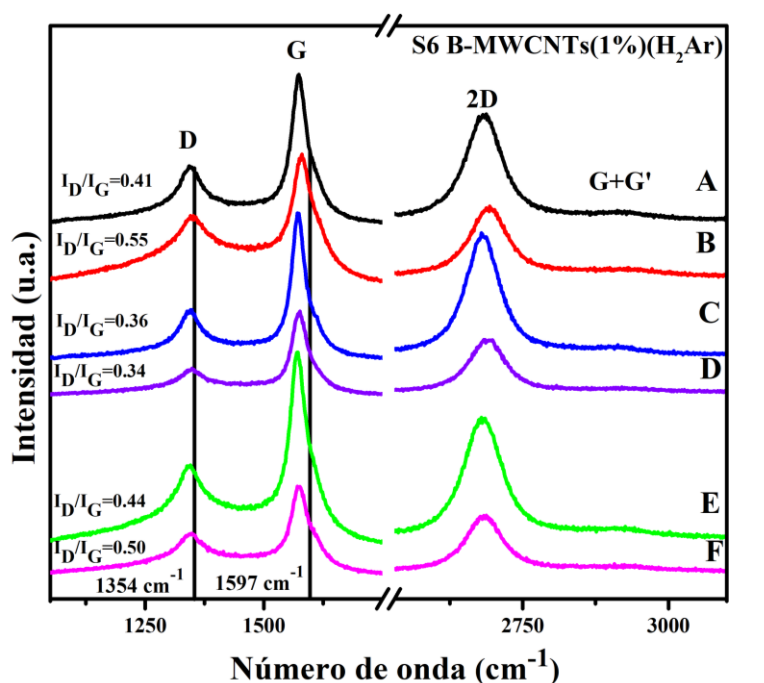


Figura 3.27. Espectros Raman de la síntesis 6 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con boro al 1% usando H_2 -Ar de los 6 segmentos. A) S6-28-30, B) S6-30-32, C) S6-32-34, D) S6-34-36, E) S6 -36-38 y F) S6-60-62.

NTCMC dopados con boro (1%) (H2-Ar)				
Denotación	Segmento	D	G	2D
A	28-30	1342.48	1573.35	2687.45
B	30-32	1345.67	1580.27	2693.39
C	32-34	1348.32	1573.29	2679.45
D	34-36	1348.85	1575.78	2684.15
E	36-38	1345.37	1570.84	2679.82
F	60-62	1348.25	1570.61	2688.93

Tabla 3.3. Valores del centro de la banda D, G y 2D para los distintos segmentos de la síntesis 6. Los valores están representados en cm^{-1} .

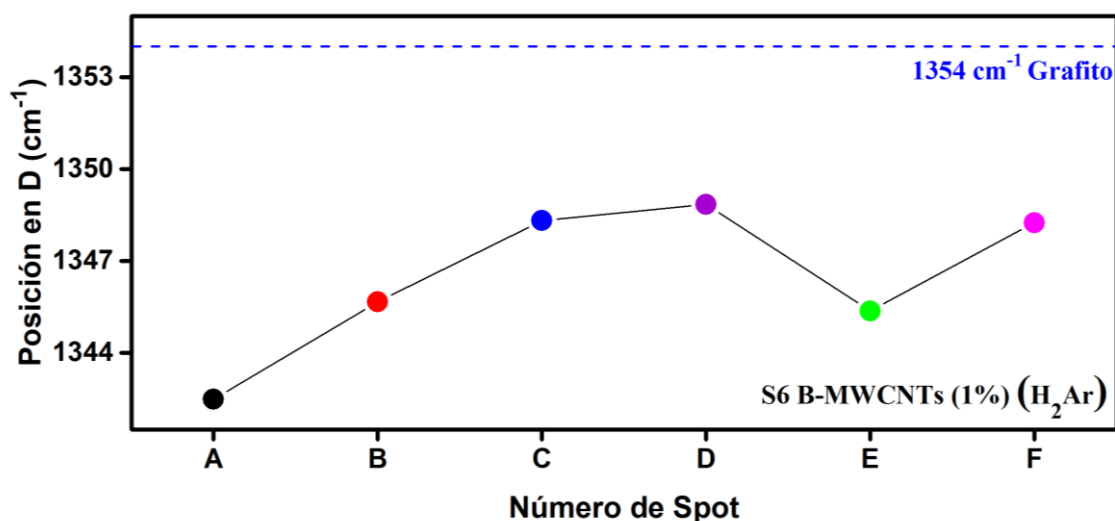


Figura 3.28. Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 6 de los nanotubos de carbono dopados con boro al 1% usando $\text{H}_2\text{-Ar}$. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

La **figura 3.29** corresponde al análisis Raman para la síntesis 7 de NTCMC dopados con boro usando como gas de arrastre argón junto con su correspondiente relación ID/IG. Similarmente a todos los casos anteriores el código de colores es el mismo, a saber, la banda de color negro corresponde al

segmento 28-30 denotada como A, la banda de color rojo al segmento 30-32 denotada como B, y así sucesivamente hasta la banda rosa correspondiente al segmento 60-62 denotada como F. El uso de argón como gas de arrastre provocó que la banda D del segmento D (centímetros 34-36 verde) se presente lo más cercano a los 1354 cm^{-1} . El resto de los segmentos presenta un corrimiento a la izquierda. El segmento C (centímetros 32-34) es el más alejado por 11 cm^{-1} como se puede ver en la **tabla 3.4** y la **figura 3.29** la banda G, por otro lado, si presenta un corrimiento a la izquierda en todos los segmentos. La banda 2D presenta el aumento en su intensidad lo cual nos podría indicar que es efecto de introducir boro en la estructura usando solo Argón promueve que el material presente muy pocas capas. El segmento D de los centímetros 34-36 representado con color verde, nuevamente se encuentra colocado en el valor característico del grafito (2700 cm^{-1}). Los valores de I_D/I_G son mayores que los anteriores, lo cual nos podría ayudar a determinar que una posible causa de la disminución de estos sean por el uso de hidrógeno en la mezcla de los gases de arrastre. En este caso existe mayor desorden que la síntesis 6.

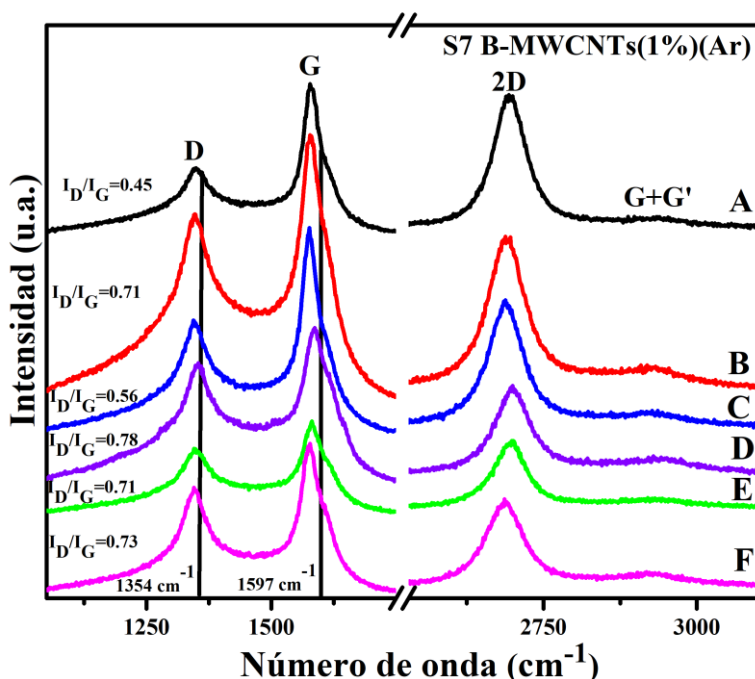


Figura 3.29. Espectros Raman de la síntesis 7 correspondiente a nanotubos de carbono dopados con boro al 1% usando Argón de los 6 segmentos. A) S7-28-30, B) S7-30-32, C) S7-32-34, D) S7-34-36, E) S7 -36-38 y F) S7-60-62.

NTCMC dopados con boro (1%) (Ar)				
Denotación	Segmento	D	G	2D
A	28-30	1349.64	1577.79	2693.35
B	30-32	1346.96	1577.49	2687.45
C	32-34	1343.37	1576.06	2687.61
D	34-36	1353.79	1587.60	2699.83
E	36-38	1345.01	1581.87	2700.69
F	60-62	1344.78	1578.09	2685.74

Tabla 3.4. Valores del centro de la banda D, G y 2D para los distintos segmentos de la síntesis 7. Los valores están representados en cm^{-1} .

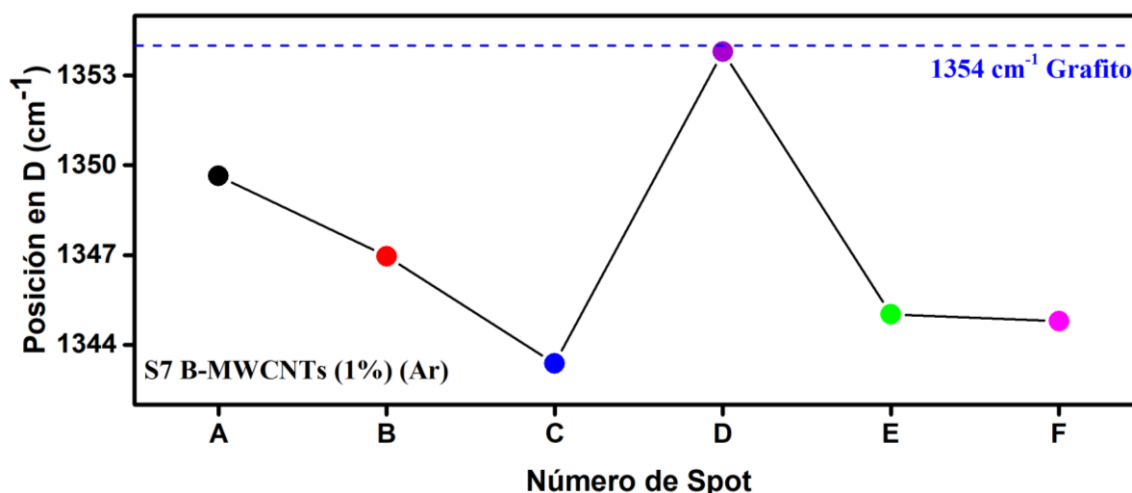


Figura 3.30. Gráfica de los valores del centro de las bandas de la posición en D, para cada uno de los segmentos de la síntesis 7 de los nanotubos de carbono dopados boro al 1% usando Argón. En azul se muestra el valor del grafito (1354 cm^{-1}) para la banda D. (A- 28-30cm),(B- 30-32 cm),(C- 32-34 cm),(D- 34-36 cm),(E- 36-38 cm) y (F- 60-32 cm).

3.5. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de la técnica de caracterización difracción de rayos X por el método de polvos, se analizaron las muestras correspondientes a los distintos segmentos de las diferentes síntesis descritas anteriormente. DRX es una de las técnicas más usadas para la determinación de fases cristalinas que pueden presentar los nanotubos de carbono. DRX es un método no destructivo y una técnica eficaz para caracterización estructural de muestras. Para la obtención de

los difractogramas se usó un Difractómetro de Rayos X, *SmartLab RIGAKU* en un barrido de 10° a 90° , un tamaño de paso de 0.001° generando un tiempo aproximado de 22 min. Se Gráficaron los 6 segmentos en dos partes para una mejor apreciación de los picos. La primera parte, corresponde al pico de grafito, de 22° a 30° , en 2θ . Se trazó una línea vertical en 26.54° que corresponde al plano (002) según la carta cristalográfica del grafito 03-065-6212 del software PDXL Rigaku. La segunda parte del difractograma va desde los 35 hasta lo 60° . Se identificaron las fases correspondientes a hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el hierro gama, PDF card 00-052-0513 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

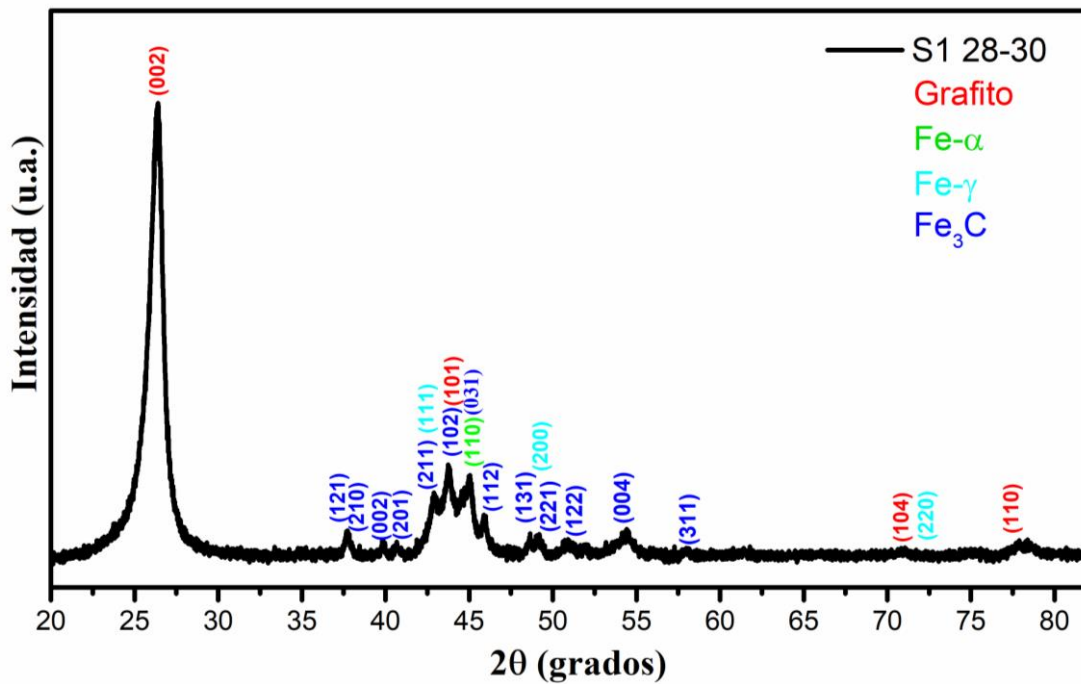


Figura 3.31. Patrón de Difracción de rayos x para la muestra correspondiente al segmento 1 en los cm (28-30) de $20 - 80^\circ$ en 2θ De la síntesis 1 de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

La **figura 3.31** corresponde al difractograma obtenido del segmento 28-30 denotado como A, de la síntesis 1 de NTC dopados con nitrógeno. Se graficó de forma individual para ejemplificar un difractograma típico de NTC y poder describir de forma general. Mediante el uso de las cartas cristalográficas anteriormente mencionadas, se pudo identificar el plano d_{002} que tiene la mayor

intensidad con respecto a los otros. Este pico se considera el característico para el grafito. El carburo de hierro (Fe_3C), se encuentra presente en distintos picos de este difractograma entre los 34° y 60° , sin embargo, la zona que entrega más información se encuentra entre los ángulos 42° y 46.5° . En esta misma zona se pudo indexar los picos de mayor intensidad con respecto al plano d_{002} para el hierro alfa y gamma.

La **figura 3.32** contiene los picos correspondientes al grafito, de la síntesis 1 de los NTC dopados con nitrógeno. Este segmento del análisis va desde los 22° hasta los 30° . La banda de color negro corresponde al segmento 28-30 denotada como A, la banda de color rojo al segmento 30-32 denotada como B, y así sucesivamente hasta la banda rosa correspondiente al segmento 60-62 denotada como F. La línea vertical en 26.54° que corresponde al plano (002) según la carta cristalográfica del grafito 03-065-6212 del software PDXL Rigaku. Las curvas presentan un corrimiento exponencial hacia la izquierda de la posición donde se encuentra el grafito. Esto nos podría indicar que existe un aumento en la distancia interplanar conforme nos alejamos del reactor.

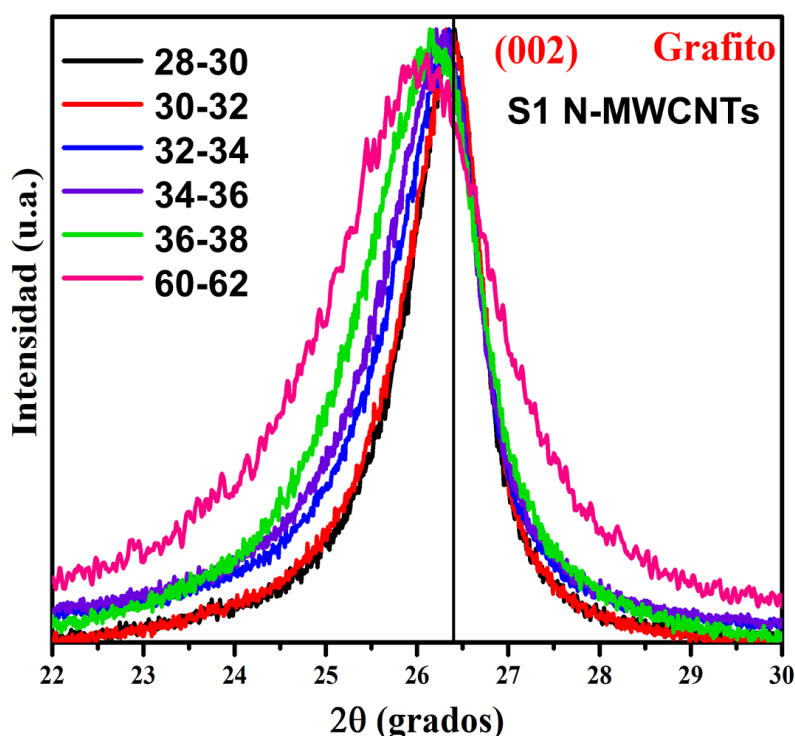


Figura 3.32. Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito. (PDF card 03-065-6212) formadas durante la síntesis 1 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno de los 6 segmentos. A) S1-28-30, B) S1-30-32, C) S1-32-34, D) S1-34-36, E) S1-36-38 y F) S1-60-62.

La **figura 3.33** muestra los segmentos de los difractogramas correspondientes a la región entre 35° y 60°. Se observan los picos de las fases de α -Fe (cúbica bcc) en color verde, el grafito (hexagonal) en rojo y del carburo de hierro Fe_3C (cementita) en color azul. Los picos identificados muestran la presencia de partículas de α -Fe y grafito, así como el carburo de hierro Fe_3C . Estas fases usualmente se forman al realizar síntesis bajo estas temperaturas (Muñoz-Sandoval et al., 2017).

El ferroceno al descomponerse forma cúmulos de hierro metálico que se combina con el carbono hasta saturarse y así comenzar la fase de crecimiento de los NTC. Sin embargo, las nanopartículas de hierro siguen formando al ser precipitadas a lugares donde ya hay NTC crecidos. Estas nanopartículas se depositan en las paredes y puede ser que no sean saturadas con carbono. Por lo que algunas nanopartículas adheridas a la superficie de los NTC pueden tener las condiciones apropiadas para formar la fase α -Fe. En el segmento A correspondiente al centímetro 28-30 de los NTC, los picos se ven bien definidos y estrechos, lo cual nos puede identificar la presencia de nanopartículas catalíticas de un gran tamaño.

En los segmentos B, C, D, E y F los picos tienen una apariencia ancha y menos definida. Esto nos puede indicar la presencia de partículas catalíticas más pequeñas que las del segmento A. el segmento F, es aún menos definido, sin embargo, existe una contribución de intensidades, es por esto que su apariencia es más alta que las otras.

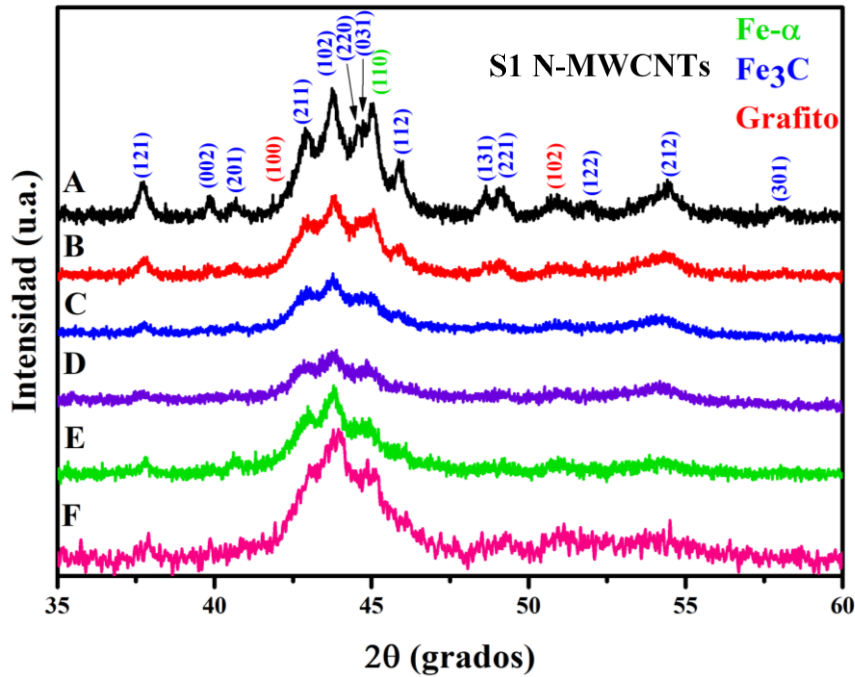


Figura 3.33. Patrón de difracción de las fases de hierro formadas durante la síntesis 1 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno de los 6 segmentos. A) S1-28-30, B) S1-30-32, C) S1-32-34, D) S1-34-36, E) S1-36-38 y F) S1-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

La **figura 3.34** muestra los difractogramas del segmento que va desde los 22° hasta los 30° de la síntesis 4 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno y boro. En esta síntesis todos los picos excepto el correspondiente con el centímetro 60-62, están muy bien alienados en 26.54° que corresponde al plano (002) según la carta cristalográfica del grafito 03-065-6212 del software PDXL Rigaku. Este corrimiento del pico a la izquierda de alrededor de 0.5° podría indicar un cambio en la distancia interplanar originada por la inclusión del boro o por la presencia de grafito expandido.

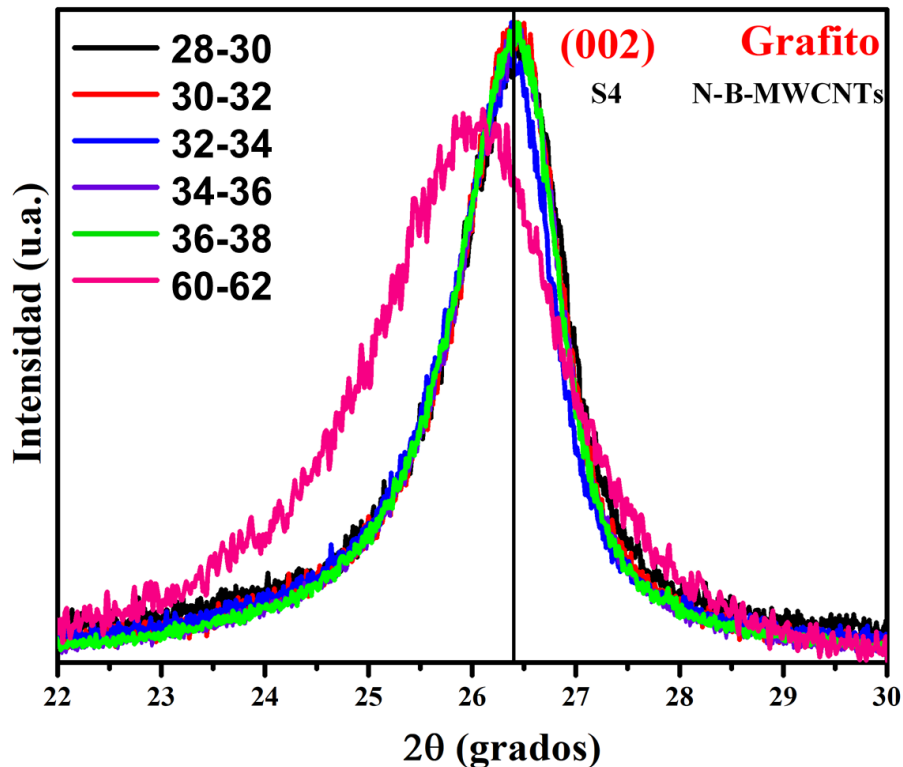


Figura 3.34. Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 4 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno y boro de los 6 segmentos. A) S4-28-30, B) S4-30-32, C) S4-32-34, D) S4-34-36, E) S4-36-38 y F) S4-60-62. (PDF card 03-065-6212).

La **figura 3.35** muestra los segmentos de los difractogramas correspondientes a la región entre 35° y 60°. Se observa que los picos de las fases que se mencionaron en las figuras anteriores están bien definidos, ubicados con respecto a las cartas cristalográficas. Para esto se colocó en la parte superior cada uno de los planos, representado mediante un color según su PDF. En los centímetros 28-30 denotado como A, los picos de la región de 40° a 47° muestra una mayor intensidad que los siguientes centímetros. El segmento B de los centímetros 30-32 muestra una mayor cantidad de ruido en su patrón de difracción que los demás. El patrón de difracción E, que corresponde a los centímetros 36-38, presenta la menor intensidad en la región de mayor importancia, en cambio el segmento E, aumenta considerablemente, haciendo que sus picos no queden tan bien definidos. Esto nos podría indicar que los tubos se encuentran de forma más aleatoria que alineada. (B. N. Wang, Bennett, Verploegen, Hart, & Cohen, 2007)

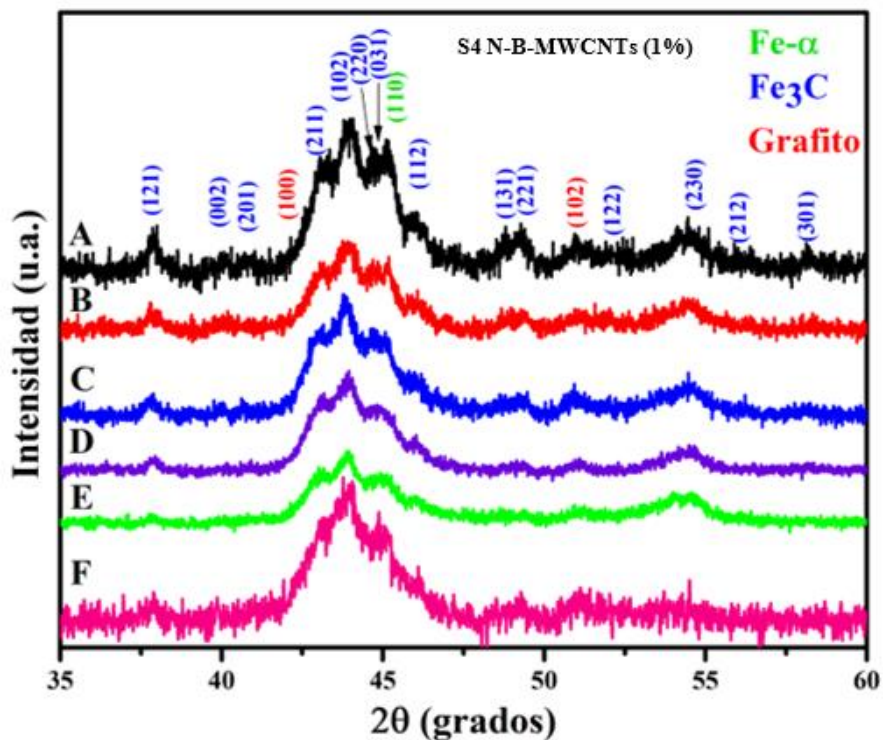


Figura 3.35. Patrón de difracción de las fases de hierro formadas durante la síntesis 4 correspondiente a NTCMC dopados con nitrógeno y boro de los 6 segmentos. A) S4-28-30, B) S4-30-32, C) S4-32-34, D) S4-34-36, E) S4-36-38 y F) S4-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

La **figura 3.36** muestra los difractogramas del segmento que va desde los 22° hasta los 30° de la síntesis 6 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando H₂-Ar de los 6 segmentos. En el caso de los segmentos A (28-30) y B (30-32), se encuentran en 26.4°. El resto de los segmentos fueron desplazados hacia la izquierda por 0.1° de la línea vertical que representa al grafito hexagonal según la carta cristalográfica. El pico se ve bien definido para cada uno de los segmentos. La incorporación del boro sin el nitrógeno en esta síntesis puede influir en que algunos casos el pico no sea tan estrecho como los anteriores. Sin embargo, al intentar indexar con algunos compuestos con boro como carburo de boro (PDF 00-001-1163) y carburo de hierro-boro (PDF 00-012-0570), no hubo

fases de las cuales los picos pudieran coincidir con ellas como se puede ver en la **figura 3.37** correspondiente a la región de 35° a 60°. Se indexaron los picos que coincidieron de acuerdo a las cartas cristalográficas anteriormente mencionados. Efectos como estos fueron reportados donde se muestra que el grado de alineamiento en los NTC influye en el corrimiento del pico (002). Esto podría explicar que la contribución en el ángulo de difracción genera un corrimiento hacia ángulos menores, se da entre los nanotubos (llamada "intertube") o su contribución podría provenir por el espacio entre las paredes exteriores de los tubos. Por otro lado, la contribución de la componente de mayor intensidad, siendo esta la principal y con corrimientos hacia ángulos mayores, es debido a las distancias dentro de la estructura del nanotubo ("intratube") (B. N. Wang et al., 2007).

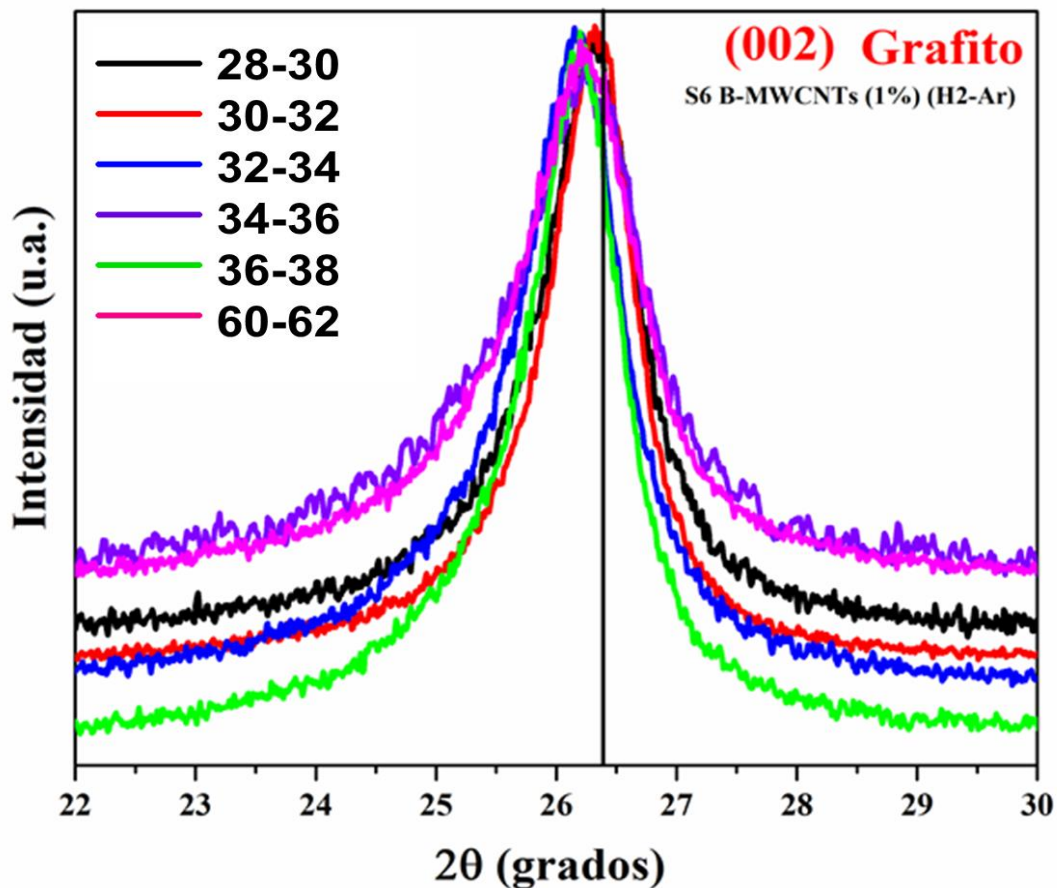


Figura 3.36. Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 6 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando H2-Ar de los 6 segmentos. A) S6-28-30, B) S6-30-32, C) S6-32-34, D) S6-34-36, E) S6-36-38 y F) S6-60-62.

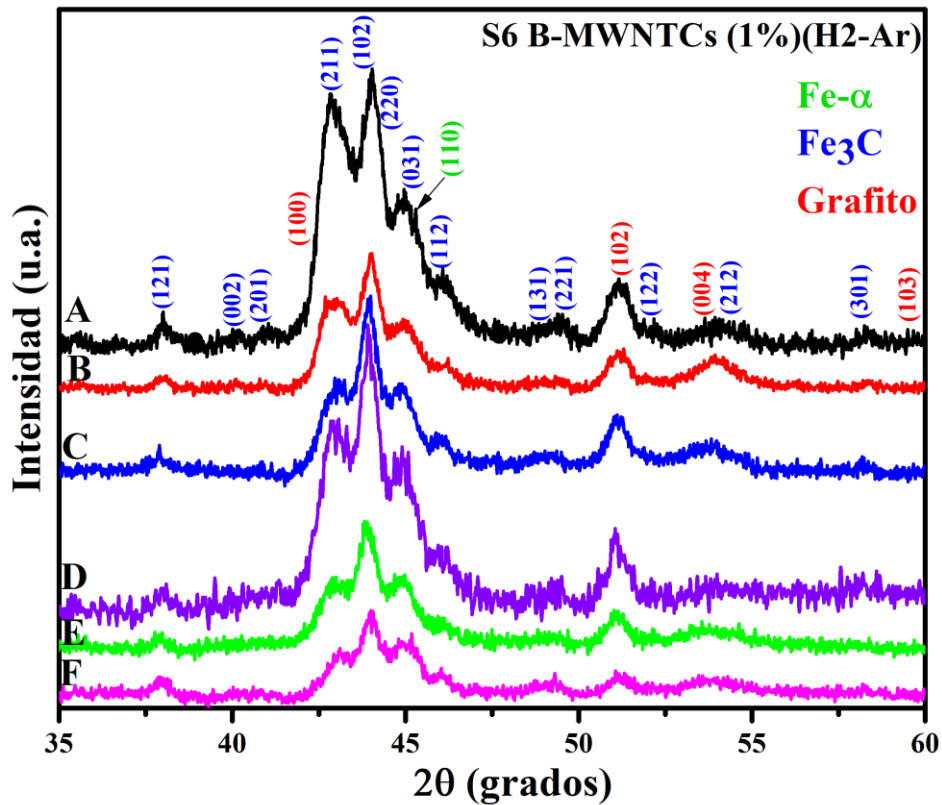


Figura 3.37. Gráfica de los patrones de difracción del pico de Fe- α , Fe₃C, y grafito formadas durante la síntesis 6 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando H₂-Ar de los 6 segmentos. A) S6-28-30, B) S6-30-32, C) S6-32-34, D) S6-34-36, E) S6-36-38 y F) S6-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

Se realizó un proceso de deconvolución, a cada uno de los picos (002) de los segmentos para la síntesis 6, con este proceso podemos obtener un mejor entendimiento de los comportamientos de los picos. Los resultados se muestran en la **figura 3.38**, donde la contribución de material con características Sp³ o turbostrático (Muñoz-Sandoval, Fajardo-Díaz, Sánchez-Salas, Cortés-López, & López-Urías, 2018). Se puede ver en la **tabla 3.5**, que los picos para el turbostrático están ubicados en aproximadamente 25.8° y la distancia interplanar es mayor que el grafítico ubicado en aproximadamente 26.25°.

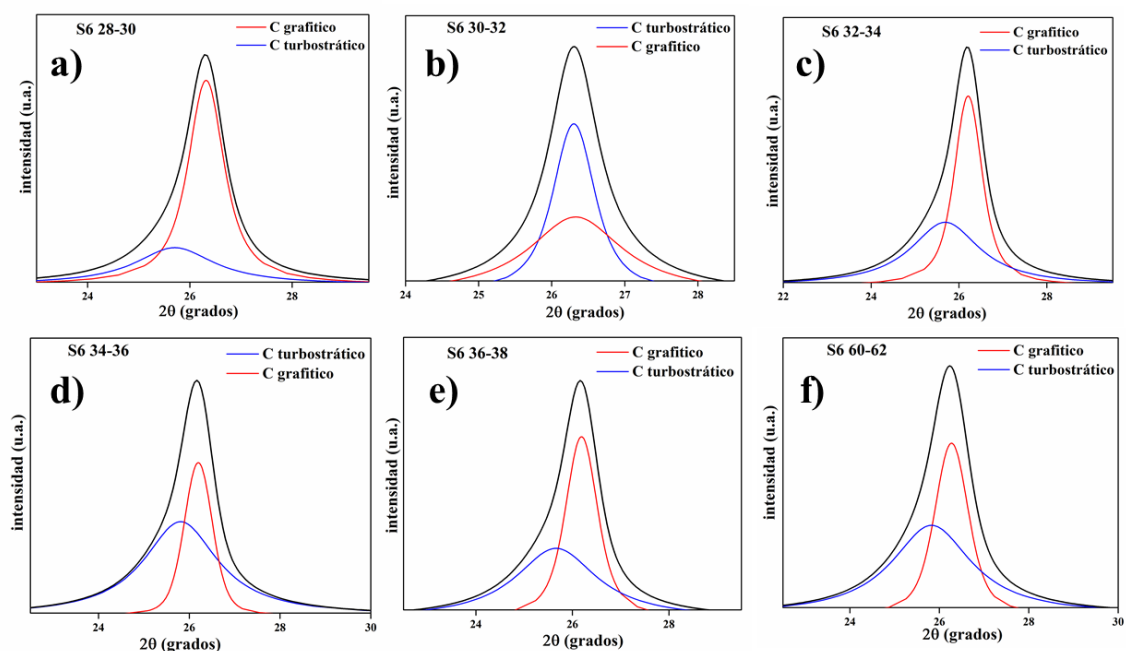


Figura 3.38. Gráficas de la deconvolución de los picos (002), obtenidos de cada uno de los segmentos de la síntesis 6, en color azul se observa el pico turbostrático y en rojo el grafitico.

Muestra	Pico indexado	Curva	2teta	teta	Radianes	sin (teta)	2sin (teta)	d
S6-28-30	C turbostrático	Voigt	25.7048	12.852	0.017453	0.2224	0.44488	3.46
	C (002)	Voigt	26.3175	13.159	0.017453	0.2276	0.4553	3.38
S6 30-32	C turbostrático	Voigt	26.3031	13.152	0.017453	0.2275	0.45505	3.39
	C (002)	Voigt	26.3286	13.164	0.017453	0.2277	0.45549	3.38
S6 32-34	C turbostrático	Voigt	25.6619	12.831	0.017453	0.2221	0.44415	3.47
	C (002)	Voigt	26.1892	13.095	0.017453	0.2266	0.45312	3.40
S6 34-36	C turbostrático	Voigt	25.8098	12.905	0.017453	0.2233	0.44667	3.45
	C (002)	Voigt	26.1990	13.099	0.017453	0.2266	0.45329	3.40
S6 36-38	C turbostrático	Voigt	25.6869	12.843	0.017453	0.2223	0.44458	3.47
	C (002)	Voigt	26.2092	13.105	0.017453	0.2267	0.45346	3.40
S6 60-62	C turbostrático	Voigt	25.8251	12.913	0.017453	0.2235	0.44693	3.45
	C (002)	Voigt	26.2731	13.137	0.017453	0.2273	0.45455	3.39

Tabla. 3.5. Datos obtenidos de la deconvolución de cada uno de los segmentos de la síntesis 6, muestra información de dos picos (turbostrático y grafitico), con lo cual se pudo calcular su distancia interplanar.

En La **figura 3.39** podemos observar los difractogramas de la región que va desde los 22° hasta los 30° de la síntesis 7 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando argón como gas de arrastre de los 6 segmentos. El patrón de difracción de color negro corresponde al segmento 28-30 denotado como A,

el patrón de difracción de color rojo al segmento 30-32 denotado como B, y así sucesivamente hasta el patrón de difracción rosa correspondiente al segmento 60-62 denotado como F.

Los segmentos, presentan un desplazamiento hacia la izquierda y están ubicados en 26.05° , es decir 0.35 grados menos del pico de grafito de la carta cristalográfica. Los picos se ven bien definidos y estrechos, el corrimiento pudiera estar ocasionado por la incorporación del boro en la estructura. A diferencia de las síntesis anteriores, en la **figura 3.40**, el segmento A tiene una menor intensidad, y existe una mayor contribución en la región entre 40° y 47° . Los picos pudieron ser correctamente indexados con respecto a las cartas cristalográficas de grafito, carburo de hierro y hierro alfa. Los segmentos siguientes presentan un aumento exponencial hasta el D, donde la intensidad de la región central aumenta considerablemente. el segmento E disminuye con respecto al anterior y nuevamente aumenta en el último segmento. Esta diferencia de intensidades se debe a las contribuciones por las distintas fases del carburo de hierro. En varios artículos especializados en el tema de Fe_3C se ha reportado el uso de distintas cartas cristalográficas de referencia, sin embargo, nosotros intentamos apegarnos lo más posible a la carta cristalográfica anteriormente mencionada. (Scheuer, Cardoso, Mafra, & Brunatto, 2013; Scheuer, Cardoso, Zanetti, Amaral, & Brunatto, 2012).

Se realizó un proceso de deconvolución, a cada uno de los picos (002) de los segmentos para la síntesis 7. Los resultados se muestran en la **figura 3.41**, donde la contribución de material con características Sp^3 o turbostrático (Muñoz-Sandoval, Fajardo-Díaz, Sánchez-Salas, Cortés-López, & López-Urías, 2018). Se puede ver en la **tabla 3.6**, que los picos para el turbostrático están ubicados en aproximadamente 25.4° , una diferencia de 0.4° con respecto a la anterior y la distancia interplanar es mayor que el grafito ubicado en aproximadamente 26.1° .

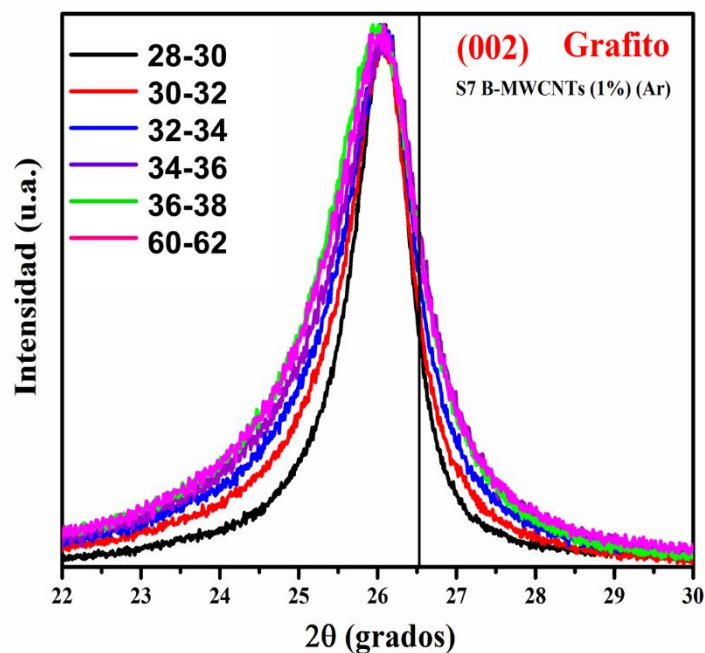


Figura 3.39. Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 7 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando argón de los 6 segmentos.

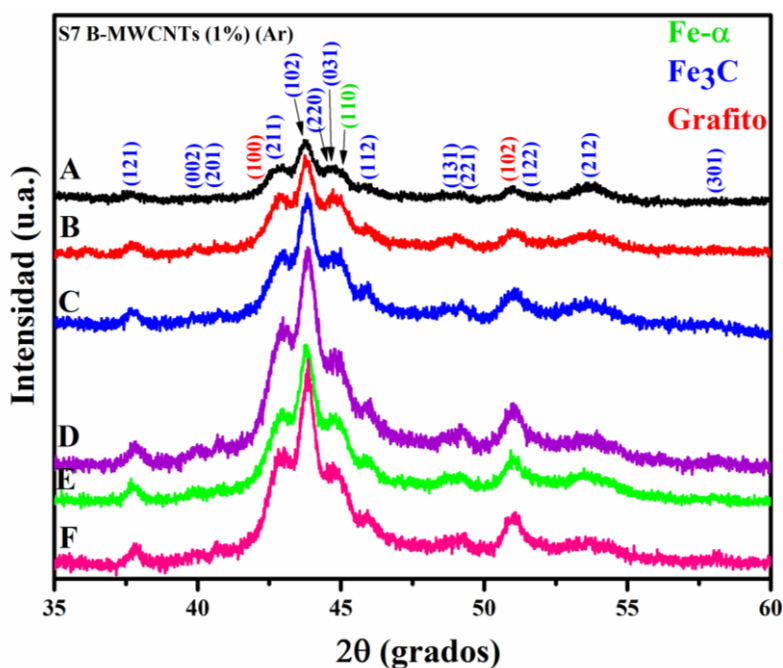


Figura 3.40. Gráfica de los Patrones de difracción del pico de grafito formadas durante la síntesis 7 correspondiente a NTCMC dopados con boro al 1% usando Argón de los 6 segmentos. A) S7-28-30, B) S7-30-32, C) S7-32-34, D) S7-34-36, E) S7 -36-38 y F) S7-60-62. (hierro alfa, grafito y carburo de hierro) Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el grafito se usó PDF card 03-065-6212 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

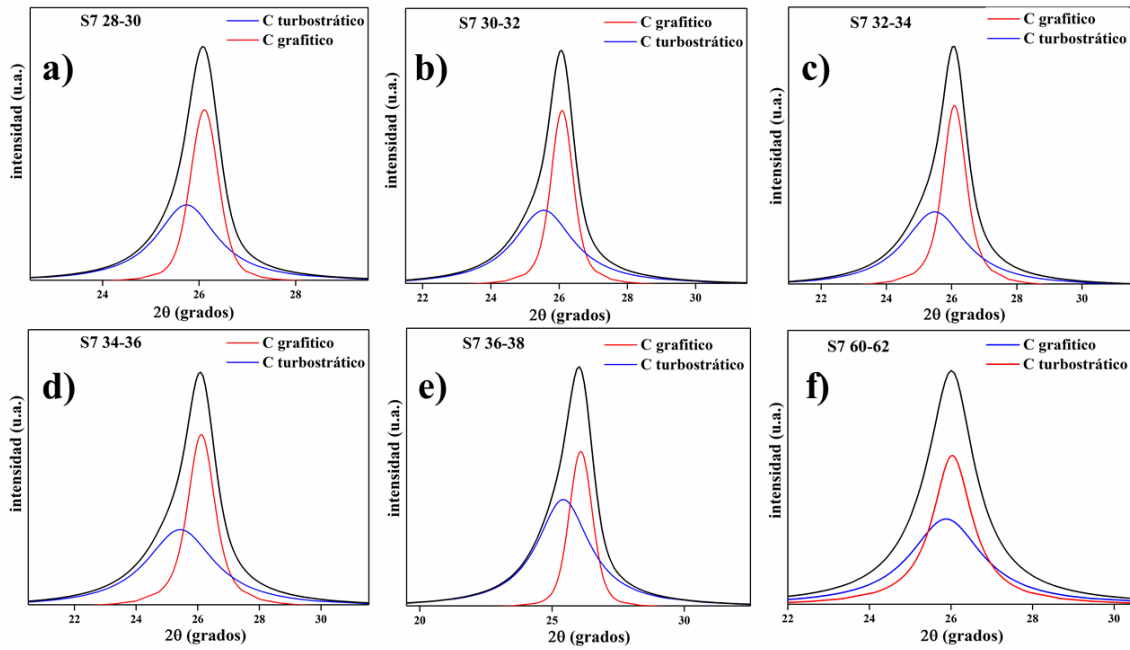


Figura 3.41. Gráficas de la deconvolución de los picos (002), obtenidos de cada uno de los segmentos de la síntesis 7, en color azul se observa el pico turbostrático y en rojo el grafítico.

Muestra	Pico indexado	Curva	2teta	teta	Radianes	sin (teta)	2sin (teta)	d
S7-28-30	C turbostrático	Voigt	25.738	12.869	0.017453	0.2227	0.44545	3.46
	C (002)	Voigt	26.11	13.055	0.017453	0.2259	0.45177	3.41
S7 30-32	C turbostrático	Voigt	25.547	12.773	0.017453	0.2211	0.44219	3.48
	C (002)	Voigt	26.086	13.043	0.017453	0.2257	0.45136	3.41
S7 32-34	C turbostrático	Voigt	25.485	12.742	0.017453	0.2206	0.44114	3.49
	C (002)	Voigt	26.09	13.045	0.017453	0.2257	0.45143	3.41
S7-34-36	C turbostrático	Voigt	25.432	12.716	0.017453	0.2201	0.44023	3.50
	C (002)	Voigt	26.115	13.058	0.017453	0.2259	0.45186	3.41
S7 36-38	C turbostrático	Voigt	25.424	12.712	0.017453	0.22	0.4401	3.50
	C (002)	Voigt	26.088	13.044	0.017453	0.2257	0.45139	3.41
S7 60-62	C turbostrático	Voigt	25.882	12.941	0.017453	0.2239	0.4479	3.44
	C (002)	Voigt	26.034	13.017	0.017453	0.2252	0.45048	3.42

Tabla 3.6. Datos obtenidos de la deconvolución de cada uno de los segmentos de la síntesis 7, muestra información de dos picos (turbostrático y grafítico), con lo cual se pudo calcular su distancia interplanar.

3.6. Caracterización por Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).

Para determinar la composición química de la superficie de los nanotubos de carbono se caracterizaron mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés). Se realizó primeramente un espectro de inspección para cada una de las muestras (survey) y posteriormente se obtienen los espectros de alta resolución para C1s, N1s, O1s y B1s. Para determinar las diferentes especies asociadas a cada elemento se realizó la deconvolución de los espectros de alta resolución con ayuda del programa público llamado *Spectral Data Processor SDP 4.1*.

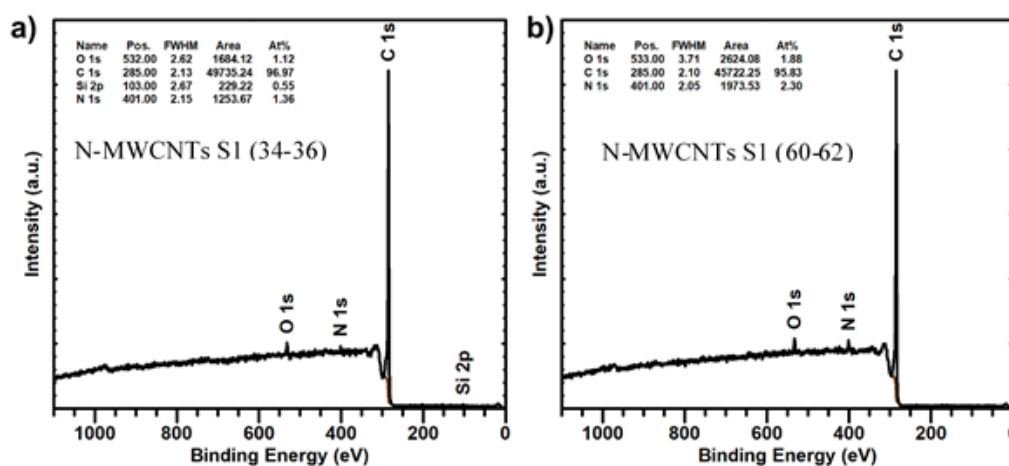


Figura 3.42. Espectros de inspección de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62.

En la **figura 3.42** muestra el espectro de inspección obtenido de la muestra de N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 (**figura 3.42a**), y N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 (**figura 3.42b**). A partir de estos estudios se determinó la composición elemental de los NTC. En la **figura 3.42a**, el pico observado alrededor de 284 eV corresponde al carbono (C1s) con una concentración atómica del 96.97%. El pico que se presenta a 400 eV corresponde al nitrógeno (N1s) con una concentración atómica del 1.36%, el pico en 532 eV corresponde al del oxígeno (O1s) con 1.12% de concentración atómica. En 100 eV y 150 eV se observan picos para silicio Si2s y silicio Si2p a concentraciones de 0.55%. El silicio en la

muestra podría indicar que sea una contaminación debido al raspado del tubo que es de cuarzo. En la **figura 3.42b**, el pico observado alrededor de 284 eV corresponde al carbono (C1s) con una concentración atómica del 95.83%, la cual es menor que en el segmento anterior. El pico que se presenta a 400 eV corresponde al nitrógeno (N1s) con una concentración atómica del 2.30% aumentando 1%, el pico en 532 eV corresponde al del oxígeno (O1s) con 1.88% de concentración atómica.

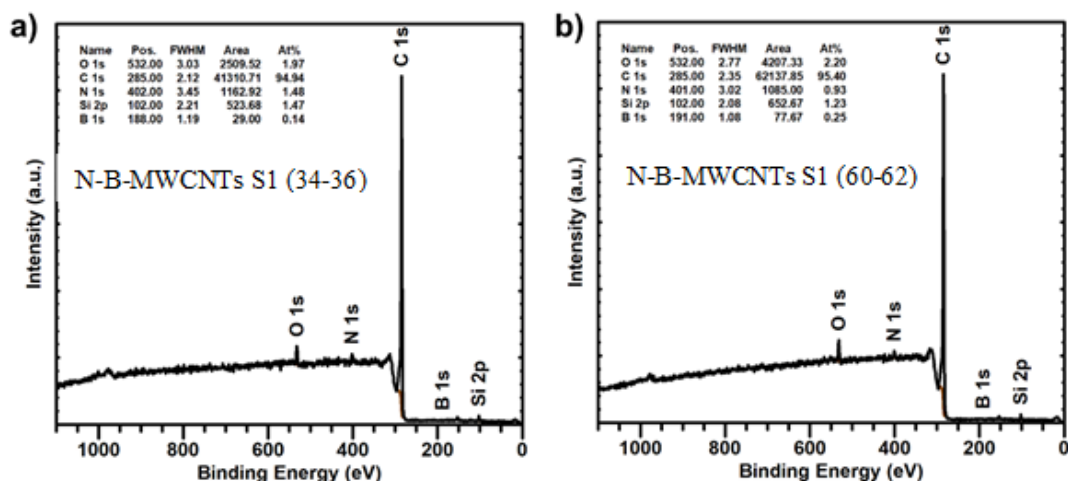


Figura 3.43. Espectros de inspección de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 b) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62.

En la **figura 3.43** muestra el espectro de inspección obtenido de la muestra de N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 (**figura 3.43a**), y N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 (**figura 3.43b**). A partir de estos estudios se determinó la composición elemental de los NTC dopados con nitrógeno y boro. En la **figura 3.43a**, el pico observado alrededor de 284 eV corresponde al carbono (C1s) con una concentración atómica del 94.94%. El pico que se presenta a 400 eV corresponde al nitrógeno (N1s) con una concentración atómica del 1.48%, el pico en 532 eV corresponde al del oxígeno (O1s) con 1.97% de concentración atómica. En esta síntesis se introdujo el boro, el análisis arrojó que a 189 eV (correspondiente al B1s) tenía una concentración atómica del 0.14%. En 100 eV y 150 eV se observan picos para silicio Si2s y silicio Si2p a concentraciones de 1.47%. Similarmente, en la **figura 3.43b**, el pico de carbono (C1s) a ~284 eV representa el 95.40%. El pico de nitrógeno (N1s) representa un 0.93%. El pico

en 532 eV del oxígeno (O1s) se detectó con un 2.20% de concentración atómica. El software arroja una concentración atómica del 0.25% para boro (B1s) a 189 eV. En este segmento al parecer hubo un aumento del 0.11% de boro.

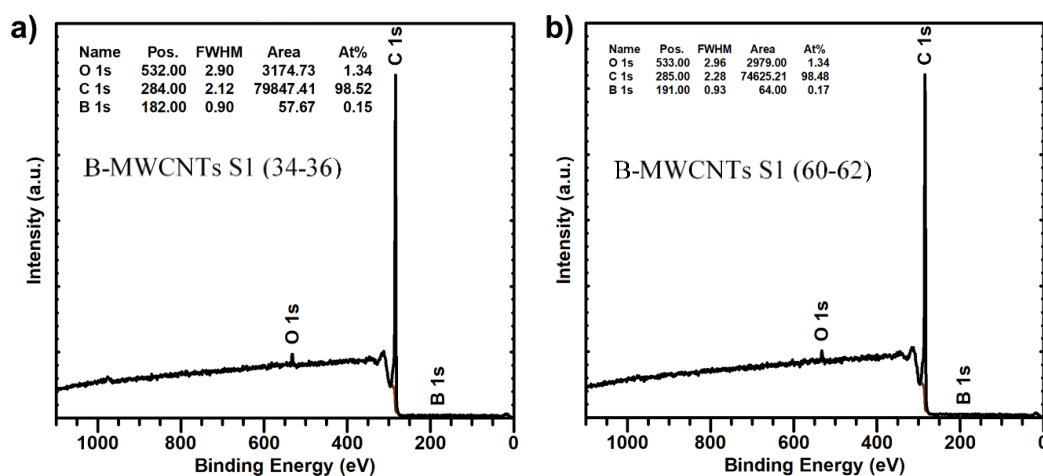


Figura 3.44. Espectros de inspección de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 b) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62.

En la **figura 3.44** muestra el espectro de inspección obtenido de la muestra de B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 (**figura 3.44a**), y B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 (**figura 3.44b**). En la **figura 3.44a**, el pico de carbono (C1s) representa una concentración atómica del 98.52%. El oxígeno (pico en 532 eV) es 1.34% de concentración atómica. La concentración atómica del boro (B1s) en este caso fue de 0.15. En la **figura 3.44b**, tenemos que C1s es 98.48% y O1s es 1.34% de concentración atómica. En este caso B1s aparece con una concentración atómica del 0.17%.

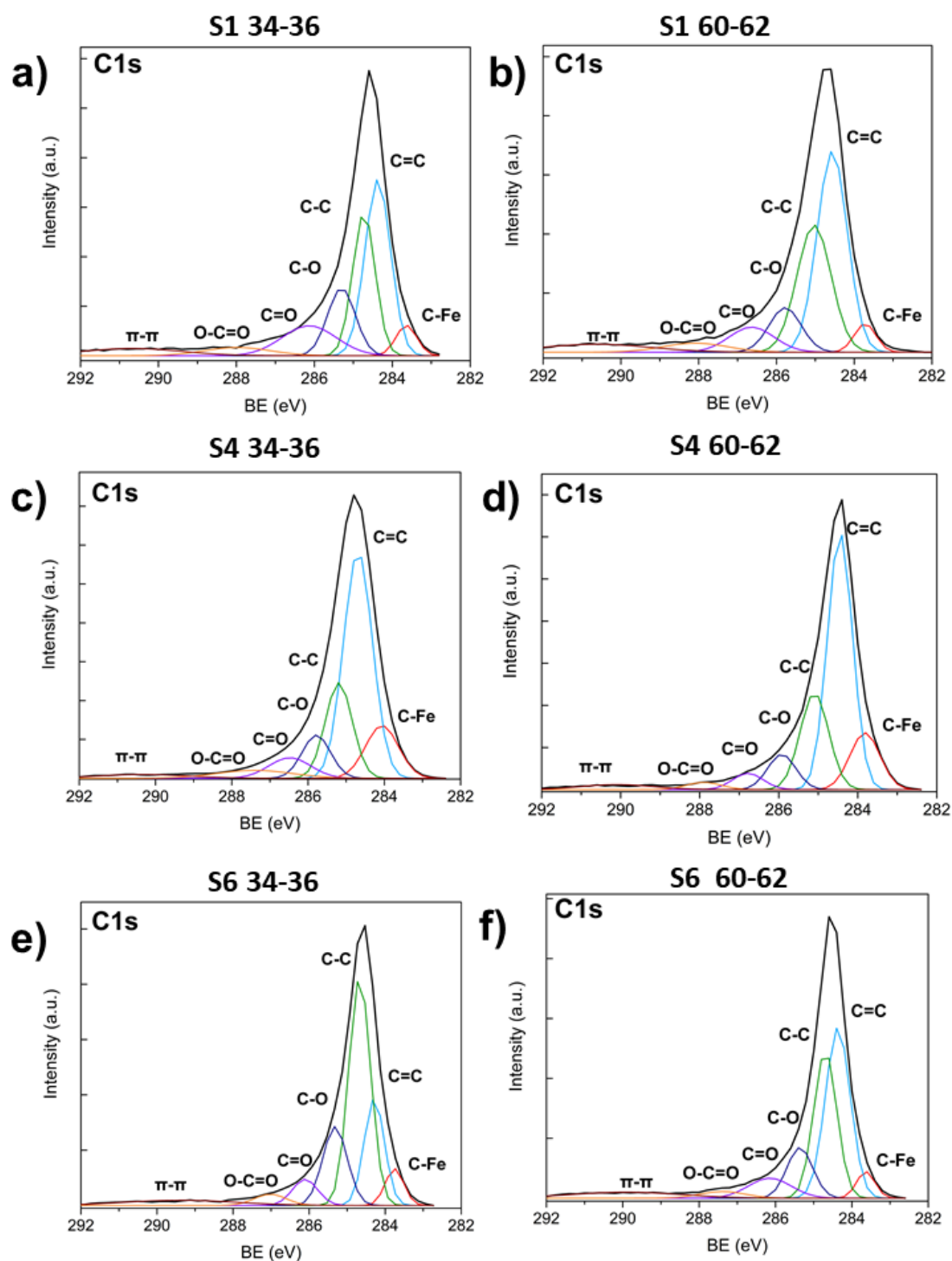


Figura 3.45. Espectros de alta resolución del C1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para C1s. b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para C1s. c) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para C1s. d) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para C1s e) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para C1s. f) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para C1s

En la **figura 3.45**, se muestran los espectros de alta resolución para el C1s. Se identificaron las especies químicas asociadas para cada uno de los casos considerados. Los datos obtenidos están en la **tabla 3.7**, donde se identificaron los enlaces de las distintas especies, además se enlistan las concentraciones a cada enlace químico encontrado para este elemento. Las curvas al realizar el proceso de deconvolución mostraron 7 especies, encontrando las más típicas para este tipo de muestras en sus posiciones de acuerdo a su energía de enlace (eV). Al comparar las muestras se ve que en los enlaces donde existe mayor concentración son en C=C (sp²) y C-C (sp³). La especie química C=C siendo mayor para el caso de la síntesis 4 en el segmento 60-62 y los NTC con un porcentaje mayor de la especie química C-C es los que provienen de la síntesis S6 del segmento 34-36.

Muestra	Concentración relativa (%) de especies de C 1S						
	C-Fe	C=C	C-C	C-O	C=O	O-C=O	π-π
eV	283.64	284.41	284.73	285.3	286.13	287.98	290.67
S1 34-36	4.90%	34.30%	24.40%	14.30%	12.40%	4.20%	5.40%
S1 60-62	4.10%	40.30%	28.90%	9.50%	7.50%	3.90%	5.80%
S4 34-36	12.50%	47.20%	18.50%	8.80%	6.20%	4.40%	2.50%
S4 60-62	13.10%	49.50%	21.10%	7.60%	3.90%	1.90%	2.80%
S6 34-36	6.00%	18.90%	43.90%	17.00%	5.80%	3.20%	5.20%
S6 60-62	4.30%	37.80%	30.10%	11.60%	7.60%	2.70%	5.90%

Tabla 3.7. Concentración de especies químicas de C1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

En la **figura 3.46**, se muestran los espectros de alta resolución para el O1s. Se identificaron las especies químicas asociadas para cada uno de los casos considerados. En este caso se pueden ver datos obtenidos en la **tabla 3.8**, donde se identificaron los enlaces de las distintas especies, además se enlistan las concentraciones a cada enlace químico encontrado para el O1s. Las curvas al realizar el proceso de deconvolución mostraron 7 especies. Con las deconvoluciones realizadas se encontraron grupos funcionales de O-metal, O-C (carbonilos y carboxilos) e hidroxilos. En cuanto a los grupos carbonilos (C-O, C=O) y carboxilos se observa un aumento considerable en la concentración de estos, para las muestras de NTC dopados con nitrógeno.

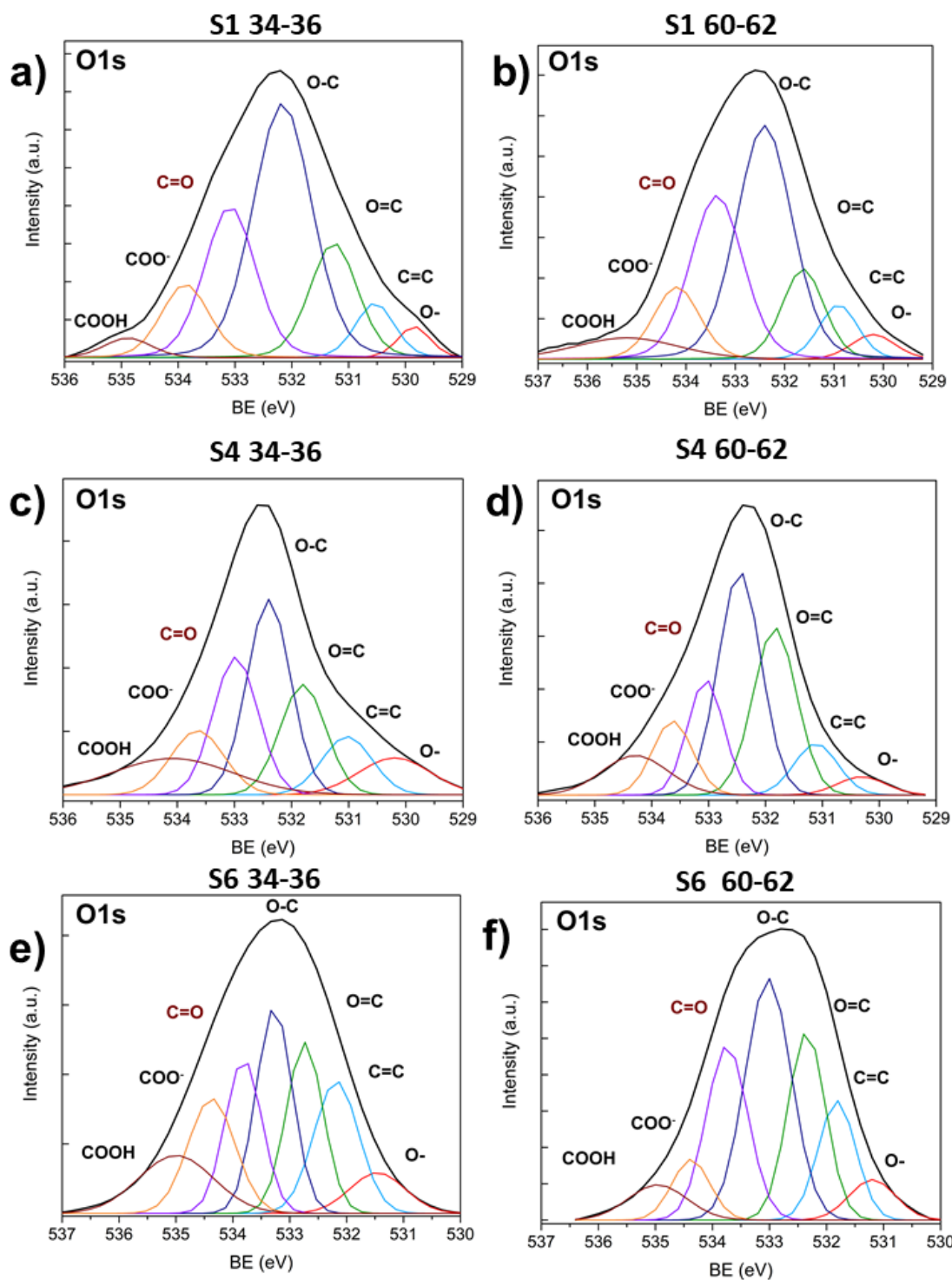


Figura 3.46 Espectros de alta resolución del O1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para O1s. b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para O1s. c) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para O1s. d) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para O1s e) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para O1s. f) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para O1s.

Muestra	Concentración relativa (%) de especies de O 1S						
	O-	C=C	O=C	O-C	C=O	COO-	COOH
eV	529.85	530.54	531.26	532.16	533.09	533.88	534.89
S1 34-36	2.80%	6.00%	15.30%	41.80%	21.70%	9.80%	2.60%
S1 60-62	3.20%	6.20%	11.10%	38.00%	25.30%	9.70%	6.50%
S4 34-36	8.00%	8.80%	15.30%	25.60%	18.60%	10.30%	13.30%
S4 60-62	3.00%	7.60%	24.50%	32.20%	14.00%	10.00%	8.80%
S6 34-36	6.00%	15.90%	16.80%	20.00%	15.20%	14.40%	11.60%
S6 60-62	5.20%	12.40%	19.60%	30.70%	20.10%	6.30%	5.70%

Tabla 3.8. Concentración de especies químicas de O1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

En la **figura 3.47**, se muestran los espectros de alta resolución para el N1s. En este caso se pueden ver resultados obtenidos en la **tabla 3.9**, donde además se enlistan las concentraciones a cada enlace químico encontrado para el N1s. El estudio de este elemento arrojó que 8 especies químicas del N1s en este tipo de NTC donde se usó bencilamina como precursor de nitrógeno y carbono. En la síntesis 4 solo se incluyó boro como dopante. En los casos considerados se encontraron las siguientes especies químicas: enlaces nitrógeno oxígeno N-O (403 eV) (Hou et al., 2017); nitrógenos en configuración gráfica o sustitucional, donde un nitrógeno substituye un carbono; nitrógeno pirrólico donde el nitrógeno tiene una configuración pentagonal generando defectos en la red gráfica; nitrógenos piridínicos donde el nitrógeno crea defectos tipo vacancias. Además, el enlace químico asociado a Fe-N.

Muestra	Concentración relativa (%) de especies de N 1S							
	N-Fe	piridinico	aminas	pirrólico	quaternario	Nox	N-	N2/C
eV	397.71	398.67	399.78	400.85	401.82	403.13	404.94	406.48
S1 34-36	7.70%	13.40%	15.40%	31.70%	15.30%	6.90%	8.40%	1.30%
S1 60-62	5.60%	10.20%	16.40%	34.10%	14.00%	9.30%	6.00%	4.40%
S4 34-36	4.60%	13.50%	16.10%	29.10%	24.40%	6.40%		5.80%
S4 60-62	4.70%	13.50%	15.90%	35.40%	13.60%	6.40%	6.80%	3.70%

Tabla 3.9. Concentración de especies químicas de N1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

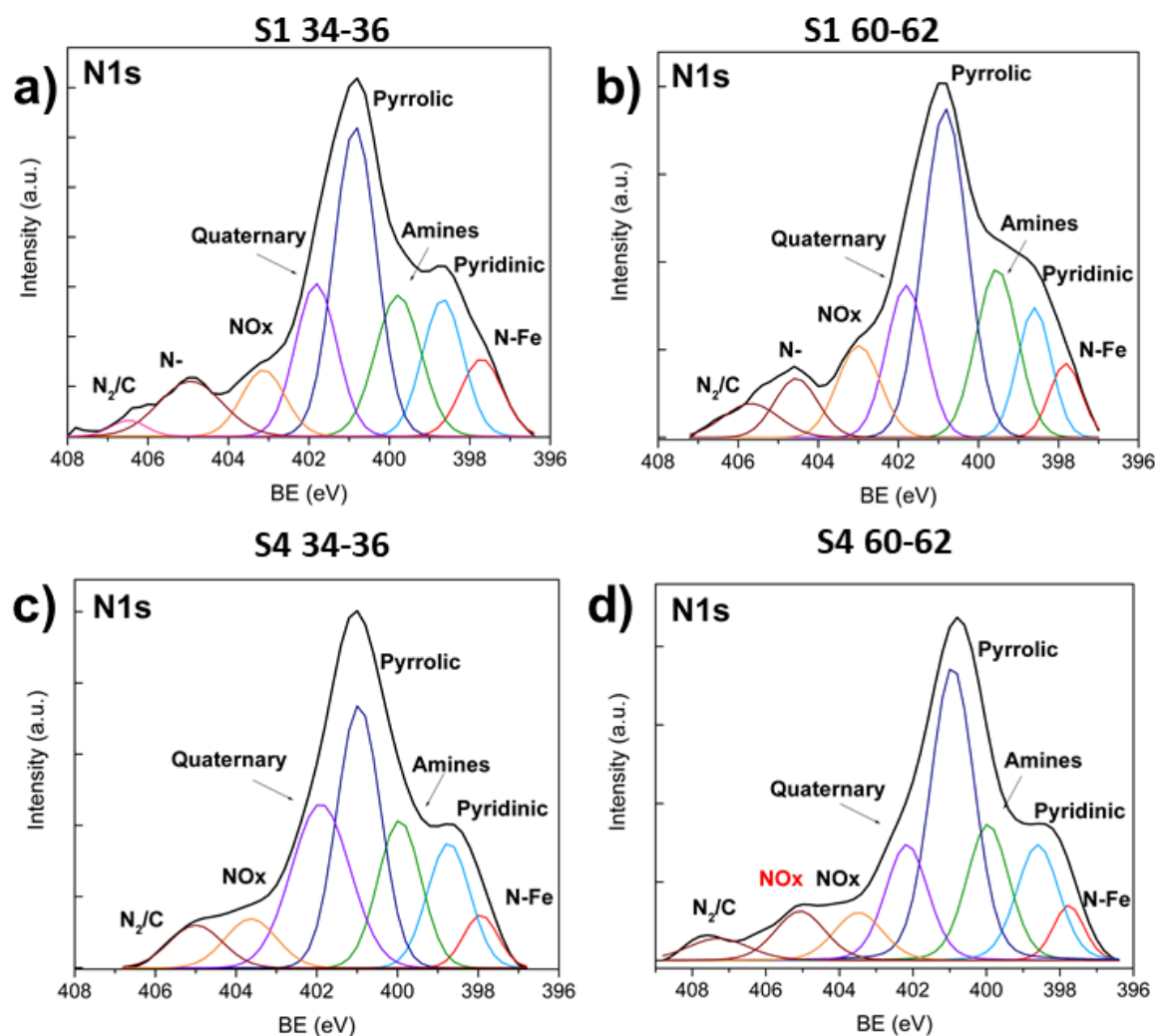


Figura 3.47. Espectros de alta resolución del N1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para N1s. b) N-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para N1s. c) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para N1s. d) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para N1s.

En la **figura 3.48**, se muestran los espectros de alta resolución para el B1s y en la **tabla 3.10** se muestran los resultados de los casos estudiados. Se lograron definir las especies químicas B_4C (187.6 eV) y BC_3 (189.9 eV). En las muestras de NTC dopados con nitrógeno y boro, el pico en 190.4 eV corresponde a la estructura de boro enlazado con carbono y átomos de oxígeno (BC_2O). Además, la señal en 191.8 eV (BCO_2). En este caso existe la especie B-N a diferencia de las muestras dopadas con solamente boro (Sheng, Gao, Bao, Wang, & Xia, 2012; Terrones et al., 1999; Wang et al., 2017).

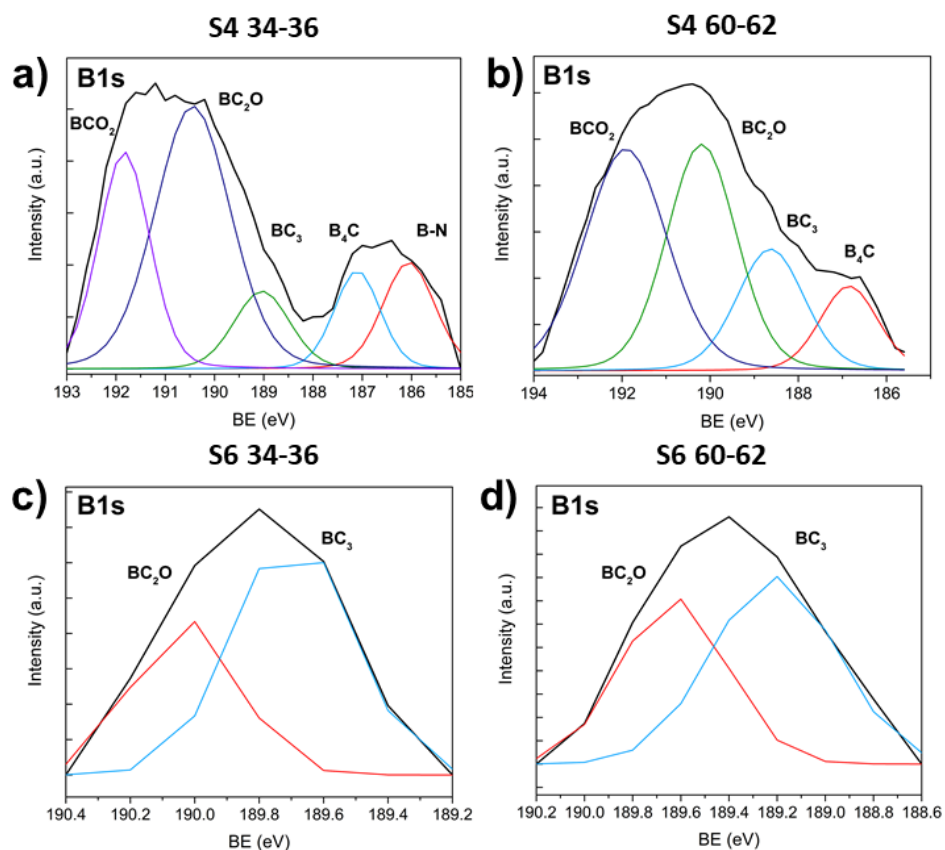


Figura 3.48. Espectros de alta resolución del B1s de NTC, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) N-B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para B1s. b) N-B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para B1s. c) B-MWCNTs del segmento D correspondiente a los centímetros 34-36 para B1s. d) B-MWCNTs del segmento F correspondiente a los centímetros 60-62 para B1s.

Muestra	Concentración relativa (%) de especies de B 1S				
	B-N	B4C	BC3	BC2O	BCO2
eV	186.06	187.6	189.9	190.44	191.83
S4 34-36	12.20%	10.00%	9.60%	43.80%	24.40%
S4 60-62		10.40%	17.50%	33.50%	38.60%
S6 34-36			82.10%	17.90%	
S6 60-62			84.10%	15.90%	

Tabla 3.10. Concentración de especies químicas de B1s, para cada una de las muestras de NTC de las muestras caracterizadas.

De acuerdo a los resultados presentados, se logró fabricar NTC dopados con boro y boro nitrógeno. Una variada cantidad de especies químicas de los elementos boro y nitrógeno fueron resueltas y el efecto del gas de arrastre también se pudo delucidar.

Bibliografía Capítulo 3

- Adjizian, J. J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., ... Ewels, C. P. (2014). Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 66, 662–673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.064>
- Agnoli, S., & Favaro, M. (2016). Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14), 5002–5025. <https://doi.org/10.1039/c5ta10599d>
- Anton, S. R., & Sodano, H. A. (2007). A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006). *Smart Materials and Structures*, 16(3). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/3/R01>
- Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., & Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron*, 38(4), 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008>
- Breton, P. J. (1999). From Microns to Nanometers: Early Landmarks in the Science of Scanning Electron Microscope Imaging. *Scanning Microscopy*, 13(1), 1–6.
- Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D., & Wei, B. (2001). X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344(1–2), 13–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00671-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00671-6)
- Che, G., Lakshmi, B. B., Martin, C. R., Fisher, E. R., & Ruoff, R. S. (1998). Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method, 4756(16), 260–267.
- Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2004). Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 362(1823), 2223–2238. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1437>

- Endo, M., Kim, Y. ., Hayashi, T., Nishimura, K., Matusita, T., Miyashita, K., & Dresselhaus, M. . (2001). Vapor-grown carbon fibers (VGCFs). *Carbon*, 39(9), 1287–1297. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5)
- Esakkimuthu, T., Sivakumar, D., & Akila, S. (2014). Application of nanoparticles in wastewater treatment. *Pollution Research*, 33(3), 567–571.
- Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18).
- Fisher, R. M. (1996). 2.13 Highlights in the development of electron microscopy in the United States: A bibliography and commentary of published accounts and EMSA records. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 96(C), 347–382. [https://doi.org/10.1016/S1076-5670\(08\)70055-7](https://doi.org/10.1016/S1076-5670(08)70055-7)
- Ghoranneviss, M., & Elahi, A. S. (2016). Review of carbon nanotubes production by thermal chemical vapor deposition technique. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 629(1), 158–164. <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1107817>
- Glerup, M., Castignolles, M., Holzinger, M., Hug, G., Loiseau, A., & Bernier, P. (2003). Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 0(20), 2542. <https://doi.org/10.1039/b303793b>
- González-Rojas, A.-F., & Barraza-Burgos, J. M. (2009). Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento. *Revista Ingeniería e Investigación*, 29(2), 25–34.
- Ian, R., & Howell, G. M. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy*. Lewis, Ian R. Edwards, Howell G. M. <https://doi.org/10.1201/9781420029253.ch8>
- Iijima, S. (2002). Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1–4), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00869-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00869-4)

- Ismail, A. F., Das, R., Abd Hamid, S. B., Annuar, M. S. M., Ramakrishna, S., & Ali, M. E. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Desalination*, *354*, 160–179. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.032>
- Jang, J. H., Lim, S. C., Duong, D. L., Kim, G., Yu, W. J., Han, K. H., ... Lee, Y. H. (2010). Doping of Carbon Nanotubes Using Low Energy Ion Implantation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *10*(6), 3934–3939. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1989>
- Jiang, L., & Gao, L. (2003). Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles. *Carbon*, *41*(15), 2923–2929. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00339-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00339-7)
- Jones, A. C., & Hitchman, M. L. (2009). Overview of Chemical Vapour Deposition.
- Kamins, T. I. (2006). Structure and Properties of LPCVD Silicon Films. *Journal of The Electrochemical Society*, *127*(3), 686. <https://doi.org/10.1149/1.2129733>
- Kauffman, G. B. (1983). The discovery of ferrocene, the first sandwich compound. *Journal of Chemical Education*, *60*(3), 185. <https://doi.org/10.1021/ed060p185>
- Kealy, T. J., & Pauson, P. L. (1951). A new type of organo-iron compound. *Nature*, *168*(4285), 1039–1040. <https://doi.org/10.1038/1681039b0>
- Keru, G., Ndungu, P. G., & Nyamori, V. O. (2015). Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, *153*, 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.020>
- Kodas, T. T., & Hampden-Smith, M. J. (2007). Overview of Metal CVD. *The Chemistry of Metal CVD*, 429–498. <https://doi.org/10.1002/9783527615858.ch9>
- Kong, J., Franklin, N. R., & Zhou, C. (2000). PDF_Science287-622.pdf, *287*(January), 622–625.
- Koós, A. A., Dillon, F., Obraztsova, E. A., Crossley, A., & Grobert, N. (2010).

- Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 48(11), 3033–3041. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.026>
- Krifa, M., & Yuan, W. (2016). Morphology and pore size distribution of electrospun and centrifugal forcespun nylon 6 nanofiber membranes. *Textile Research Journal*, 86(12), 1294–1306. <https://doi.org/10.1177/0040517515609258>
- Kudashov, A. G., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G., Asanov, I. P., Shubin, Y. V., Yudanov, N. F., ... Abrosimov, O. G. (2004). Influence of Ni-Co catalyst composition on nitrogen content in carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(26), 9048–9053. <https://doi.org/10.1021/jp048736w>
- Lewis, D. J., Tedstone, A. A., Zhong, X. L., Lewis, E. A., Rooney, A., Savjani, N., ... O'Brien, P. (2015). Thin films of molybdenum disulfide doped with chromium by aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD). *Chemistry of Materials*, 27(4), 1367–1374. <https://doi.org/10.1021/cm504532w>
- Lin, L.-Y., Leu, Y.-A., Yeh, M.-H., Tien, T.-C., Lo, S.-C., Li, Y.-S., ... Lin, J.-J. (2017). Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.118>
- Lu, L.-M., Zhang, L., Qu, F.-L., Lu, H.-X., Zhang, X.-B., Wu, Z.-S., ... Yu, R.-Q. (2009). A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: enhancing sensitivity through a nanowire array strategy. *Biosensors & Bioelectronics*, 25(1), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.06.041>
- Mansfield, E., Kar, A., & Hooker, S. A. (2010). Applications of TGA in quality control of SWCNTs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3), 1071–1077. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3319-2>
- Meyerson, B. S. (1992). UHV/CVD Growth of Si and Si:Ge Alloys: Chemistry, Physics, and Device Applications. *Proceedings of the IEEE*, 80(10), 1592–1608. <https://doi.org/10.1109/5.168668>

- Moulder, J. F. (2018). The impact of the scanning XPS microprobe on industrial applications of X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.04.003>
- Muñoz-Sandoval, E., Cortes-López, A. J., Flores-Gómez, B., Fajardo-Díaz, J. L., Sánchez-Salas, R., & López-Urías, F. (2017). Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon*, *115*, 409–421. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.010>
- Muñoz-Sandoval, E., Fajardo-Díaz, J. L., Sánchez-Salas, R., Cortés-López, A. J., & López-Urías, F. (2018). Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. *Scientific Reports*, *8*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20079-9>
- Oatley, C. W., Nixon, W. C., & Pease, R. F. W. (1966). Scanning electron microscopy of nitrides. *Scanning Electron Microscopy. Advances in Electronics and Electron Physics*, *21*, 181–247.
- Rao, C. N. R., & Govindaraj, A. (2002). Carbon nanotubes from organometallic precursors. *Accounts of Chemical Research*, *35*(12), 998–1007. <https://doi.org/10.1021/ar0101584>
- Romero, A. H., Muñoz-Sandoval, E., Terrones, M., Morán-López, J. L., López-Urías, F., & Reyes-Reyes, M. (2005). Creation of Helical Vortices during Magnetization of Aligned Carbon Nanotubes Filled with Fe: Theory and Experiment. *Physical Review Letters*, *94*(21), 1–4. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.94.216102>
- Romo-Herrera, J. M., Terrones, M., Terrones, H., Dag, S., & Meunier, V. (2007). Covalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: Designing new materials. *Nano Letters*, *7*(3), 570–576. <https://doi.org/10.1021/nl0622202>
- Savage, N., & Diallo, M. S. (2005). Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, *7*(4–5), 331–342. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-7523-5>
- Scheuer, C. J., Cardoso, R. P., Mafra, M., & Brunatto, S. F. (2013). AISI 420

- martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. *Surface and Coatings Technology*, 214, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.060>
- Scheuer, C. J., Cardoso, R. P., Zanetti, F. I., Amaral, T., & Brunatto, S. F. (2012). Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. *Surface and Coatings Technology*, 206(24), 5085–5090. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.022>
- Shah, a., Ates, M. N., Kotz, S., Seo, J., Abraham, K. M., Somu, S., & Busnaina, a. (2014). A Layered Carbon Nanotube Architecture for High Power Lithium Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(6), A989–A995. <https://doi.org/10.1149/2.052406jes>
- Sidik, R. A., Anderson, A. B., Subramanian, N. P., Kumaraguru, S. P., & Popov, B. N. (2006). O₂ reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: Experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(4), 1787–1793. <https://doi.org/10.1021/jp055150g>
- Singh, D. K., Iyer, P. K., & Giri, P. K. (2010). Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diamond and Related Materials*, 19(10), 1281–1288. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.003>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., ... Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>
- Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-herrera, J. M., Cruz-silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., ... Terrones, M. (2007). Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube, 1(4), 369–375.
- Terrones, M., Filho, A. G. S., & Rao, A. M. (2007). Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications, 566, 531–566. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_17
- Terrones, M., Jorio, A., Endo, M., Rao, A. M., Kim, Y. A., Hayashi, T., ... Dresselhaus, M. S. (2004). New direction in nanotube science. *Materials*

Today, 7(9), 30–45. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00628-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00628-5)

- Terrones, M., Redlich, P., Grobert, N., Trasobares, S., Hsu, W., Terrones, H., ... Walton, D. R. M. (1999). Carbon Nitride Nanocomposites: Formation of Aligned C_xN_y Nanofibers. *Advanced Materials*, 11(8), 655–658.
- Terrones, M., Terrones, H., Grobert, N., Hsu, W. K., Zhu, Y. Q., Hare, J. P., ... Cheetham, A. K. (1999). Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures. *Applied Physics Letters*, 75(25), 3932–3934. <https://doi.org/10.1063/1.125498>
- Tiller, F. M., & Green, T. C. (1973). Role of porosity in filtration IX skin effect with highly compressible materials. *AIChE Journal*, 19(6), 1266–1269. <https://doi.org/10.1002/aic.690190633>
- Titirici, M. M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007). Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons. *Journal of Materials Chemistry*, 17(32), 3412–3418. <https://doi.org/10.1039/b703569a>
- Torche, A., Mauri, F., Charlier, J.-C., & Calandra, M. (2017). The Raman fingerprint of rhombohedral graphite. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.041001>
- Villalpando-Páez, F., Romero, A. H., Muñoz-Sandoval, E., Martínez, L. M., Terrones, H., & Terrones, M. (2004). Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 386(1–3), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.052>
- Wagoner, C. L., & Winegartner, E. C. (2010). Further Development of the Burning Profile. *Journal of Engineering for Power*, 95(2), 119. <https://doi.org/10.1115/1.3445697>
- Wang, B. N., Bennett, R. D., Verploegen, E., Hart, A. J., & Cohen, R. E. (2007). Quantitative characterization of the morphology of multiwall carbon nanotube films by small-angle X-ray scattering. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(16), 5859–5865. <https://doi.org/10.1021/jp068895a>
- Wang, X., Schlögl, R., Thomas, A., Frank, B., Su, D. S., Paraknowitsch, J., & Zhang, J. (2010). Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry. *ChemSusChem*, 3(2), 169–180.

<https://doi.org/10.1002/cssc.200900180>

- Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Bitter, J. L., & Howard Fairbrother, D. (2010). Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3), 1003–1014. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3332-5>
- Xiao, K., Wu, H., Lv, H., Wu, X., & Qian, H. (2013). The study of the effects of cooling conditions on high quality graphene growth by the APCVD method. *Nanoscale*, 5(12), 5524–5529. <https://doi.org/10.1039/c3nr00524k>
- Xing, Z., Ju, Z., Zhao, Y., Wan, J., Zhu, Y., Qiang, Y., & Qian, Y. (2016). One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 6(April), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep26146>
- Yan, J., Gong, J. L., Zeng, G. M., Song, B., Zhang, P., Liu, H. Y., ... Li, X. D. (2017). Carbon nanotube-impeded transport of non-steroidal anti-inflammatory drugs in Xiangjiang sediments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.023>
- Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F.-X., Yang, H. Bin, Liu, B., & Yang, Y. (2015). Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 44(10), 3295–3346. <https://doi.org/10.1039/C4CS00492B>
- Zhong, D. Y., Zhang, G. Y., Liu, S., Wang, E. G., Wang, Q., Li, H., & Huang, X. J. (2001). Lithium storage in polymerized carbon nitride nanobells. *Applied Physics Letters*, 79(21), 3500–3502. <https://doi.org/10.1063/1.1419034>

CAPÍTULO 4: Conclusiones

En este trabajo de tesis se logró producir nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, nitrógeno-boro y boro mediante diferentes síntesis usando como precursores bencilamina, ferroceno, tolueno y trifenil borato.

El aumento en el porcentaje de ferroceno al 7.5% en las soluciones precursoras promovió la generación de partículas catalizadoras, y aumento considerablemente el porcentaje de muestra de N-MWCNTs a 2.25 g con respecto a las síntesis realizadas en otros trabajos del equipo de investigación donde se obtienen de 600 mg a 1g de muestra usando 2.5% de ferroceno en la solución. La incorporación de trifenil borato en la solución precursora genero aumento de producción de muestra de aproximadamente 200% en las muestras de B-MWCNTs usando como gas de arrastre hidrogeno – argón, y aumento un 150% más, es decir 350% con respecto a los nanotubos dopados con nitrógeno, pero usando como gas de arrastre de solamente argón. Estos aumentos de peso fueron observados en la **figura 4.1**, donde se graficar la relación entre el peso y cada segmento de muestra recolectado del tubo de cuarzo.

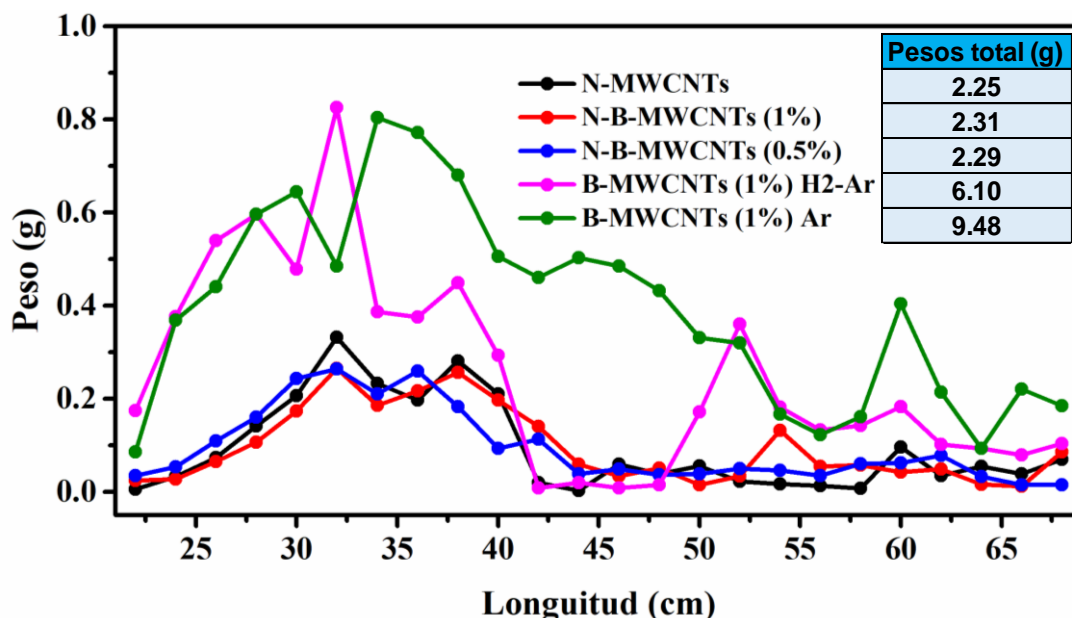


Figura 4.1. Gráfica de pesos por segmentos de las distintas síntesis, de acuerdo a cada segmento del crecimiento.

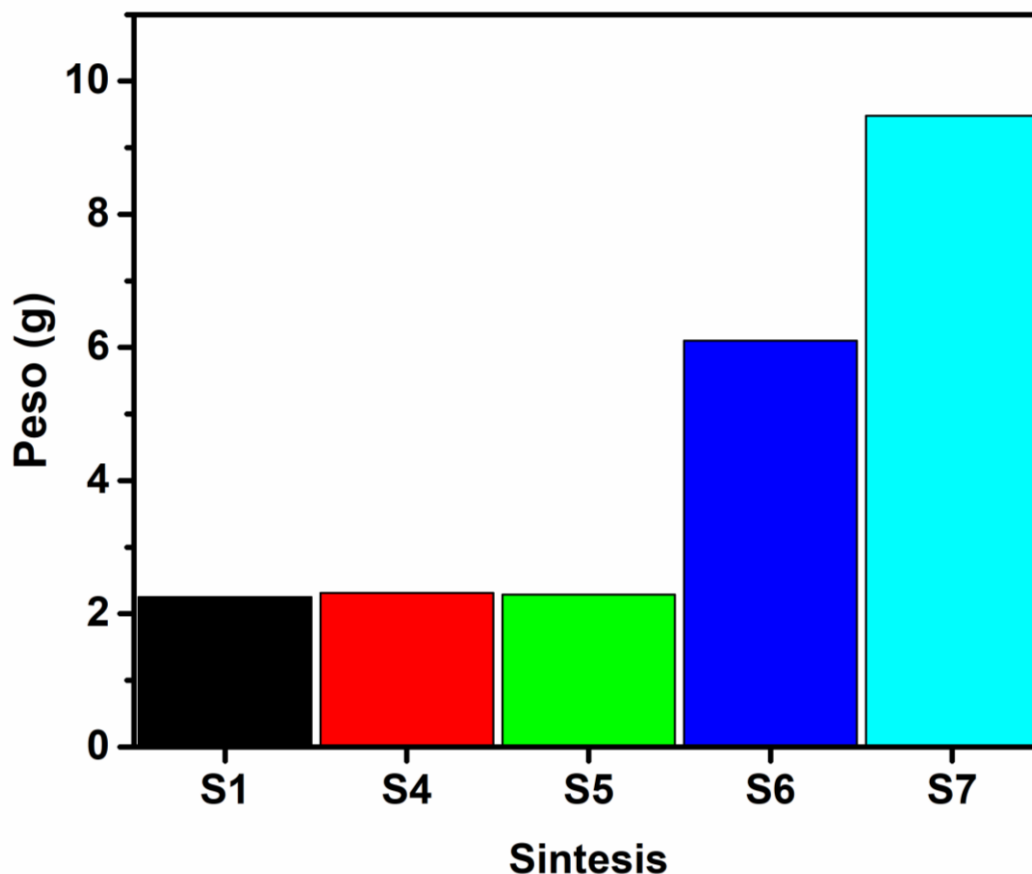


Figura 4.2. Gráfica de pesos totales de las distintas síntesis.

En la **figura 4.2**, podemos ver en la grafica de barra la comparación de los pesos totales de cada una de las síntesis.

Los objetivos del proyecto se cumplieron ya que en las síntesis con boro se pudo observar un aumento de relación aspecto en partículas catalizadoras como se puede observar en la **figura 4.3**, la cual es una representación esquemática de la forma de las partículas. Para las muestras de nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno se obtuvo una relación de aspecto de 1:2, se observó su morfología cónica y en algunos casos existió coalescencia. Al incorporar boro en las estructuras al 0.5%, las partículas presentaron elongación causando que su relación de aspecto aumentara a 1:3. Al incrementar los porcentajes de boro al 1% estas partículas presentaron curvatura y una elongación de hasta 1 μm , causando un aumento en la relación de aspecto a 1:6.

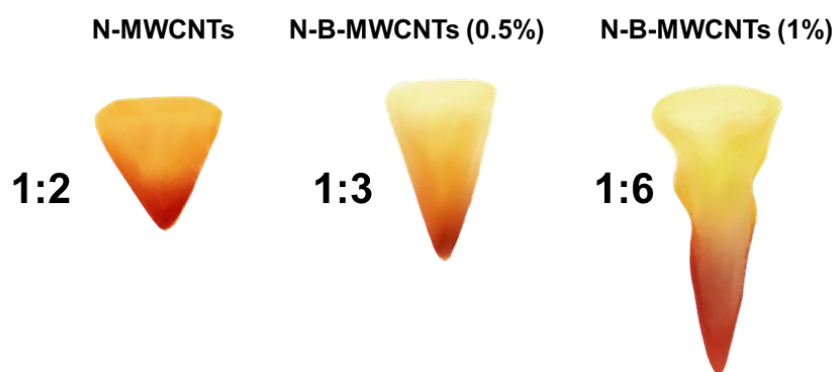


Figura 4.3. Representación esquemática de las partículas catalizadoras encontradas en las distintas síntesis.

Los NTC dopados con boro presentaron curvaturas y diámetros mayores de aproximadamente 110 nm mientras que los de nitrógeno rondaban en aproximadamente 90 nm. Estos tubos resultaron ser más rectos y presentaron una mayor distribución de NP's catalizadoras en sus paredes. La **figura 4.4** nos permite conocer una vista panorámica de las muestras analizadas mediante SEM y TEM en la **figura 4.5**, las cuales se asocian a distintas condiciones de síntesis.

SEM	A (28-30)	B (30-32)	C (32-34)	D (34-36)	E (36-38)	F (60-62)
S1 N-MWCNTS						
S4 N-B-MWCNTS (1%)						
S5 N-B-MWCNTS (0.5%)						
S6 B-MWCNTS (1%) H2-Argón						
S7 B-MWCNTS (1%) Argón						

Figura 4.4. Tabla representativa de los segmentos caracterizados de las distintas síntesis mediante MEB. Los espacios en blanco corresponden a los segmentos que no fueron caracterizados.

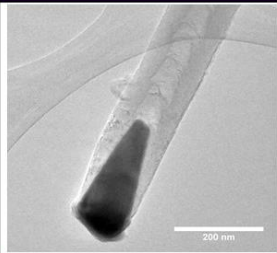
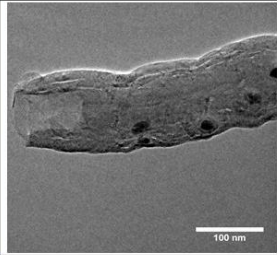
TEM	D (34-36)
S1 N-MWCNTS	
S7 B-MWCNTS (1%) Argón	

Figura 4.5. Tabla representativa del segmento D, correspondiente a los centímetros 34-36 donde se muestran dos micrografías generales de las síntesis caracterizadas mediante TEM.

Mediante microscopía electrónica de transmisión se pudieron corroborar los datos obtenidos en SEM, Se midieron los tamaños de partículas de alrededor de 10 a 15 nm. Mediante el uso de software se midió la distancia interplanar de 3.4 Å y se obtuvo la estimación que los NTCs de la síntesis 7 tienen aproximadamente 60 capas.

Los NTC con mejor calidad de acuerdo con los resultados de espectroscopia Raman fueron los fabricados con boro de la S6 donde se usó un gas acarreador de la nube de argón-hidrógeno (**figura 4.6**). En general, los valores de ID/IG están por debajo o igual a 0.5 (excepto en el caso del segmento B). Desde el punto de vista de calidad los NTC con menor grado de grafitización fueron los fabricados con Nitrógeno, sin embargo, estos fueron los que presentaron resultados más estables. se logró verificar que al aumentar el porcentaje de ferroceno (7.5%) genera un corrimiento a la izquierda en las muestras de NTC, y que la inclusión de TFB en la solución precursora genera un aumento en la intensidad de la banda 2D.

Los resultados de TGA mostraron que tienen una estructura uniforme y la síntesis 6 (B-MWCNTS H2-argón) resultaron ser los más estables y con mayores temperaturas de oxidación mientras que la S1 (N-MWCNTs) tiene las menores temperaturas de máxima oxidación. Los puntos de oxidación máxima, presentados en la parte inferior de la **figura 4.6**, nos dan cuenta de la estabilidad térmica de estos materiales en una atmósfera de oxígeno. De acuerdo con esto los NTC más estables resultaron los fabricados con boro al 1% en un flujo de argón-hidrógeno y los menos estables resultaron los con nitrógeno. Hay que tener en cuenta que la cantidad de ferroceno en este caso fue de 7.5%.

		S1 N-MWCNTS	S4 N-B-MWCNTS (1%)	S6 B-MWCNTS (1%) H2-Argón	S7 B-MWCNTS (1%) Argón
RAMAN ID/IG	A	0.54	0.78	0.41	0.45
	B	0.56	0.67	0.55	0.71
	C	0.60	0.80	0.36	0.56
	D	0.89	0.55	0.34	0.78
	E	0.78	0.66	0.44	0.71
	F	1.06	0.90	0.50	0.73
TGA Puntos de oxidación máxima	A	513°C	512°C	566.5°C	
	B	520°C	521°C	561.5°C	
	C	530°C	532°C	562.5°C	
	D	538°C	535°C	560 °C	
	E	530°C	539°C	561°C	
	F	508°C	525°C	562°C	

Figura 4.6. Valores globales de los datos obtenidos para la caracterización de Raman y TGA.

Con DRX, se comprobaron las fases correspondientes a hierro alfa, carburo de hierro y grafito. Mediante la deconvolución de los picos en el plano (002) se detectaron dos contribuciones principales del carbono turbostrático y el grafitico. Con estos datos se calculó la distancia interplanar que se corrobora con la encontrada en MET.

Mediante XPS se comprobó el dopaje con nitrógeno y boro en las redes gráficas. Se encontraron las especies principales para este tipo de materiales, y se vio un aumento con respecto a los distintos segmentos de la misma síntesis.

Una conclusión general de este trabajo es que el boro como dopante genera un incremento en la producción de NTC. Además, los NTC dopados con nitrógeno presentan un mayor grado de cristalinidad. Es importante notar la notable diferencia que se obtiene al dopar con nitrógeno o con boro. Inclusive, la estabilidad térmica es diferente.

Esto promueve investigaciones más detalladas sobre el dopaje de NTC fabricados con una alta concentración de catalizador.

Como perspectivas a futuro, se podría investigar el efecto del boro en las propiedades electroquímicas de estos NTC y su evaluar su toxicidad. Es importante también ver la posibilidad de fabricar esponjas dopadas con boro.

