



**Benemérita  
Universidad Autónoma de Puebla**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAPA DOPADOS  
CON NITROGENO USANDO BAJAS  
CONCENTRACIONES DE CATALIZADOR”**

**DICIEMBRE 2019**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:**

**Licenciatura en Ingeniería en Materiales**

**Presenta:**

**BRENDA IRAIS OREA CALDERÓN**

**Director de Tesis:**

**Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis**

**Dr. Emilio Muñoz Sandoval**

**Puebla, Puebla.**

## COPIA DE PORTADA



# COPIA DE HOJA DE REGISTRO DE TEMA



**BUAP.**

Oficio No. FIQ/AC/615/2019  
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. BRENDA IRAIS OREA CALDERÓN  
PASANTE DE LA LICENCIATURA  
EN INGENIERÍA EN MATERIALES  
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

**“NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAPA DOPADOS CON NITRÓGENO USANDO BAJAS  
CONCENTRACIONES DE CATALIZADOR”**

Con el siguiente contenido:

**INTRODUCCIÓN**

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>ANTECEDENTES</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>METODOLOGÍA</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>

**CONCLUSIONES  
BIBLIOGRAFÍA**

Director de Tesis: Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis  
Co-Director de Tesis: Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

**A T E N T A M E N T E**  
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”  
H. Puebla de Z., a 30 de agosto de 2019

*Tita Vazquez*  
**M.I.C. MA. GPE. TITA VAZQUEZ DE LOS MONTEROS  
SECRETARIA ACADÉMICA**



C.c.p. Director de Tesis: Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis.  
C.c.p. Co-Director de Tesis: Dr. Emilio Muñoz Sandoval.  
C.c.p. Minutario Facultad de Ingeniería Química.

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C.P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251

Scanned with  
CamScanner



## COPIA DE AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

## DEDICATORIA

*“A mis padres María Eugenia Calderón Berruecos y Salvador Orea Zarate, a mi hermano Salvador Oseas Orea Calderón y a mi novio Moisés Eduardo Toscano Alarcón, para ustedes con todo mi amor”*

*«Nada en la vida es para ser temido,  
es sólo para ser comprendido.  
Ahora es el momento de  
entender más, de modo  
que podamos temer  
menos»*

Marie Curie (1867 – 1934)

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres y a mi hermano por todo su apoyo y su esfuerzo para poder realizar esta estancia en el IPICYT, agradezco que siempre me han apoyado en todo momento, motivándome y alentándome cada día y por brindarme su confianza para continuar mis estudios y lograr mis metas. Gracias por comprender mi ausencia en ocasiones y fechas importantes, siempre están en mi corazón y en mis pensamientos.

A mi novio Moisés por todo su amor y apoyo en todo momento durante todo este proyecto y por estos casi 9 años a mi lado, siempre juntos saliendo adelante, gracias por comprenderme y estar conmigo a pesar de la distancia. Gracias por ayudarme y apoyarme en mis metas y sueños.

Al Dr. Emilio Muñoz Sandoval, quiero hacer mención del gran apoyo que me brindó:

- Me permitió realizar esta tesis de licenciatura en su laboratorio de síntesis de nanoestructuras de carbono, con el cual se incrementaron mis conocimientos y experiencia en nanomateriales de carbono, principalmente en nanotubos de carbono.
- Me brindo apoyo económico con una beca mensual durante la realización de esta tesis.
- Me brindo la confianza para realizar y disponer del laboratorio de síntesis.
- Me apoyo en las correcciones para los trabajos en congresos.
- Su constante asesoramiento y opinión en la creación de este proyecto de tesis.
- Me apoyo y motivo para continuar con mis estudios de maestría en el IPICYT.

*Muchas gracias doctor Emilio por aceptarme como su tesista y por su confianza, con su ayuda aprendí a interpretar diferentes técnicas de caracterización y mejorar mis habilidades de redacción, lo cual impulso de manera muy significativa mi formación profesional.*

Al Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis, quiero hacer mención del gran apoyo que me brindó:

- Me acepto como su tesista y me brindo su apoyo y compromiso en mi decisión de realizar la tesis de licenciatura fuera de la institución.
- Me acepto como su alumna de servicio social y prácticas profesionales, las cuales me fueron de gran ayuda para mi formación académica.
- Me apoyo en los documentos necesarios para la realización de esta tesis y siempre tuvo la disponibilidad para resolver mis dudas.
- Me asesoro en las correcciones correspondientes de la tesis de licenciatura.

*Le agradezco mucho Dr. Jenaro por su confianza y aceptarme como su alumna de servicio social, prácticas profesionales y tesista, también por haberme permitido seleccionar este tema de tesis y estar al pendiente de mi trabajo siempre que fue posible, eso me obligó a dar lo mejor de mí.*

Al Dr. Florentino López Urías por toda su ayuda y paciencia para la revisión de todos los trabajos, gracias por compartir sus conocimientos y motivarnos a investigar cada vez más y ver más allá de las cosas y no conformarnos con lo poco que sabemos. Gracias por siempre tener un espacio disponible para resolver dudas.

Al Dr. Marco Antonio Morales Sánchez, por aceptar ser mi sinodal en esta tesis de licenciatura y por su apoyo, gracias por todo el conocimiento que me brindó durante las 4 clases que tomé con usted y estar disponible para resolver mis dudas.

Al Dr. Efraín Rubio Rosas, por aceptarme en este proyecto de tesis para ser sinodal y por el apoyo que nos brindó durante mi periodo en el capítulo estudiantil de ingeniera en materiales y por sus valiosas correcciones en la realización de este proyecto.

A Verónica Libertad Medina Llamas y a Felipe de Jesús Barraza, por aceptarme en su casa y brindarme su amistad y su confianza, también por su apoyo en resolver todas mis dudas. Por las pláticas y las risas, así como las desveladas trabajando. Principalmente les agradezco por su amabilidad, me ayudó mucho a adaptarme a un lugar en el que no conocía a nadie. Muchas gracias.

Al grupo de investigación de Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares que, principalmente Juan Luis Fajardo Díaz, Alejandro Javier Cortés López y Roque Sánchez Salas por la inmensa ayuda en todas mis dudas y su disponibilidad en apoyarme y guiarme en el laboratorio en todo momento, también quiero agradecer a Cristina Rodríguez Corvera y Luis Jiménez Ramírez por toda la ayuda que me han brindado, gracias por sus observaciones y apoyo que me han brindado a Francisco Javier Sánchez Blanco por su amistad y ayuda, por las pláticas y por brindarme su confianza. A Claudia Puga y Armando. Gracias a todo el grupo de investigación por los momentos que hemos compartido, las risas y las enseñanzas, gracias por la amabilidad que siempre me han brindado.

A todos los técnicos y encargados de los instrumentos de caracterización Dra. Gladis J. Labrada Delgado, M.C. Beatriz A. Rivera Escoto, M.C. Ana Iris Peña Maldonado, Dr. Héctor G. Silva Pereyra. Gracias por todo su apoyo y paciencia en la realización del análisis de mis muestras, además agradezco las explicaciones del equipo, las pláticas que hacían las sesiones más agradables y sobre todo su confianza para facilitarme el equipo.

A mis amigos Verónica Arroyo Sánchez, Erica Velázquez de la Luz, Marisol Cruz Rivera, gracias por estar conmigo a lo largo de este trayecto y por su apoyo en todos los apuros que les hice pasar, por ayudarme en todos los documentos necesario y trámites para poder llevar a cabo el registro y presentación de esta tesis. Gracias por su amistad y cariño. Son muy buenas amigas.

# INDICE DE CONTENIDO

<b>CAPITULO 1</b> .....	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCION .....	2
1.2 NANOTUBOS DE CARBONO.....	6
1.2.1 ESTRUCTURA DE LOS NTC .....	8
1.2.2 PROPIEDADES DE LOS NTC.....	9
1.2.3 METODOS DE SINTESIS.....	10
1.2.4 DOPAJE DE LOS NTC.....	13
1.2.5 IMPORTANCIA DEL CATALIZADOR.....	15
1.2.6 PARAMETROS QUE AFECTAN EL CRECIMIENTO DE LOS NTC .....	17
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>18</b>
2.1 INTRODUCCIÓN .....	19
2.2 METODOLOGIA.....	20
2.2.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCION.....	20
2.2.2 SINTESIS DE NTCM-N.....	21
2.2.3 RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA DE NTC.....	24
2.2.4 LIMPIEZA DEL TUBO DE CUARZO.....	29
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	29
2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	30
.....	<b>32</b>
2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).....	34
2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	37
2.3.4 ESPECTROCOPIA RAMAN.....	42
2.3.5 ANÁLISIS TERMO GRAVIMÉTRICO (TGA).....	46
2.3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	49

<b>CAPITULO 3 .....</b>	<b>54</b>
3.1 INTRODUCCIÓN .....	55
3.2 ESTUDIO COMPLETO DE LOS NTCM-N POR ZONA. ....	55
3.2.1 MUESTRA S-005-800-30-Z4. ....	56
3.2.2 S-005-800-30-Z5 .....	65
3.2.3 S-005-800-30-Z7 .....	71
3.2.4 S-005-850-30-Z4 .....	77
3.2.5 S-005-850-30-Z5 .....	82
3.2.6 S-005-850-30-Z7 .....	88
3.3 ANÁLISIS CON UN AUMENTO DE TEMPERATURA. ....	94
3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	94
3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET). ....	97
3.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	99
3.3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	102
3.3.5 TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).....	104
3.3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA .....	106
3.4 ANALISIS CON AUMENTO DE FLUJO .....	108
3.4.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO. ....	108
3.4.2 DIFRACCION DE RAYOS X.....	110
3.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	112
3.4.4 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO .....	114
3.4.5 VOLTAMPEROMETRIA .....	116
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>119</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>121</b>

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 Imagen de nanotubos de carbono vistos por primera vez en microscopía electrónica de alta resolución en 1991 por Lijima [52].	8
FIGURA 1. 2 Esquema de quiralidad en un plano de grafeno y nanotubos tipo a) sillón b) zigzag [55].	9
FIGURA 1. 3 Esquema de un dispositivo para la producción de CNTs utilizando descarga de arco eléctrico.	11
FIGURA 1. 4 Esquema de un dispositivo para la producción de CNTs utilizando la técnica láser [55].	11
FIGURA 1. 5 Modelos moleculares representando esquemáticamente (a) dopaje endohedral, (b) dopaje exohedral o intercalación y (c) dopaje en plano o sustitucional en NTCMP.	14
FIGURA 1. 6 Algunas configuraciones posibles de dopaje de nitrógeno en la red gráfica [67].	14
FIGURA 1. 7 Mecanismos de crecimiento de los NTCPS (a) crecimiento de punta y (b) crecimiento de base [42].	16
FIGURA 2.1 Estrategia de trabajo para la obtención de los NTCM-N.	20
FIGURA 2. 2 Mecanismo de descomposición de la ferroceno a 500 ° C.	21
FIGURA 2. 3 Mecanismo de descomposición del bencilamina a 400 ° C.	21
FIGURA 2. 4 Montaje para del sistema DQV-AA para la síntesis de NTCMP-N.	23
FIGURA 2. 5 Grafica de temperatura de calentamiento-reacción-enfriamiento en el horno 1 (línea negra) y horno 2 (línea roja).	23
FIGURA 2. 6 Coloración obtenida durante la síntesis de los NTCMP-N.	25
FIGURA 2. 7 Separación del tubo de cuarzo por diferentes zonas para la obtención de muestras.	25
FIGURA 2. 8 Balanza analítica modelo Mettler Toledo XS105 Dual Range empleada para las mediciones de peso en cada una de las síntesis.	27
FIGURA 2. 9 Señales generadas por la interacción de haz de electrones y espécimen en el microscopio electrónico de barrido y las regiones desde donde se pueden detectar las señales [84].	31
FIGURA 2. 10 Micrografía de NTC alineados con nitrógeno ramificado crecidos durante la pared interna del tubo sin soporte mediante el método de DQV utilizando acetonitrilo, aceite de sésamo (10:1 en volumen) y ferroceno en un en una concentración (10 mg/ml) usando Ar como gas portador a 900 ° C [86].	32

FIGURA 2. 11 Microscopio electrónico de barrido (FEI-Helios NanoLab Dual. Beam 600.....	33
FIGURA 2. 12 Imagen MET de alta resolución de un NTC con estructura de bambú [89]. .....	36
FIGURA 2. 13 TEM TECNAI F30 (300 kV) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. ....	36
FIGURA 2. 14 Representación del espectro electromagnético.....	38
FIGURA 2. 15 DRX de NTC obtenido de una mezcla de xileno con ferroceno. ....	40
FIGURA 2. 16 Equipo utilizado para el análisis DRX SmartLab RIGAKU. ....	41
FIGURA 2. 17 Esquema para la visualización cualitativa de las dispersiones: Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes). ....	43
FIGURA 2. 18 Espectros Raman normalizados de NTC de paredes múltiples sintetizados con 0% (1), 25% (2), 50% (3), 75% (4) y 100% (5) de fracción de acetonitrilo en tolueno [102]. ....	45
FIGURA 2. 19 Equipo utilizado para el análisis de espectroscopia Raman espectrómetro micro Raman de Renishaw. ....	46
FIGURA 2. 20. Voltamperogramas cíclicos de un electrodo de Pt con y sin una película NTCS moldeada a partir de acetona en MeCN que contiene 0.1 M TBAPF6. Velocidad de barrido, 50 mV / s [3]. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
FIGURA 3. 1 Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-800-30-Z4 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y $Fe_3C$ g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC. ....	64
FIGURA 3. 2 Modelo de crecimiento de un tubo de bambú [5]......	65
FIGURA 3. 3 Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-800-30-Z5 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y $Fe_3C$ g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC. ....	70
FIGURA 3. 4 Esquemas de las formas de catalizador $Fe_3C$ y Fe. Los catalizadores $Fe_3C$ y Fe se alargan a lo largo del eje de los tubos, pero las partículas de $Fe_3C$ exhiben un frente de crecimiento redondeado que contrasta con la facetada de las partículas de Fe [1]. ....	71
FIGURA 3. 5 Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-800-30-Z7 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y $Fe_3C$ g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC. ....	76

FIGURA 3. 6 Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-850-30-Z4 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y $Fe_3C$ g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC. ....	81
FIGURA 3. 7 Pasos atómicos en los tubos de la pared lateral debido a estructuras incompletas de grafito con terminación similar a los proyectiles cerca de la parte superior de la punta formando escalones atómicos altos individuales indicados por puntas de flecha [4]......	82
FIGURA 3. 8 Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-850-30-Z5 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y $Fe_3C$ g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC. ....	87
FIGURA 3. 9 Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-850-30-Z7 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y $Fe_3C$ g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC. ....	92
FIGURA 3. 10 Comparación morfológica de los NTCM a diferentes temperaturas de reacción en las diferentes zonas del tubo (a) S-005-800-30-Z4, (b) S-005-800-30-Z5, (c) S-005-800-30-Z7, (d) S-005-800-30-Z4, (e) S-005-800-30-Z5 y (f) S-005-800-30-Z7. ....	96
FIGURA 3. 11 Diámetros obtenidos para los NTCM, observando un aumento en el diámetro con respecto a la temperatura de síntesis. ....	97
FIGURA 3. 12 Micrografías MET de los NTCMP-N a) S-005-800-30-Z4, b) S-005-850-30-Z4, c) S-005-800-30-Z5, d) S-005-850-30-Z5, e) S-005-800-30-Z7 y f)S-005-850-30-Z7. ....	98
FIGURA 3. 13 Datos de DRX de las muestras de NTCM-N para todas las muestras. ....	100
FIGURA 3. 14 Graficas de deconvolución de los NTCM-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	101
FIGURA 3. 15 Gráfica de espectroscopia Raman de los NTCM-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	103
FIGURA 3.16 Relación ID/IG de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	104
FIGURA 3. 17 Análisis TGA con la relación de la temperatura con respecto al tiempo de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	105
FIGURA 3. 18 Voltamperometría cíclica de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	107
FIGURA 3. 19 Comparación morfológica de los NTCM a diferentes flujos de gas de arrastre en la zona 5 (a) S-005-800-24-Z5, (b) S-005-850-24-Z5, (c) S-005-800-30-Z5, (d) S-005-850-30-Z5, (e) S-005-800-36-Z5 y (f) S-005-850-36-Z5. ....	110
FIGURA 3. 20 Datos de DRX de las muestras de NTCM-N para todas las muestras. ....	111

FIGURA 3 21. Gráfica de espectroscopia Raman de los NTCM-N con diferentes flujos de gas de arrastre a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	113
FIGURA 3 22. Relación ID/IG de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	114
FIGURA 3 23. Análisis TGA con la relación de la temperatura con respecto al tiempo de los NTCMP-N con diferentes flujos de gas de arrastre a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C..	115
FIGURA 3 24. Voltamperometría cíclica de los NTCMP-N en las diferentes flujos de gas de arrastre con una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. ....	117

## INDICE DE TABLAS

TABLA 1. 1 Comparativa de los diferentes métodos de síntesis [63].	12
TABLA 2. 1 Parámetros utilizados en la síntesis con 0.05% en peso de ferroceno.	23
TABLA 2. 2 Zonas seleccionadas para la recolección de la muestra.	25
TABLA 2. 3 Pesos obtenidos en todas las zonas con las diferentes condiciones de síntesis (NEM significa que no se encontró muestra)	28
TABLA 3. 1 Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-800-30-Z4.	65
TABLA 3. 2 Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-800-30-Z5.	71
TABLA 3. 3 Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra M7-800-005-30 correspondiente a la zona 7.	77
TABLA 3. 4 Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-850-30-Z4.	82
TABLA 3. 5 Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-850-30-Z5.	88
TABLA 3. 6 Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-850-30-Z7.	92
TABLA 3. 7 Datos del tamaño del cristal y ancho medio.	100
TABLA 3. 8 Datos obtenidos de la deconvolución de los NTCM-N.	102
TABLA 3. 9 Datos obtenidos de temperatura de oxidación y peso residual de las muestras.	106
TABLA 3. 10 Datos de los picos anódicos y catódicos todas las muestras de NTCMP-N.	108
TABLA 3 11. Datos del tamaño del cristal y ancho medio.	112
TABLA 3 12. Datos obtenidos de temperatura de oxidación y peso residual de las muestras.	116
TABLA 3 13. Datos de los picos anódicos y catódicos todas las muestras de NTCMP-N.	118

## RESUMEN

El propósito de este estudio es fabricar y estudiar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTCM-N) obtenidos mediante muy bajas concentraciones de catalizador utilizando el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol. Para tal efecto se han optimizado los parámetros y realizando un estudio de sus propiedades estructurales, cristalográficas, térmicas y electroquímicas que presenta este nanomaterial. La formación de NTC con bajas concentraciones de catalizador se propuso con el objetivo de conocer el mecanismo de crecimiento, las modificaciones estructurales y sus propiedades con más detalle. De esta manera podemos proponer nuevos diseños de dispositivos alternativos a los que ahora existen. Con esto es posible crear rutas novedosas para diferentes aplicaciones. Por lo tanto, es conveniente obtener NTC más uniformes y que presenten una mejor calidad y mejores propiedades de manera controlada. Cabe destacar que en un centímetro existen aproximadamente  $3.3 \times 10^{12}$  NTC, por lo cual, con una mínima cantidad de material, es posible utilizarlos en aplicaciones específicas. El efecto de la baja concentración de catalizador en la calidad, las propiedades y morfología de nuestros NCTM-N se verificaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX), termo gravimetría (TGA) y voltamperometría cíclica.

# **CAPITULO 1**

INTRODUCCION/ESTADO DEL ARTE

---

---

BRENDA IRAIS OREA CALDERON

## 1.1 INTRODUCCION

Los nanomateriales de carbono han experimentado un avance notable a lo largo de los últimos 10 años, especialmente en los llamados NTC debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas que permiten utilizarse en aplicaciones como sensores de gas [1], pilas de combustible [2], absorbentes para compuestos orgánicos e inorgánicos [3], aplicaciones médicas [4-7] y electroquímicas [8,9]. Para su fabricación se han utilizado diferentes métodos de síntesis como descarga de arco eléctrico [10,11], estado sólido [12] y depósito químico de vapor (DQV) [13]. De entre estas, la técnica de DQV es una técnica simple, económica que puede para sintetizar NTC con bajas temperaturas y a presión ambiental, además con esta técnica es posible obtener un mejor rendimiento y pureza. Asimismo, permite el crecimiento de NCT en diferentes estructuras, como polvo, películas delgadas o gruesas, nanotubos alineados o enredados, rectos o enrollados. También con esta técnica se tiene un mejor control sobre los parámetros de crecimiento [14].

Otro aspecto estudiado ha sido el dopaje de los NTC, el cual fue investigado por primera vez por Stephan en 1994 [10]. Desde entonces su estudio con nitrógeno y boro han sido intensamente investigado [15-18]. Se sabe que cuando uno a más átomos de carbono es remplazados o sustituidos por otros átomos, esta situación mejora la conductividad de los electrones en los NTC [18]. En general, la presencia de nitrógeno en los NTC modifica su estructura, lo que conduce a áreas superficiales más grandes y una alta densidad de defectos [19]. Regularmente, las investigaciones relacionadas con la fabricación y estudio de las propiedades de NTC se han enfocado en obtener una buena calidad y una mayor cantidad de estos [20]. Asimismo, diversos estudios han logrado calidades muy buenas donde la relación ID/IG es muy baja (ID se refiere a la intensidad de la banda D en un espectro Raman e IG refiere a la intensidad de la banda G) [21,22]. A su vez también muchos investigadores se concentran en fabricar grandes cantidades de nano estructuras de carbono, obteniendo hasta ~28 g, usando un reactor grande a 850 ° C con una velocidad de flujo de argón de 5 L /

min durante 2 h [23]. Por ejemplo, Hou et al. [24] investigaron el efecto del polvo de una mezcla de ferroceno y antraceno en el crecimiento de los NTC de múltiples paredes (NTCMP). Utilizaron 1 gramo de polvo de dicha mezcla y obtuvieron alrededor de 452 mg de rendimiento cuando la temperatura fue de 580-700 °C. Llegaron a la conclusión de que la combinación de ferroceno con otro precursor como antraceno era beneficiosa para la producción de NTCMP. Sin embargo, muy pocos grupos de investigación se han concentrado recientemente en investigar cuales son los mecanismos detallados que están involucrados en el crecimiento de los NTC [25, 26,27]. En particular, hay muy pocos trabajos en este sentido que involucran estudios de NTCMP nitrogenados (NTCMP-N) [28,29].

Un factor importante para el crecimiento de los NTC es el catalizador, los más utilizados han sido hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) [30-32]. De entre estos, el ferroceno ha presentado mejores resultados para el crecimiento de los NTC [33-35]. Anyuan, et al. [36] investigó la obtención de NTC bien alineados y estrechamente contactados utilizando 0.12 g/ml de una solución de ferroceno/xileno (~12 % en peso de ferroceno) a una temperatura de 800 ° C en una atmósfera de H<sub>2</sub> (150 sccm) y Ar (900 sccm) en un tiempo de 30 minutos. Por otra parte, Terrones, et al. [37] introdujo N<sub>2</sub> en los NTC alineados, con lo que se obtuvo por primera vez una estructura tipo bambú. La solución que usaron consistió en 0.2 g de ferroceno en 2 ml de bencilamina en una atmósfera de Ar a 850 ° C durante un tiempo de reacción de 5 y 10 minutos por el método de DQV. Liu, et al. [38]. Encontraron que las mejores condiciones para obtener NTC en un experimento de DQV. Las condiciones fueron las siguientes: 1) usar una solución mixta de tolueno y ferroceno (10% en peso) como precursores de carbono y catalizador, respectivamente; 2) un gas acarreador de Ar-H<sub>2</sub> (95%-5%) con una velocidad de flujo de 150 ml por minuto; 3) una temperatura de síntesis de 900 °C. En particular, el efecto de la concentración del catalizador para la fabricación de los NTC ha sido estudiado intensamente [39,40], ya que se ha mencionado que al utilizar una alta concentración de catalizador, para obtener una mayor producción, las partículas catalíticas formadas durante la

descomposición de los precursores, pueden depositarse en las paredes o en las cavidades de los NTC y por esta razón es casi imposible eliminarlos de manera efectiva sin dañar su estructura [22,38,41]. Al contrario, cuando se utiliza bajo catalizador no es necesario realizar tratamientos de purificación posteriores, ya que el catalizador no se introduce en los NTC ni adhiere a sus paredes. Se ha publicado que el mínimo posible de catalizador para producir NTC es de 0.5 % [42,43] o 0.1 % en peso [44]. Por ejemplo, Mayne et al. [40] fabricaron NTCMP alineados con alto rendimiento mediante pirólisis de aerosoles de soluciones de benceno/ferroceno (2.5% a 5% en peso de ferroceno) con una temperatura de síntesis de 800 ° C a 950 ° C. En este caso el flujo de Ar fue de 2000 sccm. Ellos demostraron que la cantidad de material carbonoso amorfo aumenta con la temperatura, mientras que la cantidad de NTC disminuye. Además, el material catalítico dentro de los NTC es proporcional a la concentración de ferroceno. Continuando con la investigación sobre las condiciones de síntesis de NTC, Wal et al. [45] estudiaron la importancia que tiene el ferroceno como catalizador para fabricar nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) mediante la técnica de pirólisis. Ellos concluyeron que el ferroceno, ya sea a una muy alta (baja) concentración no es pertinente para la producción de NTCPS con esta técnica. Pinault, et al.[15] sintetizaron NTCMP alineadas por DQV catalítica usando aerosol líquido de una solución de tolueno/ferroceno (5% en peso). Un tiempo de crecimiento de 2 min a 850° C, induce el crecimiento de NTC alineados y más largos. Xiaodong, et al. [41] indicaron que el crecimiento de las NTC alineadas con estructura cristalina uniforme, superficies limpias y poco carbono amorfo dieron como resultado una tasa de crecimiento rápida de 20.4  $\mu\text{m} / \text{min}$ , mediante una solución de ferroceno de 0,01 g/ml (~1.12 % en peso de ferroceno) disueltos en xileno a una temperatura de 780 ° C y una velocidad del gas acarreador a 0,3 ml/min con flujo de Ar de 2000 sccm y un flujo de H<sub>2</sub> de 300sccm. Sadeghian, et al. [46] obtuvieron NTC mediante pirolisis utilizando hexano como fuente de carbono y ferroceno como precursor de catalizador. En este caso, la concentración de ferroceno en hexano fue de 2.5 g/100 cm<sup>3</sup> con un flujo acarreador de N<sub>2</sub> de 2 sccm a una temperatura de síntesis de 900 ° C durante 45 min. Otro estudio interesante se realizó por Mihnea, et al. [44] donde

estudian los parámetros que influyen en el crecimiento de los NTC mediante DQV en ausencia de hidrógeno a flujos bajos del gas acarreador. En este caso, ellos usaron ferroceno/xileno, concentración del 1% en peso, en una atmósfera de Ar de 175 sccm, con una temperatura de síntesis de 750 ° C y una velocidad de inyección de 0.1 ml/min en sustratos de acero inoxidable y en una hoja de carbono. Sin embargo, un aspecto interesante en sus estudios fue la variación de concentraciones de 0.1% a 5% en peso de ferroceno. La longitud promedio de los NTC fue de 11  $\mu\text{m}$ . Al aumentar la concentración de ferroceno como catalizador, la longitud promedio del tubo aumentó a un máximo de 138  $\mu\text{m}$  en el caso de 1% de ferroceno en xileno. Muy recientemente, Danilyuk et al. [43] fabricaron NTC utilizando una concentración baja de ferroceno de 0.5 a 1.0% en peso, en una solución de ferroceno/xileno mediante DQV. En este trabajo ellos mencionan el trabajo de Kumar et al. [42] donde afirman que la concentración mínima de ferroceno para poder crecer NTC era de 0.5% en peso.

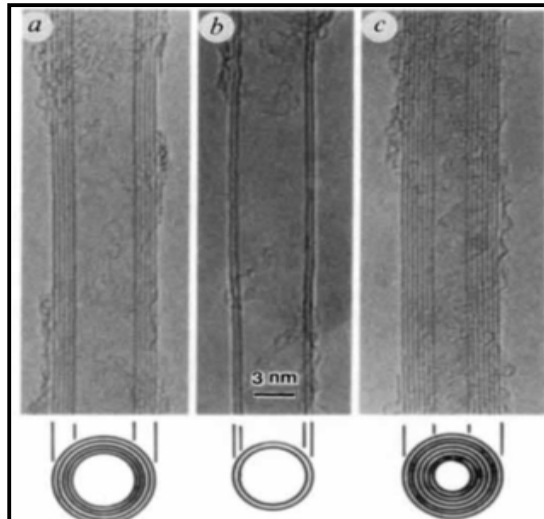
Por lo anterior, podemos ver que hay una enorme importancia de la concentración del catalizador para obtener NTC con ciertas características que nos permitan usarlos en aplicaciones específicas. En los trabajos mencionados donde usan muy poco catalizador para la fabricación de NTC, no han mención de la existencia o no de partículas catalizadoras en estos NTC. Este trabajo de tesis, en un uno de sus puntos importantes, hace hincapié en el hecho de que usando muy poco ferroceno es posible fabricar NTC con insignificante cantidad de partículas catalizadoras. Esto nos ahorra por una parte un proceso de tratamientos ácidos y por otra tenemos NTC con superficies muy posiblemente con sitios activos. En la literatura se han reportado estudios con bajas concentraciones de catalizador. Sin embargo, no se ha estudiado el mecanismo de crecimiento con la incorporación de nitrógeno en porcentajes de catalizador menores, así como el efecto en el rendimiento. La importancia del presente trabajo radica en obtener nanotubos sin nano partículas adheridas a la superficie y con gran actividad catalítica debido a los arreglos de nitrógeno en la red.

El grupo de investigación del Dr. Emilio Muñoz Sandoval, presentó en el segundo taller latinoamericano de materiales de carbono 2016. El poster "*synthesis of multiwalled carbon nanotubes using a very low ferrocene concentration*", así como, en Carbon Conference 2016. El poster titulado "*Is it possible to synthesize multiwalled carbon nanotubes using a very low ferrocene concentration?*". Sin embargo, estos trabajos requieren un estudio adicional que involucre una variación de los parámetros de síntesis. Por lo que, aunque se tienen ideas de cómo es el crecimiento, aunque a la fecha no se ha determinado fehacientemente un modelo realístico. Por lo tanto, en el presente trabajo utilizando un método de DQV asistido por aerosol para (DQV-AA) fabricar NTCMP-N. Para tal efecto se usará una concentración muy baja de ferroceno de 0.05 % en peso. Se pretende adicionalmente estudiar algunas propiedades electroquímicas de estos materiales, debido a que recientemente se ha reportado excelentes propiedades electroquímicas de los NTC para su uso en supercapacitores, sensores y para dispositivos en almacenamiento de energía [47-48]. Anteriormente, las investigaciones se han centrado en obtener un mayor rendimiento de NTC para utilizarlos en una gran cantidad de aplicaciones como es pilas de combustible, soportes catalíticos, absorbentes para compuestos orgánicos e inorgánicos, baterías de ion litio, entre otros. Sin embargo, existen aplicaciones en las cuales la cantidad no es un aspecto importante, principalmente en aplicaciones médicas o biológicas, en donde lo principal es las propiedades superficiales controladas. Para el desarrollo del trabajo se procedió a variar las condiciones de flujo y temperatura que nos permitió determinar su efecto en la morfología y propiedades electroquímicas. En lo que sigue se presenta el marco teórico del presente trabajo.

## **1.2 NANOTUBOS DE CARBONO.**

Se ha encontrado que los materiales a escala nanométrica exhiben propiedades físicas y químicas muy diferentes a sus homólogos denominados en bulto. Los NTC son otro de los alótopos de carbono, se caracterizan por sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas. Los NTC son estructuras tubulares de diámetro nanométrico formadas por láminas de grafito enrollada sobre sí misma.

Estas láminas de grafito tienen una hibridación  $sp^2$  que forma una disposición de panal hexagonal plana [49]. Estos NTC también se relacionan con los fullerenos ( $C_{60}$ ), ya que en cada extremo de un NTC podemos encontrar la mitad de un fullereno, en el cual el diámetro más pequeño corresponderá al fullereno de menor diámetro ( $\sim 7.1 \text{ \AA}$ ) [50]. El descubrimiento de una estructura tubular inicio en 1990 con Rick Smalley, donde propuso la existencia de un fullereno tubular que podía formarse al alagarse una molécula de  $C_{60}$  en un taller de materiales [51]. Un año después, en 1991, Dresselhaus, mencionó una simetría de estas estructuras, en la cual propuso que estas estructuras se encontraban cubiertos por hemisferios de fullerenos. Sin embargo, en ese mismo año se descubrió la existencia de los NTC de manera experimental cuando lijima [52] mostró en imágenes obtenidas de un microscopio electrónico de transmisión (MET), a presencia de NTCMP (figura 1.1). Dos años después lijima [53] y colaboradores observaron NTCPS. A pesar de que este descubrimiento se le atribuye a lijima, su observación ya se había hecho desde 1970, cuando Endo exploró la producción de fibras de carbono con un hueco y una partícula catalítica al final mediante MET de alta resolución. Es importante mencionar que, desde su descubrimiento, los NTC han sido ampliamente estudiados. En los NTC dependiendo del número de láminas de grafeno enrolladas, existen estructuras de pared simple o de pared múltiple. Los NTC de pared simple (NTCPS) es carbono puro unido entre sí en una red hexagonal para formar un cilindro hueco. El diámetro de un NTCPS está entre 0.7 a 2 nm y longitud son típicamente miles de veces sus diámetros [54]. Por otra parte, los NTC de pared múltiple (NTCMP) se componen simplemente de NTC concéntricos de pared simple [55], los cuales pueden consistir en uno hasta decenas y cientos de capas concéntricas con una separación de 0,34 nm [56].



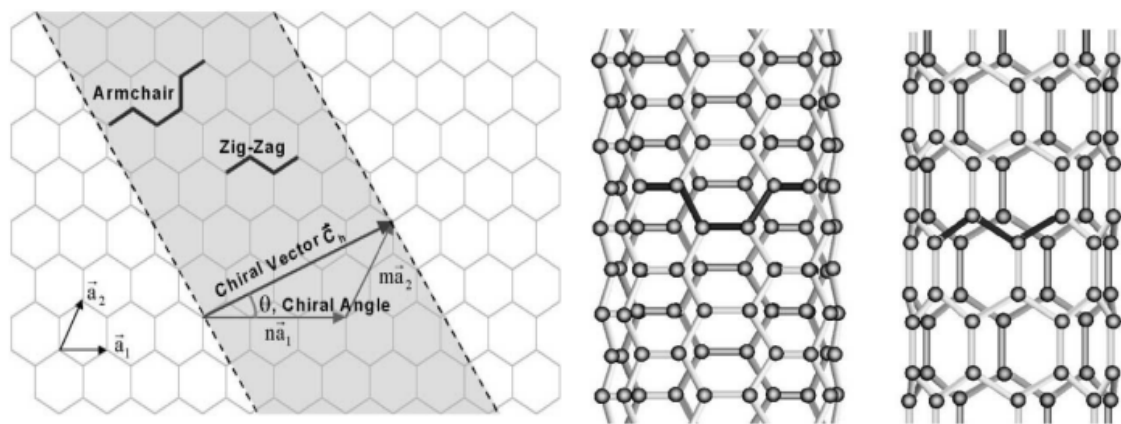
**Figura 1. 1** Imagen de nanotubos de carbono vistos por primera vez en microscopía electrónica de alta resolución en 1991 por Lijima [52].

## 1.2.1 ESTRUCTURA DE LOS NTC

Las propiedades de los nanotubos dependen de cómo se enrollan las láminas de grafito, el diámetro, la longitud de los tubos y la morfología [55]. Para entender un poco más acerca de la estructura de los NTC, a continuación, explicamos brevemente el concepto de quiralidad. La estructura atómica de los nanotubos se describe en términos de la quiralidad del tubo, el cual se define por medio de un vector quiral o vector enrollable y un ángulo quiral. El vector quiral se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$\vec{C}_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

Donde n y m son la distancia de los enlaces de carbono de la red hexagonal,  $a_1$  y  $a_2$  son vectores unitarios, como se muestra en la figura 1.2 a. El ángulo quiral determina el giro del tubo [55]. En los NTC existen diferentes tipos de estructuras las principales son la estructura en zigzag donde el ángulo quiral está en 0 y la llamada estructura de sillón en donde el ángulo quiral es de 30° (figura 1.2 b). Ambos están en función de la geometría de los enlaces de carbono alrededor de la circunferencia del nanotubo [55]. Estudios teóricos indican que todos los NTC en forma de quiral presentan un comportamiento metálico y la estructura de zigzag tiende más a ser semiconductor [51].



**Figura 1. 2** Esquema de quiralidad en un plano de grafeno y nanotubos tipo a) sillón b) zigzag [55].

## 1.2.2 PROPIEDADES DE LOS NTC.

Como ya hemos mencionada anteriormente los NTC soy bastante prometedores para diversas aplicaciones debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas, entre otras. Se ha mencionado que los NTC presentan un alto módulo de Young con un valor de 1.8 TPa, este valor es más alto que el de las fibras de carbono típicas con un valor de 680 GPa [50], incluso más alto que el acero, además su alta resistencia a la tracción, y baja densidad de defectos lo cual los hace candidatos para aplicación en materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas [56]. En función de cada enlace, el enlace  $sp^2$  grafítico de los NTC es 33% más fuerte que el enlace  $sp^3$  del diamante, la cual se considera la sustancia con más dureza en la naturaleza [57]. Harris, et al. [58] encontraron que es posible calcular teóricamente la relación entre el diámetro de un NTC y su rigidez, obteniendo que, a mayor diámetro, la rigidez de los NTC aumenta. Otro punto importante, es que al poder presentar un comportamiento ya sea como metálico o como semiconductor, aumentan las propiedades para su aplicación en dispositivos electrónicos.

En un estudio realizado por Kim, et al [59] encontraron que la conductividad térmica de un nanotubo de carbono utilizando un dispositivo micro-fabricado fue de 3000 W/K a temperatura ambiente. Debido a su relación con el grafeno, los

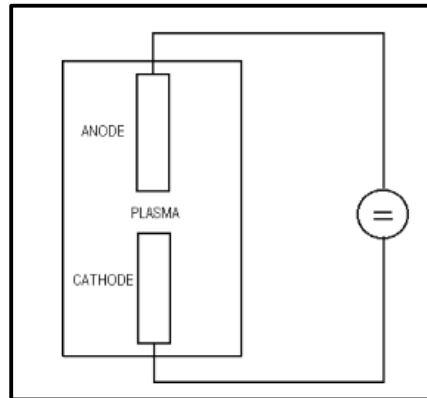
NTC se mantienen estables hasta temperaturas muy altas, cerca del punto de fusión del grafito.

### **1.2.3 METODOS DE SINTESIS.**

Hay tres métodos más utilizados para la obtención de NTC, el primero es el método de descarga de arco eléctrico, seguido del método de ablación láser y por último está el método de depósito químico de vapor (DQV). A continuación, se describen brevemente cada una de ellas.

#### **1.2.3.1 DESCARGA DE ARCO ELECTRICO**

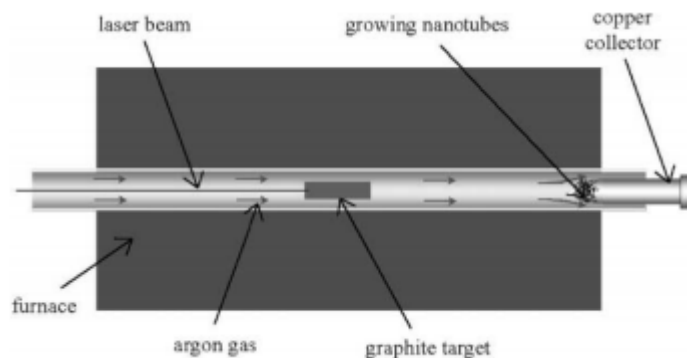
Los métodos de descarga de arco y ablación con láser implican la condensación de átomos de carbono generados por la evaporación de fuentes sólidas de carbono a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión del grafito, 3000–4000 ° C [60]. En el método de descarga de arco, los átomos de carbono se evaporan mediante plasma de gas helio encendido por altas corrientes que pasan a través del ánodo y el cátodo de carbono opuestos, como se muestra en la [figura 1. 3](#). Este método de síntesis puede producir tanto NTCMP como NTCPS de alta calidad. Los NTCMP pueden obtenerse controlando las condiciones de crecimiento (presión del gas inerte en la cámara de descarga y la corriente de arco). Por lo general los NTCMP producidos por este método son muy rectos, indicativos de su alta cristalinidad. Sin embargo, tanto la técnica de descarga de arco como la de ablación láser están limitadas en el volumen de muestra que pueden producir en relación con el tamaño de la fuente de carbono (el ánodo en la descarga de arco y el objetivo en la ablación con láser). Además, los pasos de purificación posteriores son necesarios para separar los tubos de los subproductos indeseables [55].



**Figura 1.3** Esquema de un dispositivo para la producción de CNTs utilizando descarga de arco eléctrico.

### 1.2.3.2 VAPORIZACIÓN LASER

El método de vaporización con láser de un objetivo de grafito, se lleva a cabo en una atmósfera de argón en un tubo de silicio (figura 1.4), dentro de un horno a 1200 °C, para obtener NTCMP [61]. Este mecanismo también establece que un NTC grafitico contiene al menos un pentágono, el cual, se crea primero a partir del vapor de carbono producido durante la vaporización de grafito. Si la densidad de carbono es lo suficientemente alta, se forman sucesivas capas concéntricas de grafito alrededor de la plantilla y se producen NTCMP. Además, la condensación de carbono que se origina en los gradientes de temperatura alrededor del punto de láser, puede ser crucial para el crecimiento de nanotubos y el posterior cierre. [62].



**Figura 1.4** Esquema de un dispositivo para la producción de CNTs utilizando la técnica láser [55].

### 1.2.3.3 DEPOSITO QUIMICO DE VAPOR (DQV).

Este método de síntesis es el más utilizado para la producción de NTC a gran escala. Es este método se lleva a cabo la descomposición térmica de un vapor de hidrocarburo en presencia de un catalizador metálico [63]. El proceso de crecimiento implica el calentar un material catalizador a altas temperaturas en un horno tubular y hacer fluir un precursor de carbono a través del reactor tubular durante un período de tiempo. Los NTC se recogen al enfriar el sistema a temperatura ambiente. Los parámetros involucrados en el crecimiento de los NTC por este proceso son el tipo de precursor de carbono, el catalizador, la temperatura de crecimiento, el flujo de gas de arrastre y la concentración del catalizador [61]. Con respecto al mecanismo de crecimiento que se lleva a cabo durante la síntesis de reacción implica la disociación de moléculas del precursor de carbono que son catalizadas por el metal de transición. Al prepararse las moléculas de carbono en el precursor estas se precipitan y saturan sobre la nanopartícula de metal. La precipitación de carbono de la partícula metálica saturada conduce a la formación de sólidos tubulares de carbono en estructura  $sp^2$  [61]. Las técnicas de fase gaseosa son susceptibles de procesos continuos ya que la fuente de carbono se reemplaza continuamente por el gas que fluye. Además, la pureza final de los nanotubos producidos puede ser bastante alta, minimizando los pasos de purificación posteriores [62]. En comparación con los métodos de descarga de arco y ablación con láser, la CVD es una técnica simple y económica para sintetizar CNT a baja temperatura y presión ambiental. En la [tabla 1.1](#), se muestran las diferencias entre los tres diferentes métodos de síntesis para la producción de NTC.

**Tabla 1. 1 Comparativa de los diferentes métodos de síntesis [63].**

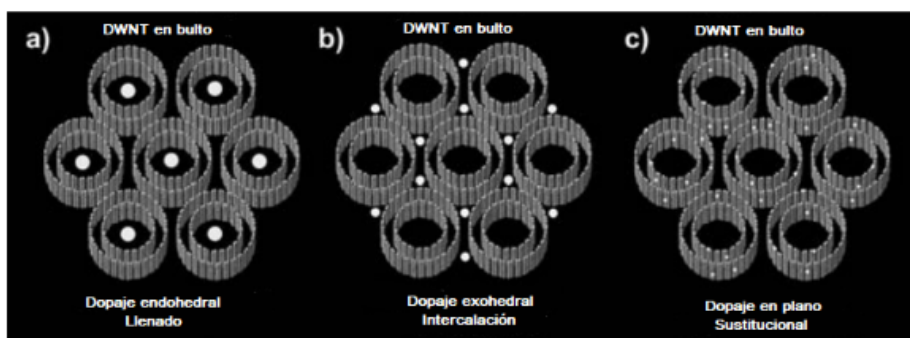
Método	Descarga de arco eléctrico	Ablación laser	DQV
Pionero	Iijima (1991) [52]	Guo et al. (1995) [64]	Yacaman et al. (1993) [65]
Obtención	Crecimiento de CNT en electrodos de grafito durante la evaporación de descarga de arco de	Vaporización de una mezcla de carbono (grafito) y metales de	Método de lecho fijo: descomposición de acetileno sobre partículas de hierro soportadas con grafito a 700 °C

	corriente continua en presencia de gas inerte	transición ubicados en un objetivo	
<b>Rendimiento</b>	< 75 %	< 75 %	>75 %
<b>NTCMP o NTCPS</b>	Ambos	NTCPS	Ambos
<b>Ventajas</b>	Simple y barato	NTC de pureza relativamente alta, opción de síntesis a temperatura ambiente con láser continuo	Simple, económico, baja temperatura, alta pureza y alto rendimiento, es posible un crecimiento alineado, técnica de lecho fluidizado para gran escala
<b>Desventajas</b>	Se requiere la purificación del producto crudo, el método no se puede ampliar, debe tener alta temperatura	No se pueden producir NTCMP, método solo adaptado a escala de laboratorio, se requiere purificación de productos crudos	Los NTC generalmente son NTCMP, los parámetros deben observarse de cerca para obtener NTCPS

## 1.2.4 DOPAJE DE LOS NTC.

Una manera de controlar y mejorar las propiedades de los NTC es mediante el dopaje. El dopaje de un material por un heteroátomo es principalmente la introducción intencional de impurezas o átomos extraños en ese material. En el caso de los NTC implica la sustitución de un átomo de C en la red gráfica por un dopante [66]. La introducción de un átomo dopante en los NTC se puede lograr agregando el átomo dopante como parte del catalizador o como parte de la fuente de carbono. El dopaje en los NTC se puede dar de tres maneras (figura 1.5):

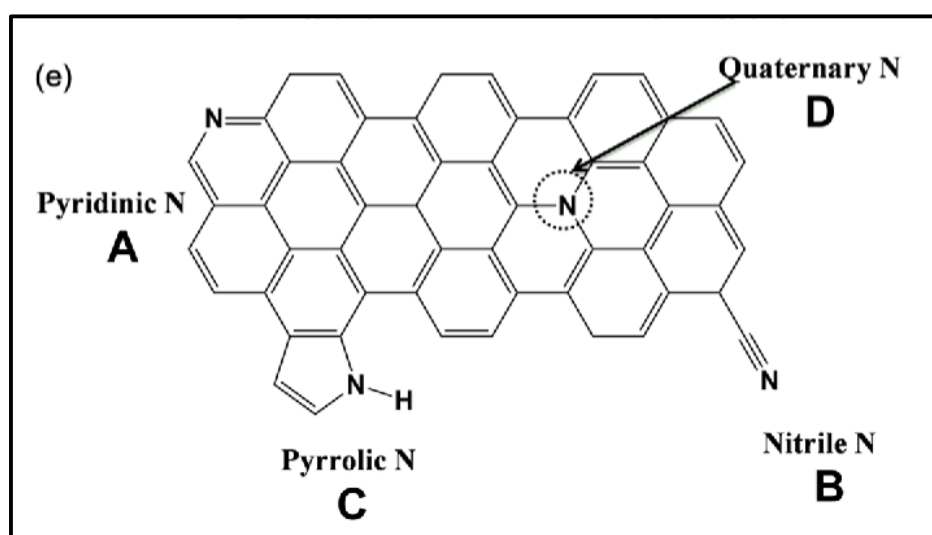
- (a) Dopaje endohédrico.
- (b) Dopaje exohédrico.
- (c) Dopaje sustitucional.



**Figura 1.5** Modelos moleculares representando esquemáticamente (a) dopaje endohedral, (b) dopaje exohedral o intercalación y (c) dopaje en plano o sustitucional en NTCMP.

### 1.2.4.1 DOPAJE CON NITRÓGENO

Dentro de los dopajes más comunes para los NTC es el dopaje con nitrógeno, este puede incorporarse a la red de diferentes maneras lo que da como resultado varias configuraciones de unión. Las tres configuraciones de unión principales son de tipo piridina, donde el átomo de N está coordinado dos veces; tipo pirrol, donde el N se encuentra sustitucionalmente en un anillo de cinco miembros; y grafito/sustitucional donde N reemplaza un átomo de grafito C en la red CNT, como se muestra en la [figura 1.6 \[67\]](#).



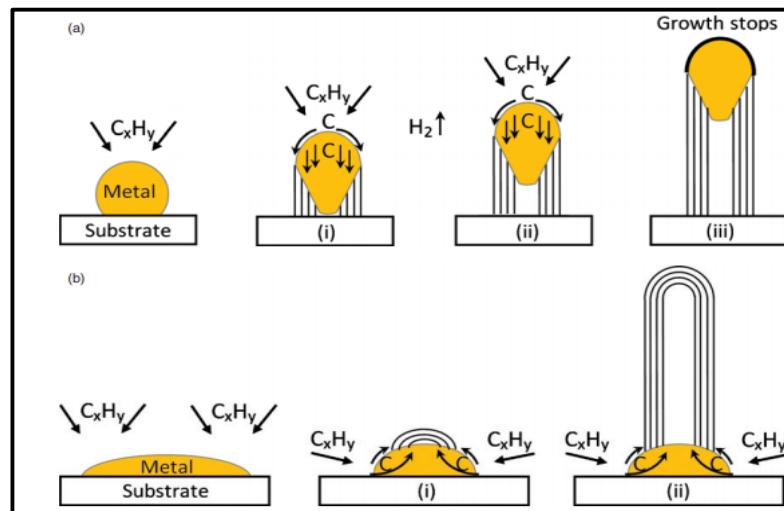
**Figura 1.6** Algunas configuraciones posibles de dopaje de nitrógeno en la red grafitica [67].

Al dopar los NTC su estructura atómica cambia generando una morfología de cono apilado o compartimentado (tipo bambú), además el grado de perfección tubular disminuye como resultado de la incorporación de N en la red hexagonal de carbono [66]. Diversos grupos de investigación han demostrado que los NTCPS Y NTCMP se pueden usar para detectar gases tóxicos y otras especies [68,69]. Sin embargo, los NTCMP dopados con N (NTCMP-N) parecen ser más eficientes, ya que pueden mostrar una respuesta rápida (orden de milisegundos) cuando se introducen gases tóxicos y solventes orgánicos [70]. Asimismo, los NTCMP-N también han mostrado excelentes propiedades de emisión de campo y corrientes de emisión de 100 nA a  $\pm 10$  V [71]. Otra aplicación que se encontrado en los NTCMP-N es su eficiente almacenamiento reversible de Li (480 mAh / g); mucho más alto en comparación con los materiales de carbono comerciales utilizados para las baterías de Li + (330 mAh/g) [72]. En comparación con estudios toxicológicos previos con NTCPS, se encontró que los tubos NTCPS dopados con nitrógeno (NTCPS-N) [72] parecen ser mucho menos dañinos, que los NTC sin dopaje. Además de las aplicaciones mencionadas anteriormente, los NTCMP-N pueden tener aplicaciones en supercapacitores, sensores moleculares, almacenamiento de hidrogeno, sensores de gas, entre otros.

### 1.2.5 IMPORTANCIA DEL CATALIZADOR

Para sintetizar los NTC, se requieren partículas de metal de tamaño nanométrico que permitan la descomposición de hidrocarburos a una temperatura más baja que la temperatura de descomposición espontánea del hidrocarburo. Los metales más utilizados son Fe, Co, Ni, debido a la alta solubilidad del carbono en estos metales a altas temperatura y a la alta tasa de difusión de carbono en estos metales. Los sólidos organometalocenos como ferroceno, cobaltoceno, niqueloceno, también se usan ampliamente como catalizador de NTC, porque liberan nanopartículas metálicas in situ que catalizan la descomposición de hidrocarburos de manera más eficiente. Se ha mencionado que el tamaño de partícula del catalizador dicta el diámetro del NTC [58].

La importancia del catalizador en el crecimiento de los NTC, se da durante la reacción de síntesis, ya que la interacción de la nanopartícula con el precursor de carbono puede llevar a cabo dos tipos de crecimiento: (a) crecimiento de punta y (b) crecimiento de base (figura 1.7). El crecimiento de punta se da cuando la interacción catalizador-sustrato es débil, por lo tanto, el hidrocarburo se descompone en la superficie superior del metal, posteriormente, el carbono se difunde a través del metal y el NTC precipita a través el fondo metálico, empujando la partícula metálica completa fuera del sustrato (figura 1.7 a). Por otro lado, el crecimiento de base cuando la interacción catalizador-sustrato es fuerte y en este caso la precipitación del NTC no logra empujar la partícula metálica hacia arriba; por lo que la precipitación se ve obligada a salir del vértice del metal [42]. La deposición del hidrocarburo tiene lugar en la superficie inferior del metal, y el carbono disuelto se difunde hacia arriba (figura 1.7 b).



**Figura 1. 7** Mecanismos de crecimiento de los NTCPS (a) crecimiento de punta y (b) crecimiento de base [42].

## 1.2.6 PARAMETROS QUE AFECTAN EL CRECIMIENTO DE LOS NTC

Mediante el método de DQV los parámetros que afectan principalmente el crecimiento de los NTC son la temperatura, concentración de catalizador y flujo de gas de arrastre.

- (a) Efectos de temperatura: la temperatura es uno de los parámetros clave para la producción de NTCMP-N. El rango de temperatura para el crecimiento de los NTC se encuentra entre 600–1100 °C [67]. Recientemente, un estudio realizado por Venkatesan, et al. [73] con un catalizador de NiO y precursor de acetileno, menciona que la temperatura de reacción muestra una relación directamente proporcional con el diámetro medio de los NTCMP, debido a que a más altas temperaturas las partículas catalíticas se aglomeran para formar partículas más grandes.
- (b) Efecto del flujo de gas de arrastre: De manera similar, el flujo de arrastre tiene un efecto en el diámetro de los NTCMP. La falta de difusión retrasa la dispersión de los átomos de carbono en las partículas del catalizador, lo que conduce a una disminución en la distribución del diámetro de los NTCMP. Por otra parte, si la velocidad de flujo de gas en alta se lleva a cabo una mayor difusión de átomos de carbono hacia la partícula del catalizador, lo que genera una mayor velocidad de dispersión. A una alta tasa de difusión de carbono, la gran cantidad de carbono presente en la partícula de catalizador comienza a reducir la actividad del catalizador, debido a que las partículas de catalizador están cubiertas por carbono amorfo, lo que aumenta el espesor de los NTCMP [73].
- (c) Efecto de la concentración: En un estudio realizado por Meysami, et al. [74] con concentraciones de 1-15 % en peso, encontraron que a mayor concentración la cantidad de muestra aumenta, sin embargo, la cantidad de carbono amorfo aumenta de manera proporcional, además hubo una

baja resistencia a la oxidación que pudo originarse al contenido excesivo de hierro en los NTC.

# **CAPITULO 2**

## **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---

---

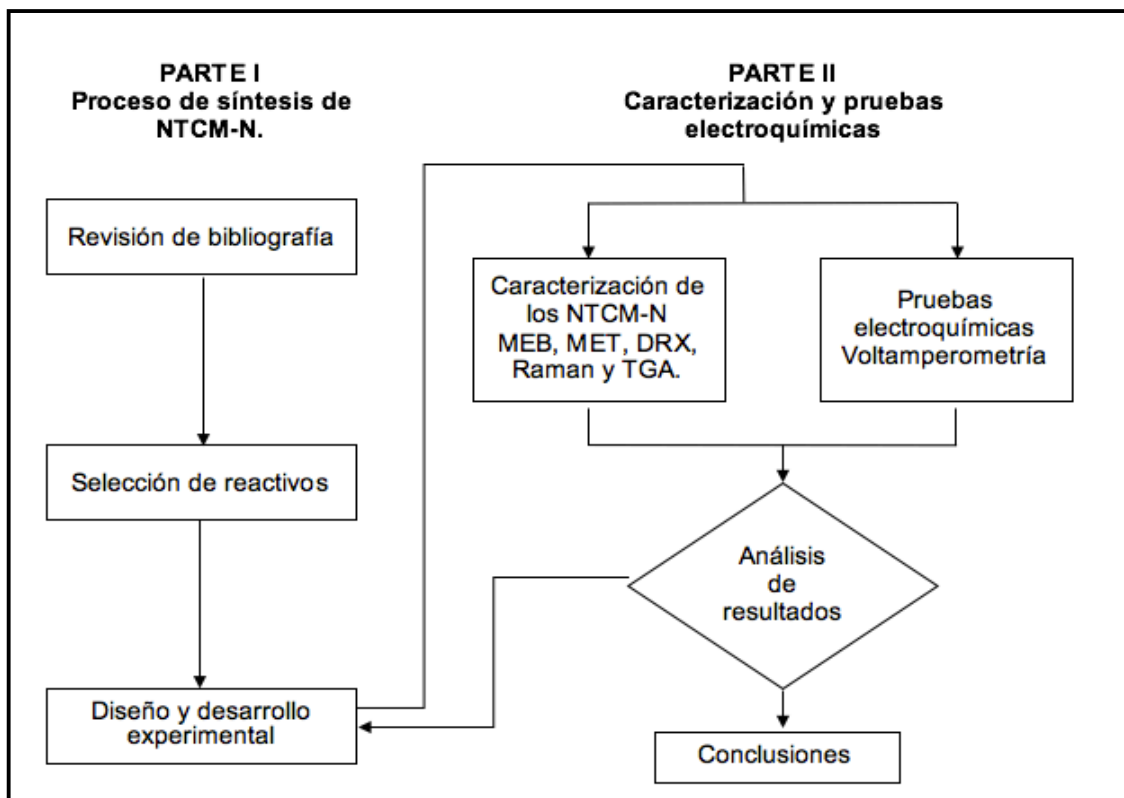
BRENDA IRAIS OREA CALDERON

## 2.1 INTRODUCCIÓN

El método de síntesis utilizado para la obtención de NTCMP-N fue DQV-AA. Este método permite un mejor control de los parámetros tales como concentración, temperatura, presión, flujo de gas y tiempo de reacción. En muchos estudios se ha reportado que se obtiene un alto rendimiento al utilizar este método de síntesis, lo cual lo indica como un método viable para la producción de NTC a gran escala. En particular nuestro método consistió en un tubo de cuarzo de 90 cm de longitud y 2.54 cm de diámetro con conectores macho y hembra estándar en los extremos, colocado en el interior dos hornos tubulares (Termo scientific Tube Furnace 21100) de 40 cm de longitud cada uno. En una de las entradas del tubo de cuarzo se usó un conector de vidrio tipo “Y” para controlar la entrada de la nube de la solución precursora que viene del nebulizador. Este dispositivo es alimentado con señales ondulatorias generadas por un piezoeléctrico que a su vez es activado mediante un generador de frecuencias. El nebulizador contiene 320 ml de la solución bencilamina (Sigma Aldrich 99%)/ferroceno (Sigma Aldrich 98%). De este nebulizador sale un vapor de solución que es arrastrada por el gas de Ar hacia la zona caliente del tubo de cuarzo. La salida de este tubo de cuarzo se conectaba a un condensador enfriando por agua. Este condensador a su vez está conectado a una trampa (275 ml de acetona) que concentra los sólidos que se generan en la síntesis. Asimismo, esta trampa se usa para controlar la presión en el tubo de cuarzo. El precursor del catalizador es ferroceno, el cual ha presentado buenos resultados para la obtención de nanopartículas de Fe responsables del crecimiento de los NTC. La concentración de catalizador utilizada fue de 0.05% con un flujo de Ar (INFRA 99%). Se realizaron varias síntesis variando los parámetros de flujo de gas de arrastre y la temperatura con la finalidad de estudiar el efecto en el crecimiento de los NTC. Por último, las muestras fueron recolectadas mediante el raspado del tubo de cuarzo, para posteriormente ser analizadas por los diferentes métodos de caracterización.

## 2.2 METODOLOGIA

La estrategia empleada para el desarrollo de este proyecto de investigación siguió una serie de secuencias divididas en dos partes, como se muestra en la [figura 2.1](#), en la primera parte se describe principalmente el proceso de síntesis de NTCMP-N, mientras que la segunda parte consiste en la caracterización y pruebas electroquímicas de los NTCMP-N obtenidos.

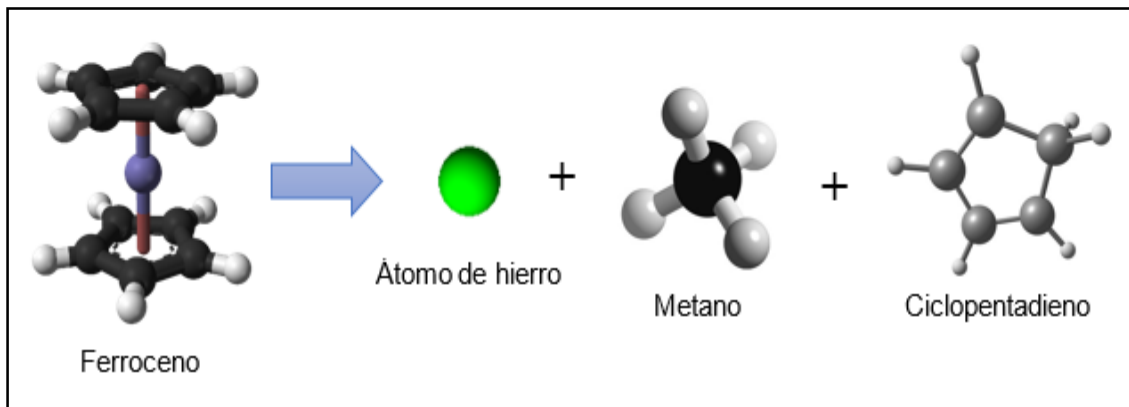


**FIGURA 2.1** Estrategia de trabajo para la obtención de los NTCM-N.

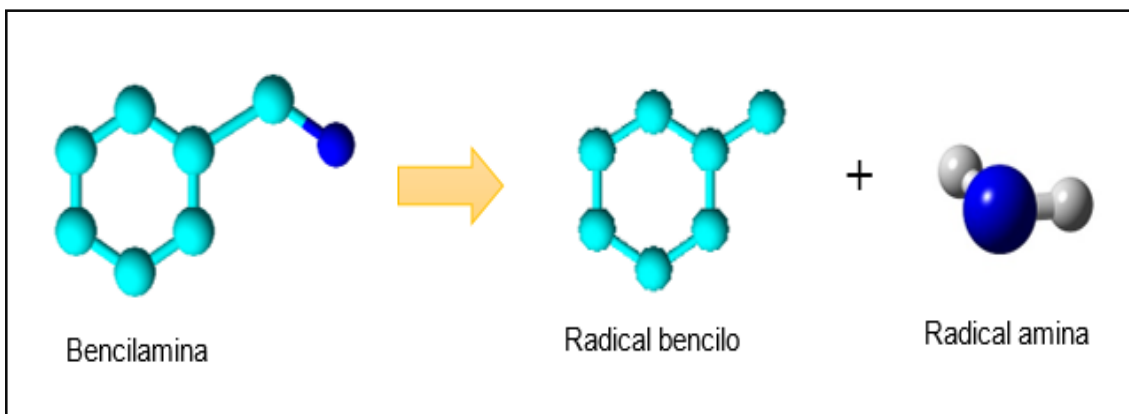
### 2.2.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCION.

Los reactivos utilizados para la obtención de NTC se seleccionaron de acuerdo con los mejores resultados reportados en la literatura. Por ejemplo, se usó el ferroceno ([figura 2.2](#)) ya que presenta buenos resultados como catalizador al descomponerse a temperaturas por encima de 500°C generando partículas de Fe responsables del crecimiento de los NTC [75]. Por otra parte, la bencilamina ([figura 2.3](#)) es una fuente de carbono y nitrógeno y tiene una temperatura de

descomposición de 800 °C [76]. De esta manera logramos la incorporación del heteroátomo de nitrógeno en las redes gráficas de los NTC.



**FIGURA 2. 2** Mecanismo de descomposición de la ferroceno a 500 ° C.



**FIGURA 2. 3** Mecanismo de descomposición del bencilamina a 400 ° C.

Para la preparación de la solución se mezcló 99.95 % en peso de bencilamina y 0.05 % en peso de ferroceno. Posteriormente, la solución fue sometida a un proceso de homogeneización ultrasónica utilizando un equipo Branson 2510 por 1 hora para lograr una mejor mezcla.

## 2.2.2 SÍNTESIS DE NTCM-N.

Una vez que está montado el sistema de DQV-AA (figura 2.4) con los 320 ml de la solución ferroceno/bencilamina en el generador ultrasónico (nebulizador), se inicia la reacción al trasladar la nube de la solución precursora dentro del tubo de cuarzo. Este tubo de cuarzo se colocó de manera horizontal y centrado en el interior de los dos hornos tubulares. De la salida de la nube a la entrada del

horno 1 hay una distancia de aproximadamente 15 cm para evitar que el calor que se emite del horno llegue al nebulizador. Los dos hornos están conectados uno tras otro de tal manera que no haya una disminución considerable de temperatura en la parte de su unión, ya que si esto no se hace así podría generar turbulencias que afecten el crecimiento de los NTC. El condensador conectado a la parte final del tubo de cuarzo enfría el gas de arrastre. Este condensador a su vez se conectó a la entrada del burbujeador (trampa) mediante una manguera. También se verificó que no existieran fugas y de esta manera evitar variaciones en el flujo de gas. Durante el calentamiento se purgó el sistema con el flujo de gas de arrastre para eliminar posibles materiales que pudieran contaminar nuestra muestra final. Cuando se alcanzó la temperatura deseada se ajustó el flujo de gas y se prendió el nebulizador. El tiempo de síntesis fue de 30 minutos en todos los casos. El gas de arrastre (Ar) se utilizó durante todos los experimentos. Una vez transcurrido 10 minutos de reacción se logra observar en la mayoría de las síntesis una coloración ligeramente oscura a la salida del horno 2, la cual fue aumentando en tonalidad durante el transcurso de la reacción. Es importante mencionar que esta zona se encuentra a una temperatura menor a la del interior del horno. El color de la solución en la trampa cambió de tonalidad dependiendo del flujo utilizado en la síntesis. La temperatura de calentamiento se mantuvo aproximadamente constante durante todas las síntesis, como se muestra en la [figura 2.5](#). Al finalizar el tiempo de reacción, se procedió a apagar el nebulizador y se cambió a una atmósfera neutra dentro de tubo de reacción y se apagaron los hornos y se esperó a que alcanzaran la temperatura ambiente. Por último, se retira el tubo de cuarzo para su posterior raspado interior que nos permitió recuperar nuestras muestras. En cada síntesis se midió el gasto de la cantidad de solución precursora. Las condiciones experimentales estudiadas se muestran en la [tabla 2.1](#). Para una concentración de 0.05% en peso de ferroceno el gasto de solución en la síntesis fue ~10 ml.

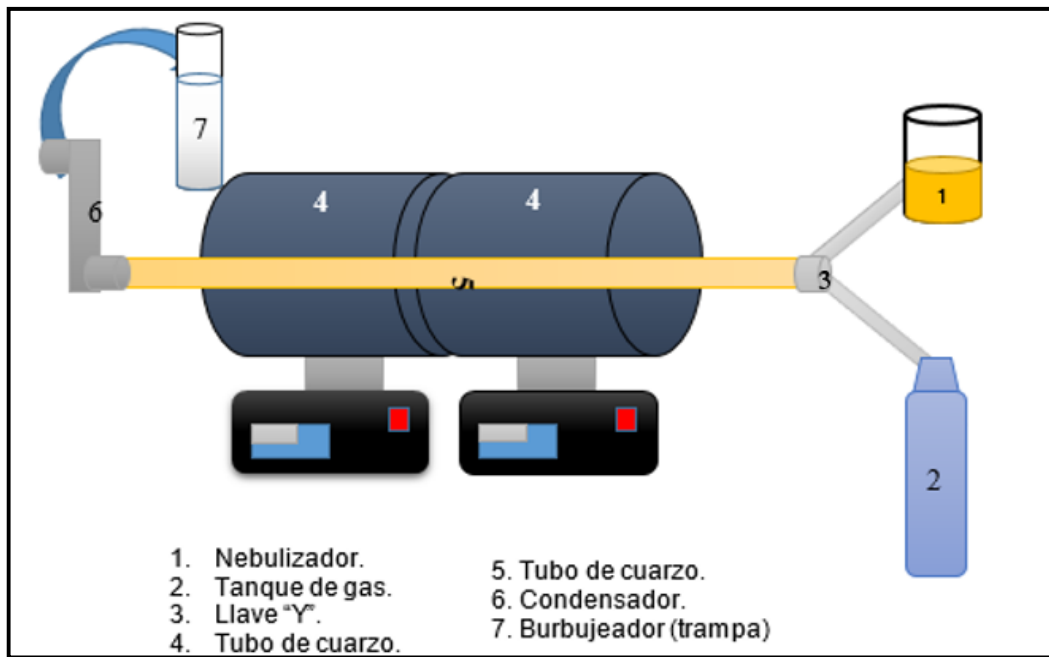


FIGURA 2. 4 Montaje para del sistema DQV-AA para la síntesis de NTCMP-N.

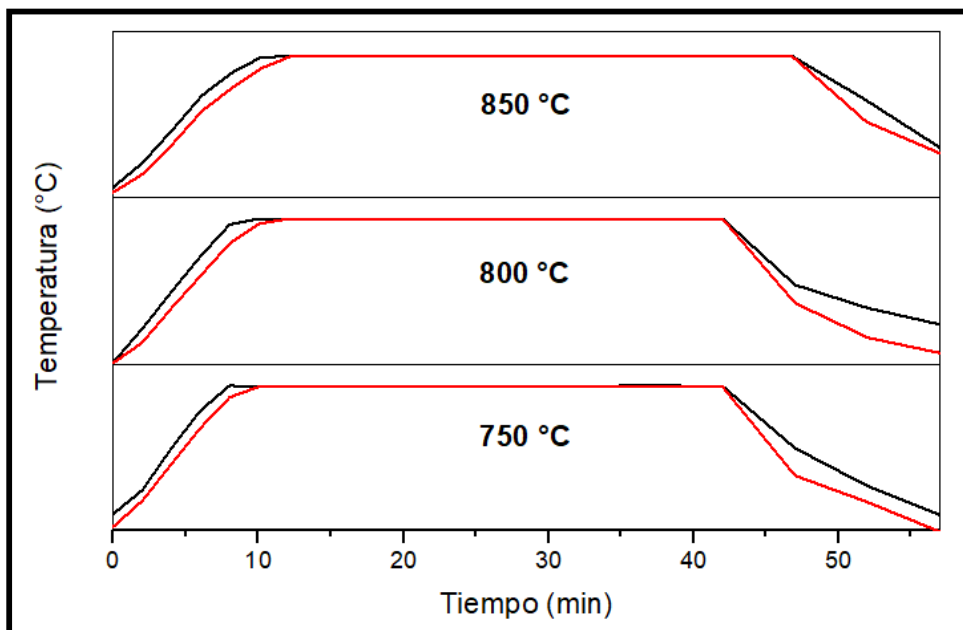


FIGURA 2. 5 Grafica de temperatura de calentamiento-reacción-enfriamiento en el horno 1 (línea negra) y horno 2 (línea roja).

Tabla 2. 1 Parámetros utilizados en la síntesis con 0.05% en peso de ferroceno.

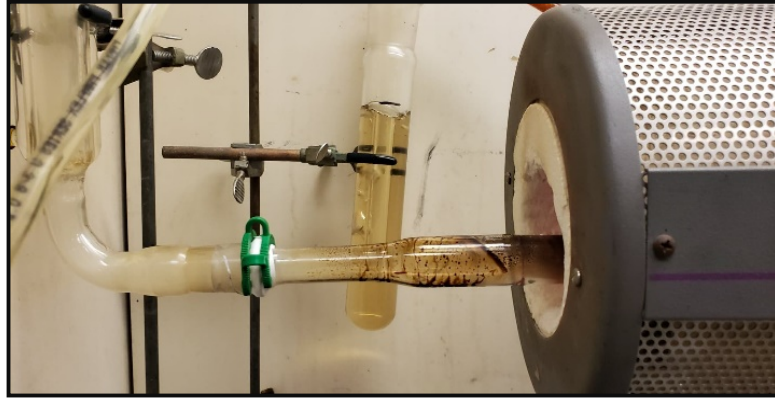
Abreviación	Concentración (% en peso)	Temperatura	Flujo de arrastre (l/min)	Tiempo (min)
-------------	------------------------------	-------------	------------------------------	-----------------

<b>S-005-750-06</b>	0.05	750	0.6	30
<b>S-005-750-12</b>	0.05	750	1.2	30
<b>S-005-750-24</b>	0.05	750	2.4	30
<b>S-005-800-06</b>	0.05	800	0.6	30
<b>S-005-800-12</b>	0.05	800	1.2	30
<b>S-005-800-24</b>	0.05	800	2.4	30
<b>S-005-800-30</b>	0.05	800	3.0	30
<b>S-005-800-36</b>	0.05	800	3.6	30
<b>S-005-850-06</b>	0.05	850	0.6	30
<b>S-005-850-12</b>	0.05	850	1.2	30
<b>S-005-850-24</b>	0.05	850	2.4	30
<b>S-005-850-30</b>	0.05	850	3.0	30
<b>S-005-850-36</b>	0.05	850	3.6	30

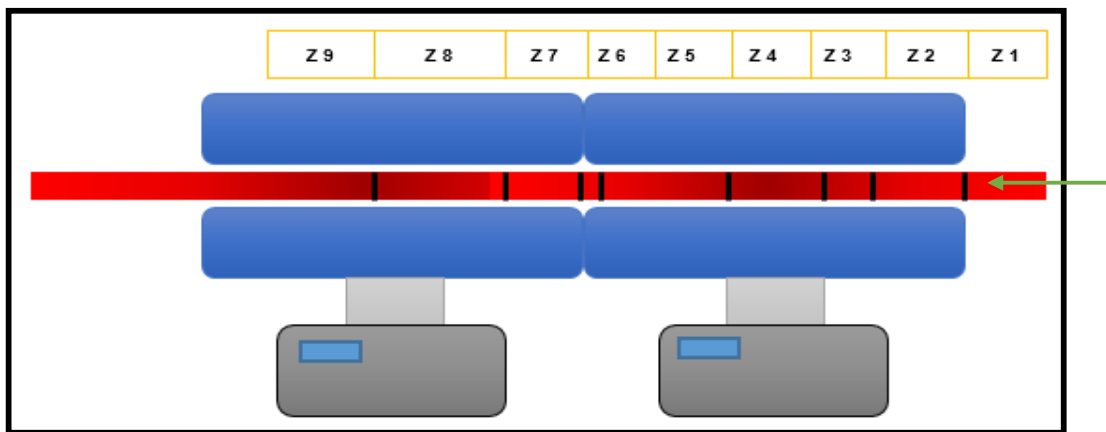
### 2.2.3 RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA DE NTC.

Al desmontar el sistema y retirar el tubo de cuarzo de los hornos, observamos que en algunas síntesis se encontraban gotas oscuras (negro/marrón) a la salida del horno 2 (figura 2.6), por lo cual fue necesario sonicar esta parte del tubo de cuarzo con acetona por 1 hora para evitar contaminación al momento de recolectar las muestras. El material sintetizado se encontró en una longitud de aproximadamente de 60 cm en el interior del tubo de cuarzo. Se marcaron las zonas del tubo de cuarzo para recolección de las muestras (figura 2.7) desde la entrada del horno 1 (H1) hasta la salida del horno 2 (H2), con la finalidad de conocer el comportamiento en cada zona del horno al momento de realizar las caracterizaciones correspondientes. La razón de la longitud decidida para cada zona recae en el estudio bibliográfico en diversos artículos donde se menciona que la posición de los NTC en el tubo de cuarzo puede tener diferentes

morfologías y propiedades fisicoquímicas [22,77]. Las zonas seleccionadas se muestran en la [tabla 2.2](#). Una vez marcadas las zonas, se raspó cada una de éstas con ayuda de una varilla de acero inoxidable para su análisis con las diferentes técnicas que cuenta el laboratorio del LINAN.



**FIGURA 2. 6** Coloración obtenida durante la síntesis de los NTCMP-N.



**FIGURA 2. 7** Separación del tubo de cuarzo por diferentes zonas para la obtención de muestras.

**TABLA 2. 2** Zonas seleccionadas para la recolección de la muestra.

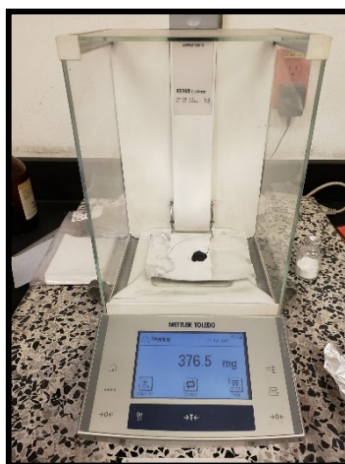
Zona	2	3	4	5	6	7	8	9
	HORNO 1 (39 CM)				HORNO 2 (41 CM)			
Distancia (cm)	9	14	24	37	39	47	58	80

En este proceso notamos que la cantidad de material difiere en cada zona, por tal motivo en algunas zonas se presentaron dificultades para recolectar las muestras, ya que había muy poco material. Esto se observó principalmente en las zonas

finales del tubo de cuarzo. En algunos casos se usó etanol para recuperar la muestra, la cual se secó posteriormente. Por otra parte, en la zona 3, zona 4 y zona 5 la obtención del material fue fácil. En estas zonas la cantidad de material fue de 5 mg- 40 mg aproximadamente. Además, se notó un cambio en la tonalidad en zonas diferentes. Este procedimiento se aplicó para todas las síntesis. Cabe resaltar que la mayor cantidad de material de NTC se recolectó en el horno 1 (H1).

Las muestras obtenidas en cada zona se pesaron con ayuda de una balanza analítica (Mettler Toledo XS105 Dual Range), como se muestra en la [figura 2.8](#). La diferencia de peso en las diferentes zonas del tubo de cuarzo fue notoria desde que se inició el raspado de las primeras muestras correspondiendo al cambio de coloración. En la [tabla 2.3](#) se exhiben las cantidades recolectadas en cada zona. La zona 1 es considerada desde la entrada del tubo de cuarzo hasta la entrada del horno 1, por lo cual es evidente no encontrar muestra en esta zona, asimismo en la zona 2 no se encontró muestra en ninguna de las síntesis, ya que, se encuentra en la entra del horno y la temperatura es menor con respecto a las zonas centrales. Por este motivo se eligió omitir estas dos zonas en los análisis y caracterizaciones posteriores. Por otra parte, en la zona 3 en algunas síntesis no se encontró muestra (S/M) y algunas muestras no fue posible pesar, ya que, la cantidad era mínima (N/P). La cantidad de muestra fue aumentando hasta la zona 5, en la cual se encontró la mayor cantidad de muestra en casi todas las síntesis realizadas. Después de esa zona la cantidad de muestra disminuyó, por lo tanto, la mayor cantidad de muestra fue obtenida en las zonas del H1. Asimismo, se puede observar un aumento en la cantidad de muestra con el aumento de temperatura, lo cual posiblemente indique que la temperatura de reacción es proporcional a la cantidad de material. El aumento de flujo de gas de arrastre aumentó la cantidad de NTC en casi todas las zonas. Sin embargo, al llegar a un flujo de gas a 3.6 L/min se notó una disminución en el peso. Por lo cual se puede deducir que flujo máximo para una mayor obtención de NTC está alrededor de 3.0 l/min. Bajo las condiciones de síntesis de bajo precursor catalítico la temperatura ideal puede estar alrededor de 850 °C. Sin embargo,

esta temperatura debe estar correlacionada con el flujo de gas de arrastre y la zona de crecimiento de NTC dentro del tubo de cuarzo. En nuestro caso, la mayor producción se obtuvo cuando la temperatura fue de 850 ° C con un flujo de 3.0 l/min en la zona 5. En general, se puede considerar que el proceso de síntesis puede ser complicado, principalmente en la recolección de las muestras. Es necesario implementar un procedimiento de recolección de muestra que nos permita obtener cualquier cantidad de NTC producidos. Las muestras de NTC para la caracterización relacionada con este trabajo fueron seleccionadas de acuerdo al mayor peso (señalas en amarillo en la tabla 2.3).



**FIGURA 2. 8** Balanza analítica modelo Mettler Toledo XS105 Dual Range empleada para las mediciones de peso en cada una de las síntesis.

De acuerdo con nuestras observaciones, consideramos lo siguiente:

- El flujo de gas de arrastre es un factor importante para obtención de NTCMP-N cuando se usa una concentración de 0.05%, esto fue evidente al obtener una mayor cantidad de material al aumentar el flujo.
- Se debe procurar que la posición de los hornos sea la adecuada, para así evitar que afecte en la temperatura dentro de los hornos y por lo tanto en la cantidad de muestra obtenida.
- Se considera que la temperatura no es uniforme a lo largo de los dos hornos, sin embargo, por estudios anteriores realizados en el laboratorio se sabe cuál es el perfil de la temperatura y se encontró que la máxima

temperatura se encuentra en el centro del horno. Esto, posiblemente aunado a la presión interna, produzca más muestra, pero hay que hacer más estudios al respecto.

- Es necesario procurar mantener un flujo constante a lo largo de la síntesis, ya que, de lo contrario la relación posición-cantidad de muestra puede verse afectado.

Una vez recolectadas las muestras, se almacenaron en viales de vidrio de 15 ml previamente etiquetados, los cuales serán analizados posteriormente por los diferentes métodos de caracterización disponibles en este instituto.

**Tabla 2. 3 Pesos obtenidos en todas las zonas con las diferentes condiciones de síntesis (NEM significa que no se encontró muestra)**

Abreviación	Horno 1 (mg)				Horno 2 (mg)		
	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Zona 9
S-005-750-06	NEM	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP
S-005-750-12	NEM	2.26	4.24	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP
S-005-750-24	NSPP	NSPP	15.83	NSPP	0.91	4.31	0.34
S-005-800-06	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP
S-005-800-12	0.88	9.10	3.02	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP
S-005-800-24	NSPP	13.95	29.26	2.19	4.79	7.09	1.39
S-005-800-30	0.83	17.75	38.36	3.86	12.68	2.73	2.48
S-005-800-36	0.38	7.01	17.80	2.42	8.68	9.82	5.78
S-005-850-06	1.6	1.6	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP
S-005-850-12	4.5	19.3	9.81	0.7	0.5	NSPP	NSPP
S-005-850-24	1.3	26.9	17.7	NSPP	NSPP	NSPP	NSPP

S-005-850-30	2.68	19.30	36.32	5.13	10.79	6.05	NSPP
S-005-850-36	1.78	15.81	31.38	2.73	9.50	7.14	6.84

## 2.2.4 LIMPIEZA DEL TUBO DE CUARZO.

Para la limpieza de los tubos de cuarzo se procede de la siguiente manera: después de recolectar la muestra el tubo de cuarzo se situó dentro de los dos hornos y se alinearon. Los hornos se programaron a una temperatura de 620 °C y se dejó a esa temperatura durante 15 y 20 minutos hasta que el tubo ya no mostraba material en su interior. Posteriormente, se prendió el ventilador hasta que los hornos llegaran a una temperatura entre 50 °C y 100 °C. Cuando el tubo se podía manejar sin problema, se limpió su superficie externa con etanol y se colocó un papel enrollado en la entrada del tubo de cuarzo, con ayuda de una varilla metálica se deslizó sobre el interior del tubo de cuarzo hasta verse transparente. El tubo de cuarzo se lavó con agua y jabón para eliminar los residuos que permanecieron y se agitó varias veces. En caso de tener mucho material es necesario lijar las paredes internas del tubo para retirar todo el exceso. Por último, se añadió acetona, etanol e isopropanol y se introdujo un papel *kimthec* en la entrada del tubo para evitar residuos de papel y con ayuda de la varilla de metal, se pasó varias veces. Una vez limpio, se cubrieron las entradas con parafilm para evitar contaminación del exterior.

## 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las técnicas de caracterización son empleadas principalmente para conocer las propiedades de los nanomateriales. En este trabajo, para el análisis morfológico, diámetro, estabilidad térmica, grado de grafitización y cristalinidad presentes en los NTCMP-N se usaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), análisis termo gravimétrico (TGA), espectroscopia Raman y difracción de rayos X (DRX),

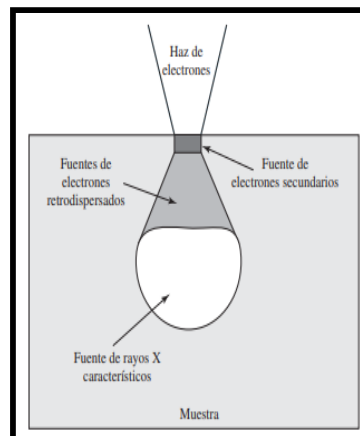
respectivamente. Adicionalmente se estudiaron sus propiedades electroquímicas mediante voltamperometría cíclica. A continuación, se presentará el fundamento teórico de cada técnica.

### **2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.**

El MEB es una técnica de caracterización que permite el análisis de morfología y composición química de diversos materiales. El instrumento es versátil y puede proporcionar información estructural significativa sobre las superficies de muchos especímenes [78]. El MEB está formado principalmente por dos componentes: una columna electrónica y un condensador electrónico. A través de la columna pasan los electrones que la atraviesan desde su punto de emisión hasta que alcanzan la muestra. Los detectores apropiados capturarán las señales dispersas resultantes de la interacción entre los electrones y la muestra. Los detectores son transductores de energía que transforman un tipo de señal en una señal eléctrica [79]. El condensador electrónico proporciona botones de control e interruptores que permiten ajustes del instrumento como la corriente del filamento, el voltaje de aceleración, el enfoque, la ampliación, el brillo y el contraste [80].

El MEB se utiliza para observar la superficie de una muestra. Además, para capturar e interpretar algunas señales emitidas durante la interacción del haz de electrones con la muestra [79]. Cuando los electrones se aceleran hasta niveles de alta energía y se enfocan en un material, pueden dispersarse o retrodispersarse elásticamente o inelásticamente, o producir muchas interacciones, fuente de diferentes señales como rayos X o electrones Auger (figura 2.9). La dispersión elástica resulta de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico de la imagen. La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y átomos de la muestra, que resulta en que el haz de electrones primario transfiera energía sustancial a dichos átomos. Cuando la energía del electrón emitido es inferior a  $\sim 50$  eV, se le conoce como un electrón secundario. Al tener poca energía (de  $\sim 3$  a 5 eV), solo pueden escapar de una región dentro de unos pocos nanómetros

de la superficie del material. Un electrón retro-dispersado es un electrón primario que se ha expulsado de un sólido mediante la dispersión a través de un ángulo superior a  $90^\circ$  como resultado de varias colisiones. En general, las imágenes de los electrones retro-dispersados muestran un contraste debido a las variaciones en la composición química de un espécimen, mientras que las imágenes de electrones secundarios reflejan principalmente su topografía superficial. [81, 82, 83].

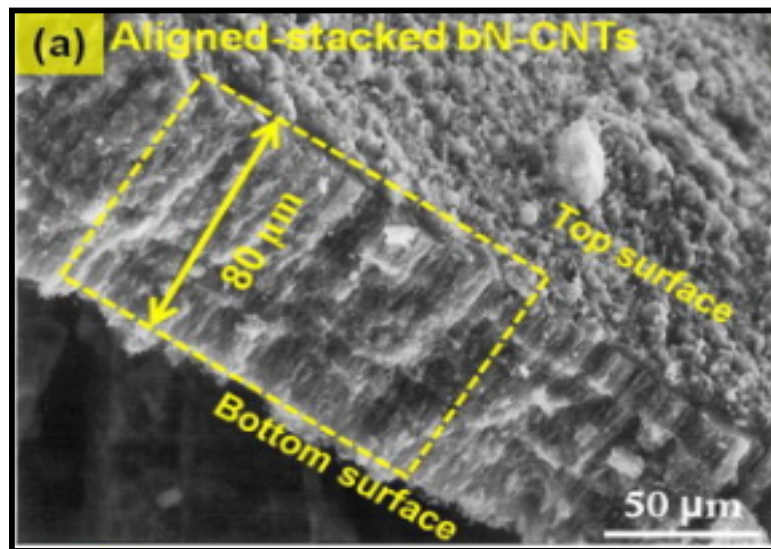


**FIGURA 2. 9** Señales generadas por la interacción de haz de electrones y espécimen en el microscopio electrónico de barrido y las regiones desde donde se pueden detectar las señales [84].

### 2.3.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA NTC.

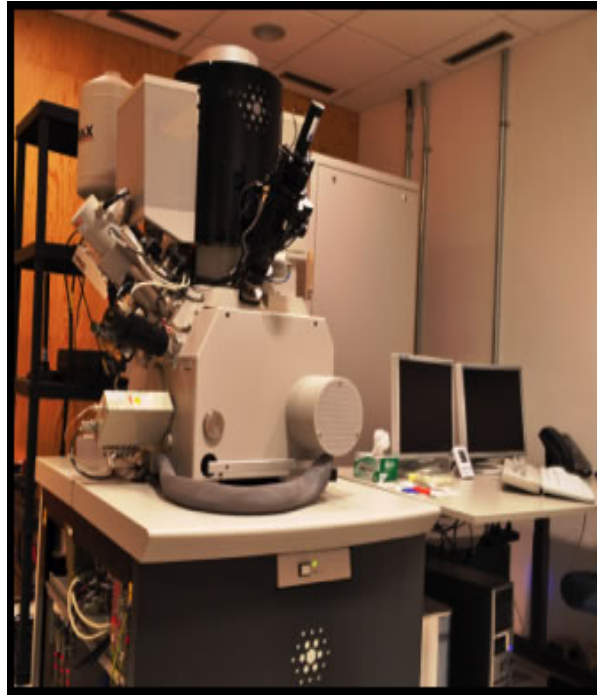
Mediante esta técnica de caracterización es posible capturar una imagen estructural de los NTC y de esta manera obtener la forma, la longitud, el diámetro y la morfología [66]. Se puede cuantificar el porcentaje de materiales que se consideren diferentes a los programados por unidad de área dentro de las imágenes de la muestra MEB y de esta manera es posible estimar un grado de pureza (ejemplos de materiales que se encuentran en muestras de NTC son: material tubular, partículas esféricas y objetos irregulares) [85]. Para establecer un estándar en la caracterización, lo más recomendable es realizar imágenes con la misma escala para todas las muestras. Lehman et al [85] menciona que, a 20 X y 500 X, se puede determinar si la muestra de polvo consiste de tubos, objetos tubulares enredados o aglomerados de partículas. A 2500X y 5000X, es

posible cuantificar la superficie total ocupada por objetos tubulares y objetos no tubulares, para determinar un grado de pureza dentro de las muestras de polvo. Los diámetros de los NTCMP-N se pueden estimar con aumentos >20,000X. La longitud de los nanotubos se puede estimar solo si se encuentran alineados (figura 2.10).



**FIGURA 2. 10** Micrografía de NTC alineados con nitrógeno ramificado crecidos durante la pared interna del tubo sin soporte mediante el método de DQV utilizando acetonitrilo, aceite de sésamo (10:1 en volumen) y ferroceno en un en una concentración (10 mg/ml) usando Ar como gas portador a 900 ° C [86].

Las muestras se caracterizaron utilizando un equipo de emisión de campo (figura 2.11) FEI-Helios NanoLab Dual Beam (600) que genera el haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W) sometido a una diferencia de potencial para extraer el haz de electrones por emisión de campo. Ofrece una resolución de 0.9 nm y opera en alto vacío.



**FIGURA 2. 11** Microscopio electrónico de barrido (FEI-Helios NanoLab Dual. Beam 600).

## **SELECCIÓN DE MUESTRAS**

Para el análisis morfológico de los NTCMP-N se seleccionaron 62 de las 126 muestras obtenidas (~49% de todas las muestras) de las cuales 10 serán explicadas posteriormente. La [tabla 2.4](#) presenta las muestras que se recolectaron y pesaron después de raspar el tubo de cuarzo. De este modo, observaremos los cambios de morfología en cada una de las zonas. Cabe destacar que la cantidad de muestra recolectada no determina el que existan cambios en la morfología, sin embargo, debido a la mínima cantidad de catalizador empleado en este estudio, es importante conocer que está sucediendo en cada zona.

## **PREPARACIÓN DE MUESTRAS.**

Un factor importante para la obtención de imágenes MEB con mejor calidad, es realizar una adecuada preparación de las muestras. Inicialmente, se limpiaron los pines con etanol para evitar contaminación de las muestras y del equipo. Con ayuda de unas pinzas se colocaron los pines en una caja etiquetada y en cada uno se colocó cinta de cobre o de carbono de doble cara con la finalidad de evitar

que algunas partículas sólidas se dispersen contaminando el equipo. La preparación de muestras se realizó de dos maneras (con y sin cinta de cobre). En la primera (con cinta de cobre), se colocó cinta de cobre sobre la cinta de carbono de doble cara. Las partículas que permanecieron en las paredes del tubo de cuarzo fueron utilizadas para realizar las pruebas de MEB, por lo cual, fue necesario dispersarlas con etanol mediante ultrasonido durante 2 minutos. Por último, se depositó una gota de muestra sobre la cinta de cobre y se guardó para su posterior análisis. Sin embargo, al ser muy poca muestra y estar dispersada en etanol tuvimos complicaciones para ponerlas en los pines y analizarlas en MEB. Por este motivo decidimos preparar las muestras posteriores situando una mínima cantidad de muestra en polvo de nuestros NTC obtenidos sobre la cinta de carbono de doble cara (sin cinta de cobre), después, se guardó para su posterior análisis.

### **2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).**

En MET, los electrones penetran en la muestra siempre y cuando sea delgada (máximo 100 nm) y luego se toman imágenes con las lentes apropiadas. Un MET está constituido por: (1) dos o tres lentes condensadores para enfocar el haz de electrones en la muestra, (2) una lente objetiva para formar la difracción en el plano focal posterior y la imagen de la muestra en el plano de imagen (3) algunas lentes intermedias para ampliar la imagen o el patrón de difracción en la pantalla que producen una imagen ampliada de la muestra en una pantalla fluorescente. Con esto es posible una visualización inmediata o para grabación por un sistema de cámara electrónica. La forma en que se operan las lentes de imagen determina el aumento de la imagen MET. Su diseño y funcionamiento determinan el diámetro del haz de electrones (a menudo llamado iluminación) en el espécimen y el nivel de intensidad en la imagen MET final [83, 86]. La señal en MET se obtiene a partir de electrones tanto desviados como no desviados que penetran en el espesor de la muestra [82]. La resolución puntual de los TEM modernos se encuentra en el rango de 0.1 nm. Además, de la buena resolución espacial, la fuerte interacción de los electrones con la materia permite que el

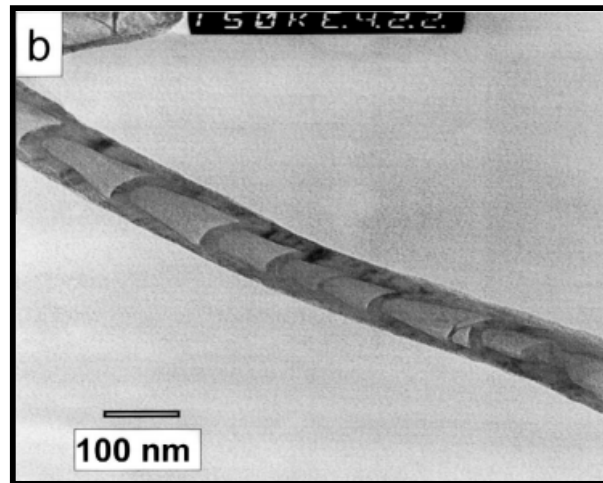
volumen de interacción sea extremadamente pequeño [84]. El haz de electrones altamente energético utilizado en TEM interactúa con la materia de la muestra para producir radiación y partículas características; estas señales a menudo se miden para proporcionar la caracterización química de materiales utilizando EDS, EELS [83]. Mediante EELS un haz de electrones de baja energía (1 a 10 eV) se enfoca en la superficie de una muestra y los electrones dispersados se analizan de acuerdo con la energía del haz y el ángulo de este haz. Algunos de los electrones dispersados sufren pérdidas de energía debido a la excitación vibracional de las moléculas de la superficie [87].

Con el MET a diferencia del MEB, se obtienen imágenes donde es posible ver el interior de los NTC a escala atómica. Además, es posible analizar las muestras de dos formas: (1) modo de difracción y (2) modo de imagen. En la primera se obtiene un patrón de difracción de electrones que se origina en el área de muestra iluminada por el haz de electrones siempre y cuando la muestra se encuentre en un eje de zona. Este patrón es equivalente a un patrón de DRX. Para una muestra cristalina se obtendrá un patrón de puntos en la pantalla y para una muestra policristalina se observará un patrón de polvo o un anillo [84]. El material vítreo o amorfo producirá una serie de halos difusos [83].

### **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN EN NTC.**

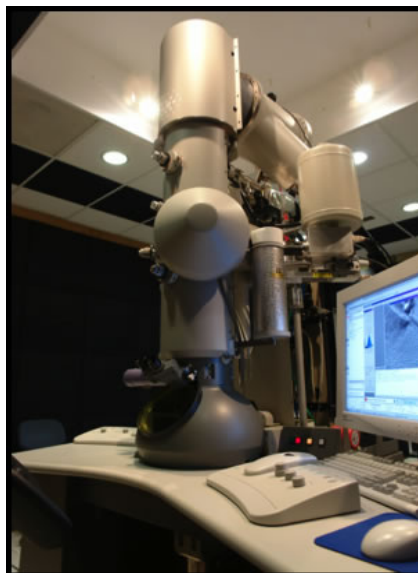
El MET se utiliza principalmente para conocer la morfología interna de los nanotubos de manera complementaria a MEB (figura 2.12). Para casos específicos se puede utilizar MET de alta resolución (MET-AR) para determinar la forma en que se organizan las estructuras tubulares y determinar la distribución de diámetros externos e internos [85]. El diámetro de los NTC se puede determinar midiendo directamente la distancia entre dos líneas oscuras asociadas con los NTC en una imagen MET [88]. El grado de cristalinidad se puede establecer calculando la transformada de Fourier (TF) de un segmento de un NTC bajo MET-AR. Si la TF consiste en puntos afilados (picos estrechos), el

material es cristalino. Sin embargo, si la TF consiste en manchas borrosas (picos anchos), el material no es cristalino [85].



**FIGURA 2. 12** Imagen MET de alta resolución de un NTC con estructura de bambú [89].

El equipo utilizado para este estudio fue un microscopio electrónico de transmisión TEM TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI (figura 2.13). Con una resolución de 1.8 Å punto a punto en MET-AR. La resolución del análisis de EDS es de 20 nm en campo claro.



**FIGURA 2. 13** TEM TECNAI F30 (300 kV) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

## SELECCIÓN DE MUESTRAS.

Para este trabajo de tesis se seleccionaron 8 de las 126 muestras fabricadas. Éstas corresponden a las síntesis 11, 12, 13, 14 y 21. Se enfocó el trabajo en las zonas 4, 5 y 7, para la síntesis 11 y 12. En estas síntesis el material fabricado fue suficiente para todas las caracterizaciones. Además, son las muestras más significativas con respecto a la relación entre la posición y el peso obtenido de muestra. Para la síntesis 13 y 14, solo se analizó la zona 5, al ser la zona más relevante.

## PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

El proceso de preparación de muestras depende del tipo de material a analizar. En nuestro caso al ser una muestra en polvo fino, es necesario diluir una pequeña cantidad de muestra en un disolvente orgánico que no la afecte, en este caso utilizamos etanol. Después, la solución se sónica en un baño de ultrasonido por 30 minutos para obtener una máxima dispersión. Posteriormente, se colocó una pequeña gota de esta solución en una rejilla de oro colocada previamente en una toalla limpiadora de baja pelusa. La rejilla se coloca en otro lugar y se deposita otra pequeña gota. Este procedimiento se repite de nuevo y con esto se asegura que tenemos material en la rejilla. Las rejillas son colocadas en los porta muestras del MET para su estudio.

### 2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Los rayos X son radiación electromagnética invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos y de impresionar películas fotográficas. La longitud de onda está entre  $10^{-8}$ - $10^{-12}$  m, correspondiendo a frecuencias en el rango  $10^{16}$ - $10^{20}$  Hz (figura 2.14) que puede comportarse como perturbación oscilatoria o armónica que se propaga en el espacio y en el tiempo de una manera periódica y, por otro, esta posee naturaleza corpuscular, es decir, que está cuantizada. Además, los rayos X se propagan en línea recta [87]

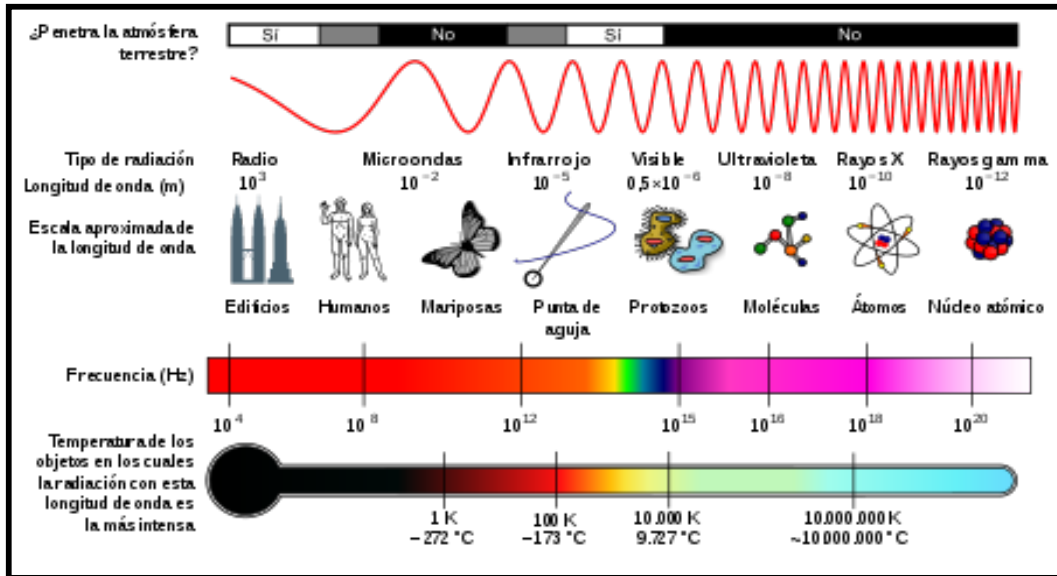


FIGURA 2. 14 Representación del espectro electromagnético.

Al colisionar una partícula con suficiente energía con un átomo su energía es absorbida por este, expulsando los electrones de las capas internas hasta provocar la expulsión del electrón del átomo generando una vacante en la estructura electrónica del átomo. El átomo al encontrarse en un estado de mayor energía se vuelve inestable y por tanto tiende a volver a su estado de mínima energía. Para ello un electrón externo de la estructura electrónica del átomo ocupa la vacante y el átomo emite un fotón de rayos X característico del átomo del que procede generando lo que se conoce como radiación característica que es específica para cada átomo. La intensidad con la que aparecen dichos picos depende del voltaje aplicado entre cátodo y ánodo, de la composición del ánodo de la fuente de rayos X y de la eficiencia del detector utilizado [87].

La dispersión de rayos X por átomos que están en posiciones ordenadas se llama difracción [87]. Cuando un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$ , incide sobre dos planos, es difractado en un Angulo  $\theta$ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector, si estas llegan en fase. El pico que aparece cuando se representa la intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo 0, cumple la condición de Bragg:

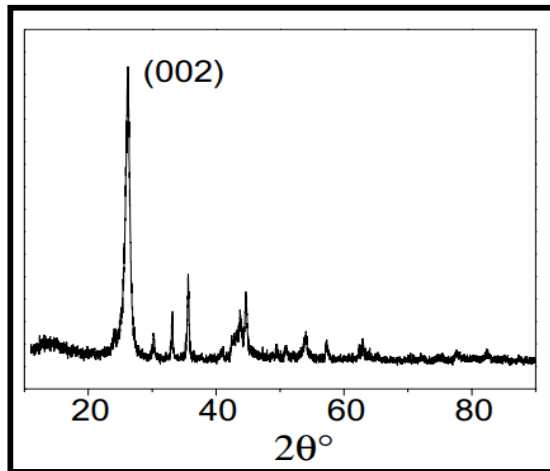
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

En la ecuación anterior,  $d$  es la distancia entre dos planos consecutivos y  $n$  es un número entero que llamaremos orden de la reflexión [83].

DRX puede revelar fases cristalinas y propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia, composición de fase, orientación preferida y estructura del defecto) de estas fases, así como, impurezas presentes en los materiales [83,90]. Además, ofrece una precisión en la medición de espaciamentos atómicos. Las intensidades medidas con XRD pueden proporcionar información cuantitativa y precisa sobre los arreglos atómicos en las interferencias (por ejemplo, en multicapas) [83]. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son la posición, intensidad y perfil de los picos. Las direcciones en las que un haz de longitud de onda  $X$  es difractado dependen del sistema cristalino al que pertenece el cristal y de sus parámetros de red. Es decir, las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y el tamaño de la celda unidad. Lo que hace del patrón de difracción una huella dactilar de la estructura cristalina. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de cristal y tensiones [87]

### **DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN NTC.**

Las intensidades de los picos de difracción de la NTC dependen de su orientación morfológica. Cuando el haz de rayos  $X$  choca contra una pared de NTC, produce (002) (figura 2.15) [91]. Este pico se genera posiblemente por los reflejos de las redes atómicas de carbono hexagonales y las capas de apilamiento de nanotubos paralelas [92]. La posición del pico prevaeciente da lugar a la información sobre el espaciado entre las capas de nanotubos [91]. El pico tiene una forma simétrica, pero podrían producirse ligeros cambios asimétricos debido al aumento del diámetro del NTC produciendo una menor distancia entre las capas gráficas [93].



**FIGURA 2. 15** DRX de NTC obtenido de una mezcla de xileno con ferroceno.

Algunas razones que podrían afectar la intensidad y el ancho de los picos son el número de capas, las distancias entre las capas y las orientaciones de los NTC [94-96]. Cuando se utiliza Fe como catalizador metálico se ha observada lo presencia de picos relacionados al carburo de hierro.

Mediante esta técnica también es posible determinar el tamaño del cristal. Para calcular el tamaño del cristalito se utiliza la ecuación de Scherrer, ya que, cuando los cristalitos que forman una muestra de polvo son lo suficientemente pequeños, los máximos del patrón de difracción se amplían en una cantidad inversamente proporcional al tamaño del cristalito, y la medición del ensanchamiento adicional proporciona un medio para estimar el tamaño a través de la fórmula [97]:

$$\varepsilon = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (2)$$

Donde  $\varepsilon$  es el tamaño aparente del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $b$  es el ensanchamiento adicional (en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $K$  es un número adimensional del orden de unidad,  $K$  conocido como la constante de Scherrer (0.9).

Para esta caracterización se utilizó un difractor de polvos Bruker AXS D8

Advance (Figura 2.16) con un intervalo de  $10^{\circ}$ -  $90^{\circ}$  a una velocidad de 4.0 con un paso de  $0.01^{\circ}$  por segundo. El filamento de este equipo es de Cobre (Cu) el cual emite radiación  $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $k\beta = 1.54439 \text{ \AA}$  y  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ .



**FIGURA 2. 16** Equipo utilizado para el análisis DRX SmartLab RIGAKU.

### **SELECCIÓN DE MUESTRAS.**

Debido a que el difractómetro está diseñado para el análisis de polvo, solo se seleccionaron las muestras que se recolectaron en polvo después del raspado del tubo, las cuales corresponden a 42 de las 147 muestras obtenidas (~29 % del total), que corresponden principalmente a la zona 3, 4, y 5. Cabe mencionar que al ser una técnica no destructiva el material podrá ser recuperado al final del análisis.

### **PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

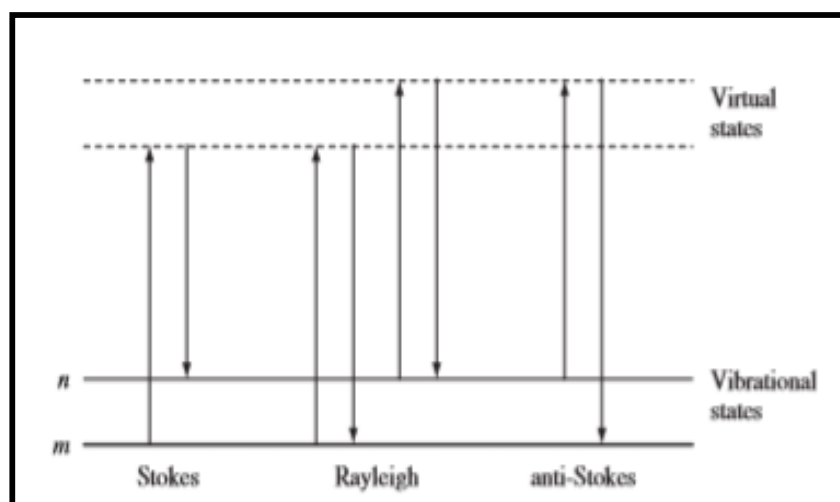
Como se mencionó anteriormente, las muestras para este análisis deben presentarse en polvo y con una cantidad suficiente para cubrir de forma homogénea el volumen del portamuestras destinado al análisis. Inicialmente, se colocó cuidadosamente la muestra en el portamuestra, distribuyendo uniformemente la muestra con ayuda de una espátula, es necesario colocar la

muestra al centro y tratar de formar una película delgada. En caso de que el volumen de la muestra no sea suficiente, existe la posibilidad de utilizar el portamuestra especial denominado “de ruido cero”, el cual cuenta con una oblea metálica de silicio monocristalino, que permite colocar volúmenes de polvo pequeño. El portamuestra se colocó sobre el sujetador circular que se encuentra dentro del difractor, a una distancia de  $\sim 1$  mm.

### 2.3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopia Raman es principalmente una herramienta de caracterización estructural. Se utiliza ampliamente para proporcionar información sobre estructuras químicas y formas físicas, para identificar sustancias de los patrones espectrales característicos ("huella digital") y para determinar cuantitativa o semi cuantitativamente la cantidad de una sustancia en una muestra. Cuando la radiación atraviesa un medio transparente, las especies presentes dispersan una fracción del haz en todas direcciones. La difusión Raman es resultado del mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se asocian con la absorción infrarroja. De este modo los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja [98]. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre  $90^\circ$ , con ayuda de un espectrómetro apropiado. En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración llamado “estado virtual.”. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas, pero no todas, están presentes en el nivel vibratorio de energía más baja. Dado que los estados virtuales no son estados reales de la molécula, sino que se crean cuando el láser interactúa con los electrones y causa polarización, la energía de estos estados está determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada. Después de la interacción la molécula puede relajarse de dos maneras: (1) volviendo al estado energético inicial o (2) regresar a un estado energético diferente (figura 2.17). En la primera, se libera una energía igual a la absorbida. Lo cual constituye a la dispersión elástica

o de Rayleigh y proporciona una línea central fuerte en el espectro de dispersión. Sin embargo, una pequeña porción de la energía almacenada se transfiere a la muestra en sí, lo que estimula los modos de vibración. El proceso de Rayleigh será el más intenso, ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esta manera. No implica ningún cambio de energía y, en consecuencia, la luz vuelve al mismo estado de energía. Por otra parte, al no regresar al estado inicial, habrá un intercambio de energía, denominada dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Cuando la energía que se libera es menor que la que se absorbe, la longitud de onda aumenta y disminuye la frecuencia de la radiación esta dispersión recibe el nombre de Stokes. Si la molécula libera más energía que la que se absorbe, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes. Las intensidades anti-Stokes son fuertemente dependientes de la temperatura, mientras que las intensidades de Stokes son solo débilmente dependientes de la temperatura. Por esta razón, la dispersión anti-Stokes rara vez se mide. Los instrumentos para la espectroscopía Raman moderna constan de una fuente láser, un sistema para iluminar la muestra que recolecte la luz dispersada, una rejilla de difracción para dividir la luz dispersada en longitudes de onda y un fotodetector para medir la luz dispersada conectado a una computadora para la obtención, registro y manipulación de los espectros Raman [83,87,99,100].



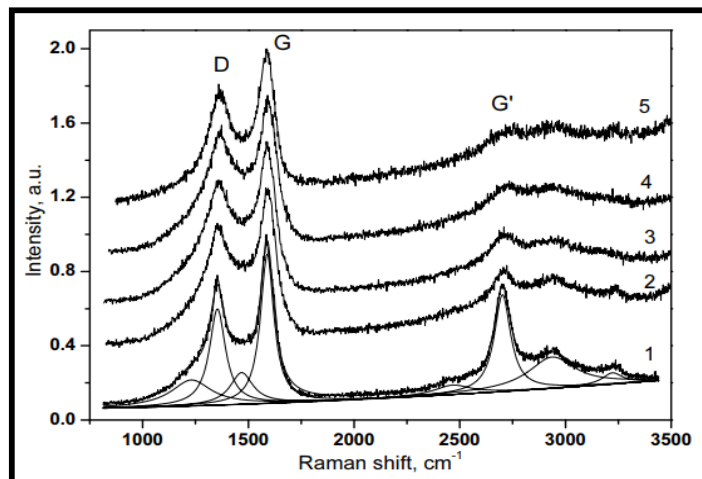
**FIGURA 2. 17** Esquema para la visualización cualitativa de las dispersiones: Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes).

## ESPECTROS RAMAN EN NTC.

La espectroscopia Raman ha demostrado ser una herramienta excelente para investigar la naturaleza grafitica de los NTC. La espectroscopia Raman brinda información acerca de la pureza, defectos, alineación del tubo y propiedades vibratorias y electrónicas de los NTCPS [85,99]. La espectroscopia Raman proporciona una sonda sensible para estudiar estructuras de carbono donde los electrones o fonones son importantes. Inclusive es posible observar cambios debido al dopaje [100]. Existen dos bandas características en los NTC. La primera denominada "banda G" (figura 2.18) se le atribuye principalmente a los modos de vibración de carbono en el plano en la red de grafito localizada entre  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  [101], así como, un pico único presente  $1582\text{ cm}^{-1}$  [85] corresponde a las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono. Este pico es una buena medida de la grafitización de la muestra, esta banda G se compone de dos características (G + y G-). La banda G + corresponde a desplazamientos atómicos a lo largo del eje del nanotubo, es independiente del diámetro, en oposición a la banda G, que corresponde a los desplazamientos atómicos circunferenciales. La banda G- tiene una forma de línea diferente para los sistemas semiconductores y metálicos [85]. Otra banda característica de los NTC es la "banda D" se genera a través de la presencia de defectos e impurezas, incluidos los heteroátomos de sustitución, los límites de grano y las vacantes, así como los efectos de tamaño finito, disminuyen la simetría de la red de grafito infinito y dan como resultado la activación de la intensidad de la banda D en el espectro Raman y se atribuye a un modo de simetría A, el cual solo se activa por una pérdida de simetría de traslación ( $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ ). Las formas de las líneas y los anchos de estos modos varían significativamente, dependiendo de qué tan cerca esté el láser del nanotubo y si el nanotubo es semiconductor o metálico [85,101]. El espectro típico de un NTCPS tiene un pico de baja frecuencia ( $<200\text{ cm}^{-1}$ ), asignado al modo de respiración radial de simetría  $A_{1g}$  (RBM). Este pico está ausente en el grafito y es la firma principal de un NTCPS. La frecuencia de este modo depende solo del diámetro del tubo. Otra banda característica se encuentra alrededor de  $2600\text{ cm}^{-1}$ , es un armónico de segundo orden del modo D. Está etiquetado como G' o, a veces, D\* o 2D. La banda G' es indicativa de un

orden de largo alcance en una muestra y surge de un proceso de dispersión de segundo orden de dos fonones que resulta en la creación de un fonón inelástico [85]. A menudo, este modo G se puede usar para distinguir entre NTCMP y NTCPS: mientras que la banda G se divide claramente en dos bandas en NTCPS, la banda G generalmente está formada por una característica asimétrica amplia en NTCMP [85].

Para NTC dopados con nitrógeno la relación de intensidad ID/IG puede estimar la concentración de defectos generados por la inclusión de N en los NTC, demostrando que a medida que la relación ID/IG disminuye, los NTC tendrán una estructura más ordenada [102].



**FIGURA 2. 18** Espectros Raman normalizados de NTC de paredes múltiples sintetizados con 0% (1), 25% (2), 50% (3), 75% (4) y 100% (5) de fracción de acetonitrilo en tolueno [102].

La espectroscopía Raman se considera una técnica de análisis no destructiva debido a que se realiza directamente sobre el material sin necesidad de ningún tratamiento previo además de que el uso de luz normalmente no causa daños en la muestra a menos que ésta sea fotosensible o se irradie con demasiada intensidad por periodos prolongados de tiempo. Las muestras sintetizadas se analizaron con un espectrómetro micro Raman de Renishaw. Con un láser de excitación de 633 nm de longitud de onda (figura 2.19).



**FIGURA 2. 19** Equipo utilizado para el análisis de espectroscopia Raman espectrómetro micro Raman de Renishaw.

### **SELECCIÓN DE MUESTRAS.**

Al igual que en DRX, en espectroscopia Raman es necesario analizar la muestra en polvo, una ventaja de esta técnica, es que ocupa una mínima cantidad de material para su análisis, por lo tanto, para poder comparar los resultados, analizamos las mismas muestras analizadas anteriormente por DRX.

### **PREPARACIÓN DE MUESTRAS.**

Inicialmente, se colocó un cuadro pequeño de cinta de doble cara sobre un porta objetos de vidrio, que permitió fijar el material para evitar que se mueva de la porta objetos. Una vez colocada la cinta se depositó una mínima cantidad de muestra sobre la cinta doble cara. Debido a que la cantidad de material que se requiere para medir los espectros Raman es muy pequeña, se pueden montar varias muestras en un mismo porta objetos.

## **2.3.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).**

Los métodos térmicos han sido estudiados para conocer la estabilidad térmica de ciertos materiales y determinar su temperatura de oxidación o descomposición de estos. El análisis termo gravimétrico (TGA) estudia el análisis térmico cuantitativo de una muestra cuando esta es sometida a un

calentamiento. Mediante esta técnica se puede determinar la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura, pero no es posible conocer exactamente las especies que lo causan.

La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura denominado termograma, nos brinda información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo [87]. El programa puede involucrar calentamiento o enfriamiento a una tasa fija de cambio de temperatura, o mantener la temperatura constante, o cualquier secuencia de estos [103].

La temperatura inicial se define como la temperatura a la cual se comienza a registrar la pérdida de peso y el material empieza a descomponerse, mientras que la temperatura final viene definida como el punto en el que alcanza la máxima pérdida de peso y refiere a la temperatura de oxidación. Cuando la velocidad de calentamiento es lineal y el proceso endotérmico siempre es  $> 0$ , esto quiere decir que el material mantiene sus propiedades sin cambio durante un proceso de calentamiento. Los factores que pueden afectar la información del análisis son; la velocidad de calentamiento de la muestra, la atmosfera en la que se realiza el análisis, la sensibilidad del equipo, la geometría del horno y del porta muestras [85,87].

### **ANÁLISIS DIFERENCIAL TERMO GRAVIMÉTRICO (ATD).**

En esta técnica se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. La diferencia de temperatura entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia se controla y se grafica contra la temperatura de la muestra para dar una termo grama diferencial [98]. La curva ATD es generalmente una gráfica de la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) como la ordenada contra la temperatura  $T$  (u ocasionalmente, el tiempo) como la abscisa. Un evento endotérmico da un

'pico' hacia abajo y el máximo pico coincide con el punto de inflexión de la curva TG [104].

### **ANÁLISIS TERMO GRAVIMÉTRICO EN NTC.**

La estabilidad térmica y la pureza de muchos carbonos han sido evaluadas mediante TGA en aire [66]. Los parámetros importantes medidos en la curva de pérdida de peso son la temperatura de inicio, la temperatura de oxidación y la masa residual. La temperatura de oxidación se define a menudo como la estabilidad térmica del material. La masa residual obtenida después del calentamiento se suele atribuir al catalizador metálico utilizado para fabricar los nanotubos.

La estabilidad térmica se suele atribuir a la unión aromáticas dentro de la estructura de NTCMP, pero puede verse influida por el número de paredes, la presencia y composición del catalizador, los defectos dentro de los NTC y la presencia de otros materiales dentro de la muestra como carbono amorfo. Las temperaturas de oxidación para los NTCMP varían de un material a otro, pero típicamente están en el rango de 400–650 ° C. Los contaminantes de carbono amorfo y los NTCPS tienen temperaturas de oxidación más bajas (200–300 ° C y 350–500 ° C, respectivamente) [85].

El análisis termogravimétrico se realizó con un STA 6000 Perkin-Elmer (figura 2.20) en las siguientes condiciones: Las muestras se calentaron en un analizador térmico simultáneo en un rango de temperatura de 100–700 ° C con una velocidad de calentamiento de 20° C / min bajo flujo dinámico de oxígeno ( 20 ml / min).



**FIGURA 2.20** Equipo utilizado para el análisis termogravimétrico en un STA 4000 Perkin-Elmer.

### **SELECCIÓN DE MUESTRAS.**

El análisis termo gravimétrico, en comparación con las técnicas de DRX, Raman, MEB y TEM requiere de una mayor cantidad de muestra. Al ser una técnica de caracterización destructiva, no es posible recolectar el material después del análisis, por lo tanto, solo analizamos las muestras con un peso mayor a 10 mg. En total se analizaron 19 muestras (~15 % del total).

### **PREPARACIÓN DE MUESTRAS.**

Para ese análisis no se requiere de una preparación previa, solo es necesario tener la muestra en polvo. El primer paso fue pesar cada espécimen en una balanza analítica (Modelo Mettler Toledo XS105 Dual Range). En este análisis se utilizaron ~1.6 mg por muestra. Posteriormente cada muestra se depositó en un crisol, el cual se situó en el equipo, para su análisis.

## **2.3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.**

La electroquímica es aquella parte de la ciencia que estudia la transferencia de carga en la interfase entre un electrodo, que está formado por un material conductor o semiconductor de electrones, y una disolución electrolítica, en la cual la carga eléctrica se transporta a través de iones [87].

La voltamperometría cíclica mide la intensidad de corriente frente al potencial que se aplica al electrodo, el cual varía linealmente con el tiempo (barrido de potencial) entre dos valores límite [66]. La voltametría cíclica requiere un generador de forma de onda para producir la señal de excitación, un potencióstato para aplicar esta señal a una celda electroquímica, un convertidor de corriente a voltaje para medir la corriente resultante y un registrador XY o un osciloscopio para mostrar el voltamperograma. El potencióstato aplica el potencial deseado entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia. El electrodo de trabajo es el electrodo en el que tiene lugar la electrólisis de interés. La corriente necesaria para sostener la electrólisis en el electrodo de trabajo es proporcionada por el electrodo auxiliar. Esta disposición evita que grandes corrientes pasen a través del electrodo de referencia que podría cambiar su potencial [104]. Por lo general el electrodo de referencia es de Ag/AgCl y el electrodo auxiliar de es un alambre de platino.

Las elecciones de los parámetros son muy importantes para la preparación del experimento. Los potenciales de inicio y de retorno determinan la fuerza impulsora para la transferencia de electrones y el estado de oxidación de las especies químicas involucradas. La elección adecuada de dichos potenciales determinar si las especies se forman o se consumen. La velocidad de barrido ( $v$ ) determina la escala de tiempo del experimento. Normalmente, está entre  $1 \text{ mV s}^{-1}$  a  $1 \text{ V s}^{-1}$ . Los métodos de voltamperometria producen curvas de corriente-voltaje, que resultan características del mecanismo de reacción y de las condiciones cinéticas [87].

El voltamperograma es una visualización de la corriente (eje vertical) versus potencial (eje horizontal). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal también se puede considerar como un eje de tiempo. Los parámetros importantes de un voltamograma cíclico son las magnitudes de la corriente pico anódico ( $i_{pa}$ ) y la corriente pico catódica ( $i_{pc}$ ), y el potencial pico anódico ( $E_{pa}$ ) y el potencial pico catódico ( $E_{pc}$ ). Una pareja redox en la que ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo

se denomina una pareja electroquímicamente reversible. El potencial de reducción formal ( $E^0$ ) para una pareja reversible se centra entre  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (3)$$

La transferencia lenta de electrones en la superficie del electrodo, "irreversibilidad", hace que la separación del pico aumente. La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos de electrodos. Los valores de;  $i_{pa}$  y  $i_{pc}$  deberían ser idénticos para una simple pareja reversible (rápida). Es decir

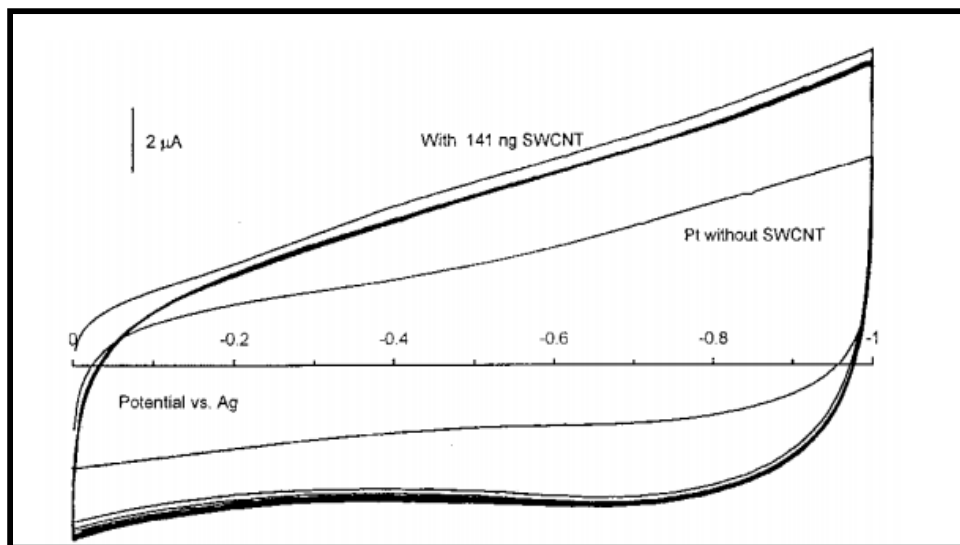
$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (4)$$

La forma del voltamperograma cíclico cambia significativamente, el sistema deja de ser reversible electroquímicamente. En este caso, los picos se ensanchan y la separación de picos aumenta debido al lento intercambio de electrones de las especies redox con el electrodo de trabajo. Además, como la escala de tiempo para cada ciclo disminuye con  $v$ , la separación de picos aumenta con  $v$ . En el caso límite en que la velocidad de transferencia de electrones es muy baja desaparece el pico inverso, lo que se conoce como sistema irreversible.

Sin embargo, la relación de las corrientes máximas puede verse significativamente influenciada por reacciones químicas acopladas al proceso del electrodo, estas reacciones involucran una etapa de transferencia de electrones que conduce a una especie que reacciona rápidamente con los componentes del medio [87].

Un estudio electroquímico realizado por Lui, C en 1999 [47] de películas delgadas con NTC de pared simple en benceno, acetonitrilo (MeCN) mostraron solo un voltamperograma sin características, como el que se muestra en la [figura 2.21](#). Este voltamperograma podría ser un promedio de muchos picos

estrechamente espaciados que representan la transferencia de electrones a cada NTC. Mostrando que la capacitancia electroquímica del electrodo de Pt ha aumentado sustancialmente con la adición de la capa de NTC de pared simple. La capacitancia que obtuvieron a partir de las curvas CV, con  $C = i / v$ , donde  $i$  es la corriente y  $v$  la velocidad de barrido ( $V / s$ ). A un potencial de  $-0.5 V$  fue de aproximadamente  $283 F/g$ . Esta alta capacitancia es consistente con la gran área de superficie de los nanotubos de pared simple y es equivalente a cargando alrededor del 2% de los átomos de C en los nanotubos. La alta capacitancia por unidad de peso, al menos para películas delgadas, sugirió una posible aplicación a los supercondensadores. El material se mantuvo estable durante el ciclo y no se observaron diferencias significativas después de los ciclos continuos durante 30 min a  $50 mV / s$  [104].



**FIGURA 2. 21** Voltamperogramas cíclicos de un electrodo de Pt con y sin una película NTCPS moldeada a partir de acetona en MeCN que contiene 0.1 M TBAPF6. Velocidad de barrido,  $50 mV / s$  [3].

Para el cálculo de la capacitancia específica de los supercondensadores basada en la prueba CV se calculó utilizando la fórmula:

$$C \left( \frac{F}{g} \right) = \frac{I}{vm(V_1 - V_2)} \int_{V_1}^{V_2} i dV \quad (4)$$

donde  $i$  (A),  $m$  (g),  $v$  ( $V s^{-1}$ ),  $V_1$  y  $V_2$  fueron el instante corriente, la masa del electrodo, la tasa de exploración potencial y el potencial alto y bajo de la prueba CV, respectivamente [105].

En este trabajo se utilizó un electrodo de glassy carbon (GC) de 3 mm en acabado como electrodo donde se depositó la muestra de NTC. El análisis se llevó a cabo en una celda de 3 electrodos, donde se usó un electrodo de referencia Ag/ AgCl y como contra-electrodo un alambre de platino, y una solución de  $H_2SO_4$  con una concentración de 0.5 M.

### **SELECCIÓN DE MUESTRAS.**

Debido al tiempo y condiciones del equipo, analizamos las mismas muestras que se analizaron por MET, las cuales fueron las que contenían mayor cantidad de material. Cada muestra se examinó por voltamperometria e impedancia electroquímica.

### **PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.**

Se realizó una tinta, a partir de una solución con 1 mg de NTC en 800  $\mu l$  de isopropanol, colocados en viales de plástico previamente etiquetados. Las soluciones se sonicaron por 30 minutos para tener una mejor homogeneidad.

# **CAPITULO 3**

## **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

---

---

BRENDA IRAIS OREA CALDERON

### 3.1 INTRODUCCIÓN

Se produjeron 142 muestras de NTCMP-N en total, de las cuales se seleccionaron 10 (5.6 %). El criterio para esta selección fue considerando la cantidad de muestra y la comparación entre ellas de acuerdo a los parámetros utilizados, tales como temperatura y flujo de arrastre. En particular las muestras seleccionadas son las siguientes: **S-005-800-24-Z5**, **S-005-800-30-Z4**, **S-005-800-30-Z5**, **S-005-800-30-Z7**, **S-005-850-36-Z5**, **S-005-850-24-Z5**, **S-005-850-30-Z4**, **S-005-850-30-Z5**, **S-005-850-30-Z7** y **S-005-850-36-Z5** donde **S** significa muestra (*sample* en inglés); **005** hace referencia al concentración de catalizador que en todos estos casos fue de 0.05% en peso; **800** o **850** hace mención a la temperatura de síntesis utilizada; **24**, **30** y **36** corresponden al flujo del gas de arrastre, por último el **Z4**, **Z5** y **Z7** se refiere a la zona donde se recolectaron cada una de las muestras. El **Z6** no fue tomada en cuenta porque corresponde a la zona intermedia de los hornos. Como puede verse tenemos muestras obtenidas de las síntesis donde se usó el 0.05% en peso de ferroceno, a 800 °C y 850 °C en las zonas 4, 5 y 7, por lo que podemos presentar una comparación completa de su caracterización. Las técnicas utilizadas para el análisis fueron microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, termogravimetría (TGA) y voltamperometría cíclica. A continuación, se presentarán los resultados primeramente por zona, después por temperatura y finalmente por flujo.

### 3.2 ESTUDIO COMPLETO DE LOS NTCM-N POR ZONA.

En este análisis se determinará las características de los NTCMP-N de acuerdo a su calidad, diámetro, morfología, contenido de catalizador dependiente de la zona de reacción. En todas las síntesis se usaron dos hornos tubulares como se mencionó anteriormente. Dado que la morfología depende de la zona de donde son recolectados [22], en esta parte se estudian sus características de acuerdo a la zona que definimos [106].

### 3.2.1 MUESTRA S-005-800-30-Z4.

En la [figura 3.1](#) se exhiben todas las caracterizaciones realizadas a los NTCMP-N obtenidos en esta zona 4 con un flujo de 3.0 l/min a 800 °C. Esta zona corresponde del centímetro 14 al 24 del horno 1. Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se observó la morfología y el diámetro de los NTCMP-N. La [figura 3.1 a](#) muestra la morfología de estos NTC la cual consiste principalmente en nano estructuras tubulares desordenadas, es decir, sin una dirección preferencial de crecimiento. Inclusive se observan algunas estructuras en forma de “Y”, así como, algunos tubos aglomerados. En esta figura no es posible detectar nanopartículas catalizadoras ya que muy probablemente se encuentran en su interior o cubiertas por material de carbono. El diámetro mediante un análisis de la estadística de los NTCMP-N se encuentra que el diámetro más frecuente es aproximadamente entre 35 y 40 nm. Sin embargo, el diámetro promedio en esta zona fue de 39.31 nm. La [figura 3.1 b](#) muestra el análisis estadístico en el cual se midieron 225 diámetros, en la cual se ve una distribución gaussiana.

La formación de NTCMP-N se confirmó mediante MET, donde se observó el diámetro interno, el número de capas y la distancia entre planos gráficos. La [figura 3.1 c](#), muestra la micrografía de alta resolución de un NTC con una medida de la pared externa de 7.94 nm ([cuadro amarillo](#)), en el cual se encuentran 22 capas y un diámetro interno de 6.62 nm o 15.45 nm a 10.47 nm ([flecha roja](#)), note que en el tubo grande, el diámetro interno va disminuyendo a medida que se dirige uno a la derecha, esta es una característica de los NTC dopados con nitrógeno (tipo bambú). Se cree que esta morfología surge de la incorporación de defectos del átomo de nitrógeno piridínico en la estructura de NTCM-N [\[107,108\]](#). Se observan regiones en donde las capas de los NTC están menos ordenadas ([cuadro azul](#)), esto posiblemente esté relacionado con la concentración de nitrógeno utilizada para la síntesis, lo cual disminuiría la cristalinidad de los nanotubos, ya que los nitrógenos al incorporarse a la red gráfica crean un defecto local. En algunas partes (ver [cuadro morado](#)) hay

curvaturas de las capas gráficas este efecto también podría correlacionarse con la inclusión de nitrógenos en la estructura hexagonal de carbono, pero de una manera pirrónica, ya que formaría pentágonos, los cuales provocan una curvatura positiva positiva [109]. También produciendo ondulaciones en la superficie del NTC. Al cuadro amarillo punteado se le realizó la transformada de Fourier para determinar la distancia entre planos, esta distancia fue de 0.36 nm (figura 3.1 d). Nótese también que en las regiones que dividen los compartimientos del bambú, se observa una buena cristalinidad. Estos compartimientos fueron descritos por Saito, et al. (1995) [110] cuando estudiaron NTC sin dopar y con una partícula de Ni en su interior. Ellos mencionaron que estos compartimientos se formaban cuando el carbono se difundía en la nanopartícula de Ni y posteriormente se segregaba como capas gráficas en el fondo y en el costado de la nanopartícula en forma de aguja. Después de que se forman estas capas gráficas, es posible que la nanopartícula de Ni sea extruida y se coloque en la parte superior del NTC. La fuerza que realiza esta acción es posiblemente una tensión acumulada en las capas gráficas, como se muestra en la figura 3.2. En el caso de nuestros NTC dopados, el compartimiento se podría generar cuando los átomos de N crean pentágonos para inducir una curvatura positiva, lo que resulta en la formación de compartimientos de los NTC. El espesor de la pared interna en la que se encontraban estos compartimientos fue de 3.1 nm (cuadro verde en figura 3.1c) lo cual equivale a 8 capas gráficas con una distancia inter planar de 0.38 nm mayor a la reportada para el grafito 0.33 nm. Esto sugiere una diferencia en la formación de estos NTC con respecto a los NTC fabricados con un mayor porcentaje de ferroceno (por ejemplo 2.5 % en peso). En los cuadros rojos se observan algunos puntos negros que posiblemente también intervengan en generar una curvatura en las capas gráficas. Desconocemos en este momento si se trata de nano cristales muy pequeños de hierro, ya que no se pudo caracterizar por su diminuto tamaño. En la figura 3.1e, se observa una nanopartícula probablemente de  $Fe_3C$  [111], ya que se encuentra en la punta del NTC y tiene una forma cónica. La longitud de esta nanopartícula es 19.4 nm y un radio de 9.20 nm. Observe que se encuentra rodeada de capas gráficas con un espesor de 6.40 nm y una distancia interplanar de 0.38 nm con un total de 19

capas. Además, también es posible ver que en algunas regiones las capas gráficas no están superpuestas unas con otras lo cual genera una vista no homogénea de ellas.

En la [figura 3.1 f](#), se muestra el espectro de DRX asociado a esta muestra. Se ha reportado que las fases cristalinas de las nanopartículas catalizadoras que están adheridas a los NTC pueden ser carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), hierro alfa ( $\alpha\text{-Fe}$ ) e hierro gamma ( $\gamma\text{-Fe}$ ) [\[112\]](#). En nuestro caso solo se detecta principalmente la presencia de dos fases cristalinas correspondientes al grafito y al  $\text{Fe}_3\text{C}$ . En el difractograma resulto muy difícil de definir la fase del  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ya que solo se formó una señal de baja intensidad sin picos definidos. Esta curva está situada en donde debieran estar los picos de esta fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$  de acuerdo a la carta cristalográfica [#96-230-0092](#). Esta es la razón por la que decidimos indexarla como se muestra en la región de  $40^\circ$  a  $50^\circ$  en la [figura 3.1 f](#). Los planos en esta región son el (211) en  $42.87^\circ$ , (102) en  $43.3^\circ$ , (220) en  $43.7^\circ$ , (031) en  $44.46^\circ$  y (112) en  $45^\circ$ . Es probable que el pequeño número de cuentas y la no definición de los picos en la fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$  se deban a que las nanopartículas sean muy pequeñas. En el caso del segundo pico correspondiente al plano (002) del grafito es un pico característico de los NTC que se relaciona con esta fase de grafito. En nuestro caso este pico se localizó en  $25.81^\circ$ . De acuerdo con la carta cristalográfica [#96-901-1578](#) nuestra muestra presenta la posición de este pico desplazada a ángulos menores y además exhibe una banda asimétrica, lo cual podría indicar la presencia de dos fases cristalográficas. Bajo este supuesto se realizó una deconvolución entre  $21^\circ$  y  $29^\circ$ , utilizando una curva gaussiana para el pico gamma ( $\gamma$ ) y una curva lorentziana para el pico pi ( $\pi$ ), como se muestra en la [figura 3.1 g](#). El pico del ángulo más bajo se llama  $\gamma$  y el pico del ángulo más alto se le denomina  $\pi$ . La distancia interplanar asociada al pico  $\gamma$  se calculó usando la ley de Bragg, lo cual dio  $3.60 \text{ \AA}$  ( $0.36 \text{ nm}$ ), mientras que el pico  $\pi$  dio una distancia interplanar de  $3.44 \text{ \AA}$  ( $0.34 \text{ nm}$ ). Comparando con la distancia interplanar entre las capas de grafito es  $3.34 \text{ \AA}$  ( $0.33 \text{ nm}$ ). Por tanto, en nuestros materiales es muy posible que coexistan estos dos tipos de fases cristalinas. A la de menor distancia se asocia a un arreglo llamado

turbostrático y a la que es similar a la distancia que se encuentra en el grafito es un arreglo hexagonal ABAB. Como en nuestro caso esta distancia es un poco mayor que la asociada al grafito podemos decir que tenemos capas gráficas extendidas en nuestros NTC. Los valores de  $2\theta$  correspondientes a los picos gamma ( $\gamma$ ) y pi ( $\pi$ ) se muestran en la [tabla 3.1](#).

La espectroscopia Raman es una herramienta para evaluar el grado de cristalinidad y los defectos de los nanomateriales de carbono. En el espectro resultante se observan principalmente dos bandas que definen a las nanoestructuras de carbono, una localizada entre  $1315\text{-}1333\text{ cm}^{-1}$  denominada banda D [\[113\]](#) y otra banda que se encuentra entre  $1565\text{-}1582\text{ cm}^{-1}$  denominada banda G. La banda D se origina a partir de desplazamientos atómicos y desorden causados por alguna de las siguientes situaciones: (i) defectos en la red; (ii) una distorsión en la estructura cristalina; y presencia de muy pequeñas nanopartículas intersticiales. La banda G corresponde a la formación de NTC con una estructura gráfica bien determinada [\[114\]](#); también está relacionada al modo tangencial de las vibraciones de los átomos de carbono en las hojas de grafeno. Los cambios de esta banda G se han relacionado a la expansión o la contracción del enlace C-C y a los cambios de la estructura electrónica [\[115\]](#). Para los NTCMP-N la banda D es más intensa a medida que aumenta la concentración de nitrógeno. Esto se ha asociado a la formación de pentágonos generados por el dopaje de nitrógeno, lo cual genera a su vez una distorsión en las hojas de grafito [\[116\]](#). Otra banda relacionada con la banda D, es decir a defectos, también aparece en  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ , que se denomina 2D. Esta banda corresponde a procesos de dos fonones y es independiente de los defectos estructurales. En láminas de grafeno, el pico 2D exhibe una contribución aguda y puede ser hasta cuatro veces más intenso que la banda G [\[117\]](#). Para los nanotubos dopados se encontró que esta banda es sensible a la incorporación de nitrógeno y tiende a disminuir, debido al aumento de la densidad de defectos en los nanotubos [\[102\]](#). Esta banda también podría ser consecuencia del número de capas. En nuestro caso, el espectro Raman se muestra la [figura 3.1 h](#). En este espectro,

la banda D está localizada a  $1350\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 81.1. Se puede notar que esta banda es menor a la banda G, que se encuentra en  $1582\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 95.19. Esta situación nos indica que nuestros NTCMP-N no presentan muchos defectos en su estructura, dado que ID/IG es 0.85. Considerando que nuestros NTCMP-N se produjeron con una mínima cantidad de catalizador este valor lo podemos considerar como bueno. La presencia de la banda 2D en  $2684\text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad de 17.87, es 4 veces menor que la banda D. Sin embargo, el hecho que manifieste una intensidad es indicativo que los NTCMP-N están conformados por pocas capas (10 a 25). En el espectro se distingue otro pico en  $2932\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 15.27. Este pico se denomina D+G y está asociada a procesos asistidos por defectos de dos fonones [117]. La presencia del pico 2D y el pico D + G están asociados a procesos relacionados con la interacción de los fonones con la red gráfica [117]. Ambos picos se relacionan con la formación de pocas capas en grafito [118]. De acuerdo con este análisis que coincide con las observaciones de MET y DRX tenemos un nanomaterial de carbono con una relativa cantidad de defectos asociados a pocas capas gráficas en su estructura cuando se comparan con los NTC nitrogenados fabricados con más cantidad de catalizador [119].

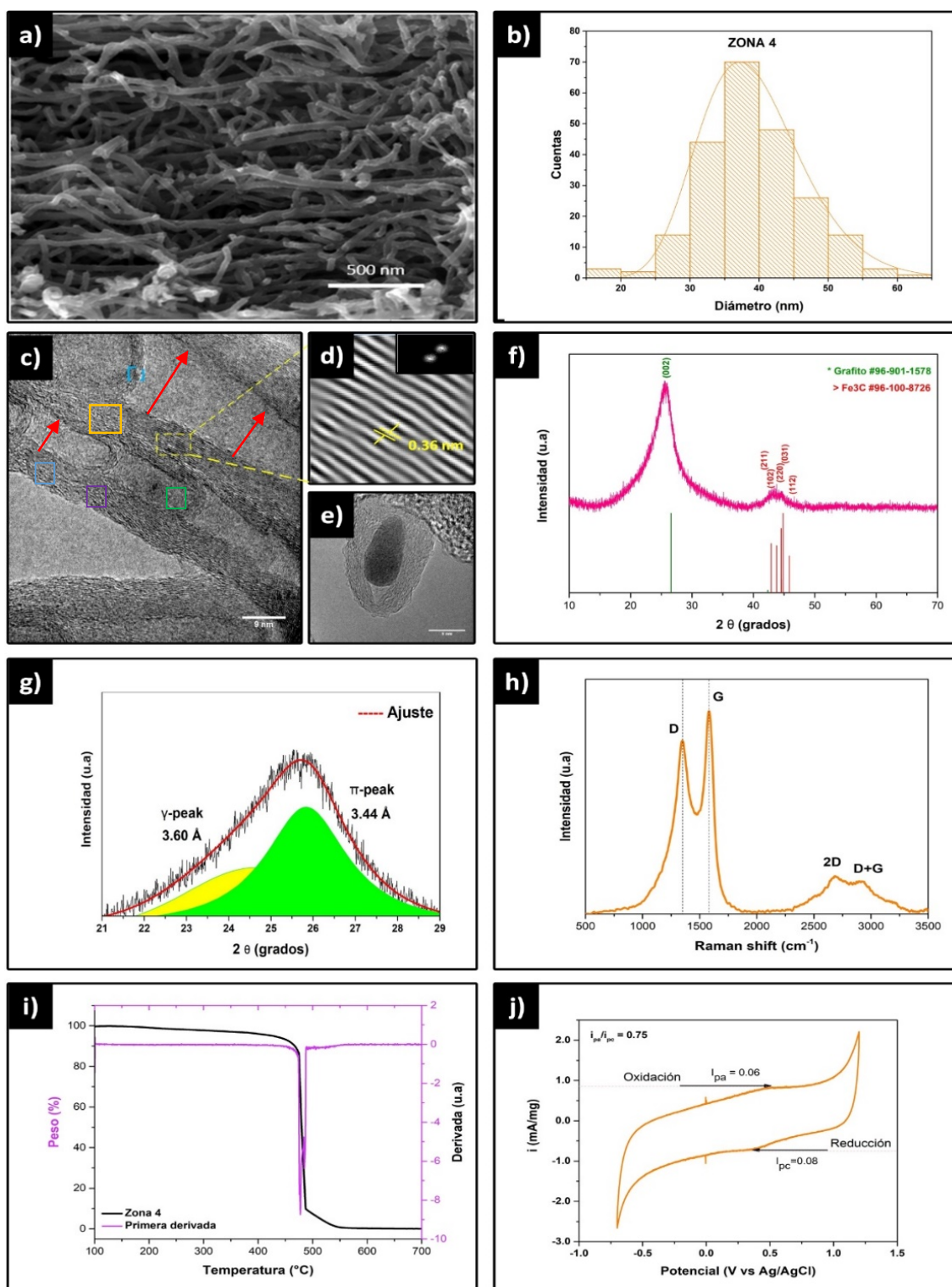
Para ver la estabilidad térmica de nuestros nanomateriales de carbono realizamos un estudio térmico utilizando la técnica de análisis termogravimétrico. Además, se puede determinar aproximadamente la cantidad de material catalítico que intervino en su fabricación. La cantidad de muestra que se utilizó para este análisis fue de 1.23 mg. En la [figura 3.1 i](#), se observa la gráfica de porcentaje en peso con respecto a la temperatura de una de las muestras sometidas a un calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo una atmósfera de oxígeno. Como se observa en los primeros  $390^{\circ}\text{C}$  de calentamiento existe una pérdida uniforme de material de 3.4 % en peso. Esta pérdida está asociada a evaporación de agua, material amorfo de carbono y otras moléculas que pudieran estar adheridas a la superficie de los NTCMP-N. A partir de  $390^{\circ}\text{C}$  se inicia una pérdida considerable de nanomaterial que termina aproximada  $477^{\circ}$

C, está perdida podría relacionarse al carbono menos grafitico, que se localiza en las paredes externas de los NTCMP-N con morfología tipo bambú, como se mostró anteriormente por MET. Una segunda perdida se encuentra entre 477 ° C y 481 ° C, en donde la perdida de material carbonoso más grafitico fue de 60 % en peso. La tercera perdida se dio entre 481 ° C y 484 ° C, teniendo una pérdida de aproximadamente el 75 % en peso, esta podría estar relacionado a los NTCMP-N de menor diámetro. Una cuarta pérdida estuvo a 487 ° C con una disminución del 90 % en peso, esta pérdida se podría atribuir a la descomposición de los NTCMP-N con una morfología que no presentaba compartimentos, solo huecos en su interior, cabe resaltar que esta morfología no fue mayoritaria en esta muestra, por lo tanto, su pérdida de peso, se verá reflejada en la derivada. Por último, la descomposición de los NTCMP-N más grafiticos se dieron entre 487 ° C y 540 ° C con una pérdida > 99 % en peso. La oxidación completa de los NTCMP-N se dio hasta los 543 ° C. El material residual fue principalmente hierro, el cual tuvo un valor de 0.000213 % en peso. Este resultado es muy interesante ya que indica que el hierro contenido en los NTCMP-N es extremadamente poco, lo cual los podemos comparar con NTC que han sido purificados mediante tratamientos ácidos, pero que también son altamente dañados [120]. En la gráfica también se incluye la derivada del termograma que nos define las temperaturas de oxidación máxima (TOM) que es donde se encuentran los picos de la derivada (línea rosa). De esta manera podemos verificar las perdidas mencionadas anteriormente. En este caso observamos los 4 picos asociados a los diferentes materiales que constituyen nuestras muestras. El primer pico de la derivada está en 475 ° C, la cual está asociada a la pérdida de peso del material denominado turbostrático o al material menos grafitico (paredes externas del tubo). El segundo pico en 478 ° C se asocia a los NTCMP-N propiamente dichos. En tercer ligeramente apreciable se dio en 481 ° C puede asociar a los NTCMP-N de menor diámetro. Finalmente, el último pico en 484 ° C puede estar relacionado con un proceso derivado de la perdida de material anterior o a la existencia de material grafénico que se haya generado por el tratamiento de la muestra. De acuerdo a los resultados

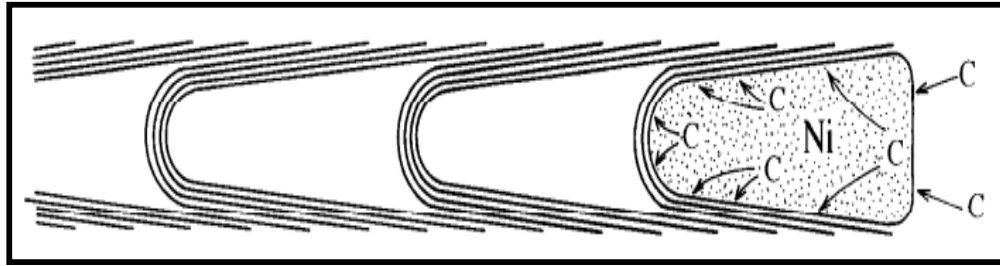
anteriores de nuestro estudio Raman, nuestros NTCMP-N son más reactivos que los NTC sin dopar y dopados pero mayor material catalizador.

Se realizó voltamperometría cíclica para evaluar tanto el papel del dopaje con nitrógeno en los NTC como la morfología observada en relación con sus propiedades electroquímicas. Con esta técnica se puede conocer el comportamiento capacitivo que correlaciona la estructura de la superficie con la capacitancia. Mediante ciclos voltamperométricos se puede estudiar la respuesta eléctrica del nanomaterial cuando es sometido a un barrido de potencial estando inmerso en un electrolito que puede ser ácido, neutro o base. Para tal efecto, el nanomaterial de carbono se encuentra en contacto con el electrolito, al realizar el barrido de potencial se lleva a cabo una transferencia de carga entre el electrolito y el nanomaterial. En materiales de carbono regularmente este fenómeno se lleva a cabo mediante la llamada doble capa [121]. Se conoce que el área de superficie específica y la distribución del tamaño de los poros son factores que determinan la capacitancia. Además, se sabe que un material de carbono con un área de superficie más baja exhibe una capacitancia más alta [122]. Mediante esta técnica también se obtienen procesos de oxidación-reducción mejor conocidos como procesos REDOX. En este proceso, la transferencia de carga aumenta considerablemente a un determinado valor de potencial llegando a un máximo. A partir de ahí, se inicia su descenso al aplicarse continuar aplicando el potencial. Este proceso se repite varias veces hasta llegar a una curva como la que se presenta en la [figura 3.1 j](#). Para este análisis se colocaron 20 microlitros de una solución de 1 mg NTCMP-N en 800 microlitros de isopropanol en un electrodo de carbón vítreo que juega el papel de electrodo de trabajo. El voltamperograma se midió en un medio ácido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Las curvas de voltamperometría cíclica se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s. La [figura 3.1 j](#) muestra un voltamperograma cíclico de forma rectangular característico de un comportamiento de doble capa. La ventana de potencial fue entre -0.7 V a 1.2 V utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este voltagrama también se observaron pequeños procesos de oxidación-reducción. La intensidad de corriente del pico anódico fue de  $i_{pa} = 0.06$

(mA/mg) a un potencial de 0.53 V, este pico corresponde al proceso de oxidación. Para el proceso de reducción localizado en la parte inferior el pico catódico se encontró en  $i_{pc}=0.08$  (mA/mg) a un potencial de 0.34 V, este proceso los iones hidroxilo recuperan el hidrógeno faltante para formar agua. La relación  $i_{pa}/i_{pc}$  nos proporciona información sobre qué tanto es reversible el proceso REDOX. Si estos valores son iguales entonces la reacción es reversible. Para nuestra muestra el proceso resultó ser reversible. De acuerdo a estos resultados nuestro material puede ser usado como un capacitor electroquímico de doble capa [123]. Este comportamiento también se ha observado para NTCPs con un barrido de 50 mV y el no presentar características es probable que se deba a la distribución de los nanotubos [124].



**FIGURA 3. 1** Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-800-30-Z4 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y  $\text{Fe}_3\text{C}$  g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC.



**FIGURA 3. 2** Modelo de crecimiento de un tubo de bambú [5].

**TABLA 3. 1** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-800-30-Z4.

Centro de gravedad		$d_{002}$ (Å)		FWHM		Área bajo la curva (%)	
Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)
24.635	25.832	3.60	3.44	3.7674	2.3997	39.4277	60.5722

### 3.2.2 S-005-800-30-Z5

En la [figura 3.3](#) se exhiben todas las caracterizaciones realizadas a los NTCMP-N obtenidos en la zona 5. Esta zona corresponde del centímetro 24 al 37 del horno 1. La [figura 3.3 a](#) muestra la morfología de estos NTCMP-N la cual consiste principalmente en nano estructuras tubulares lisas y desordenadas, es decir, sin una dirección preferencial de crecimiento. Los NTCMP-N con mayor diámetro se notan más alineados con respecto a los de menor diámetro, los cuales se aglomeran entre si ([cuadro verde](#)). A diferencia de la zona 4, en esta zona no se perciben nanoestructuras en forma de “Y” y tampoco es posible detectar nanopartículas catalizadoras, ya que muy probablemente se encuentran en su interior o cubiertas por material de carbono. Mediante un análisis estadístico de los NTCMP-N el diámetro más frecuente está entre 35 y 40 nm. Sin embargo, el diámetro promedio fue de 38.31 nm. La [figura 3.1 b](#) muestra este análisis estadístico, en el cual se midieron 342 diámetros y los resultados se ajustan bien a distribución gaussiana. El perfil de temperatura dentro de los dos hornos de

síntesis no es constante. El perfil presenta dos máximos pequeños en intensidad donde la temperatura alcanza a  $\sim 940$  °C. Estos dos máximos se encuentran aproximadamente a la mitad de cada horno formando una especie de comportamiento bimodal. Esto muy posiblemente genera diferentes morfologías y por tanto diferentes propiedades de los NTCMP-N crecido en diferentes posiciones del tubo de cuarzo [108].

La formación de NTCMP-N en esta zona se confirmó mediante MET. La [figura 3.3 c](#), muestra la micrografía de alta resolución de un NTC con una medida de la pared externa de 8.27 nm ([cuadro amarillo](#)), en el cual se encuentran 23 capas gráficas y un diámetro interno de 13.20 nm ([flecha roja](#)). Como se mencionó anteriormente, la morfología tipo bambú que observamos surge de la incorporación de defectos producidos por el átomo de nitrógeno en su forma piridínica dentro de la estructura de NTCM-N. Similar a la anterior zona 4, se observan regiones en donde las capas gráficas de los NTCMP-N están menos ordenadas, principalmente en las paredes externas del NTC ([rectángulo verde](#)). A diferencia de la zona 4, la cantidad de capas gráficas alineadas se observan mejor. Al cuadro amarillo punteado se le realizó la transformada de Fourier para determinar la distancia interplanar, esta distancia fue de 0.36 nm ([figura 3.1 d](#)), lo cual es similar a lo que se encontró para la zona 4. Para este caso las regiones que dividen los compartimientos del bambú, no se observan con claridad. En este compartimento el espesor de la pared interna fue de 3.73 nm ([círculo verde](#)) lo cual equivale a 10 capas gráficas con una distancia interplanar de 0.35 nm. En la [figura 3.3 e](#), se observa mejor la estructura de tipo bambú y al final se encuentra una nanopartícula de forma cónica cubierta por óxido de hierro en la punta. Esta morfología se presenta en este tipo de NTC cuando es un crecimiento tipo base (conocido como *root growth*). La longitud de la nanopartícula es de 74.5 nm y un diámetro de 12.95 nm, lo cual corresponde a un volumen de  $3270.5 \text{ nm}^3$ . Esta partícula probablemente es  $\text{Fe}_3\text{C}$  [111] como se encontró también en la zona 4. Zhanbing, et al. [111] menciona que estas partículas son  $\text{Fe}_3\text{C}$  ([figura 3.4](#)) que dependen del catalizador y se forman durante la primera etapa de crecimiento.

En la [figura 3.3 f](#), se muestra el espectro de DRX asociado a esta muestra. En esta zona solo se detecta la presencia de dos fases cristalinas correspondientes al grafito y al  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Al igual que en la zona anterior, en el difractograma resultó muy difícil de definir los picos de la fase del  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ya que solo se formó una señal de baja intensidad sin picos definidos. Esta curva está situada en donde debieran estar los picos de la fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$  de acuerdo a la carta cristalográfica [#96-230-0092](#). Los picos correspondientes al  $\text{Fe}_3\text{C}$  se encontraron en la región de  $40^\circ$  a  $50^\circ$  en la [figura 3.3 f](#). Los planos en esta región son el (211) en  $42.7^\circ$ , (102) en  $43.16^\circ$ , (220) en  $43.7^\circ$ , (031) en  $44.9^\circ$  y (112) en  $46.9^\circ$ . El segundo pico está relacionado al plano (002) relacionado con la fase de grafito. Este pico se localizó en  $25.75^\circ$ . De acuerdo con la carta cristalográfica [#96-901-1578](#) nuestra muestra presenta este pico desplazado hacia la izquierda. También en esta zona el pico correspondiente al plano (002) exhibe una forma asimétrica, lo que podría indicar la presencia de dos fases cristalográficas. Bajo este supuesto, se realizó una deconvolución entre  $21^\circ$  y  $29^\circ$ . Las curvas que mejor se ajustaron para este análisis fue una curva lorentziana en el pico  $\pi$  y una curva gaussiana en el pico  $\gamma$ , como se muestra en la [figura 3.3 g](#). La distancia interplanar asociada al pico  $\gamma$  se calculó usando la ley de Bragg, lo cual dio  $3.65 \text{ \AA}$  ( $0.36 \text{ nm}$ ), mientras que el pico  $\pi$  dio una distancia interplanar de  $3.43 \text{ \AA}$  ( $0.34 \text{ nm}$ ). La distancia interplanar entre las capas de grafito es  $3.34 \text{ \AA}$  ( $0.33 \text{ nm}$ ). Por tanto, en nuestros materiales es muy posible que coexistan estos dos tipos de fases cristalinas. El valor del ancho medio denominado FWHM del pico  $\gamma$  es más grande para estos NTC que para los encontrados en la zona 4. Los valores de  $2\theta$  correspondientes a los picos gamma ( $\gamma$ ) y pi ( $\pi$ ) y las áreas bajo las curvas se muestran en la [tabla 3.1](#). Como puede observarse tenemos  $49.1584 \%$  de NTC grafiticos y  $50.8435 \%$  de material carbono posiblemente turbostrático o parcialmente amorfo.

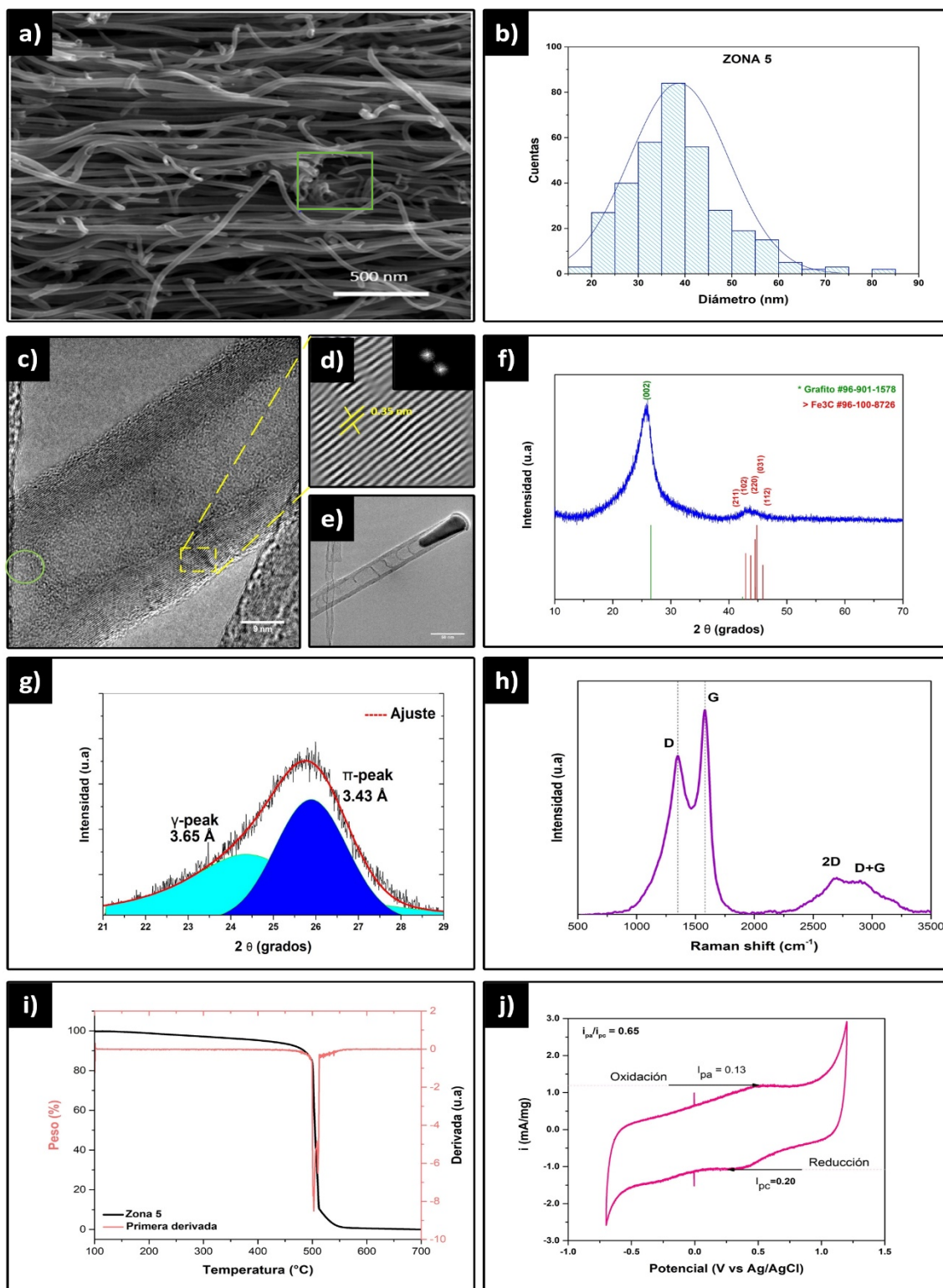
El espectro Raman de estos NTCMP-N se muestra la [figura 3.1 h](#). En este espectro, la banda D está localizada a  $1350 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de  $74.85$ . Se puede notar que esta banda es menor a la banda G, que se encuentra en  $1579 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de  $96.46$ . La relación entre  $I_D/I_G$  en este caso

es 0.77, esta situación nos indica que nuestros NTCMP-N en esta zona presentan menos defectos en su estructura, ya que, esta relación disminuyó en un 5 %. La presencia de la banda 2D en  $2699\text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad de 17.32, esta banda en este caso también es 4 veces menor que la banda D. El pico de la banda G+D se localizó en  $2901\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 15.97. Al aparecer los picos 2D y G+D nos indica posiblemente la existencia de pocas capas en los NTCMP-N.

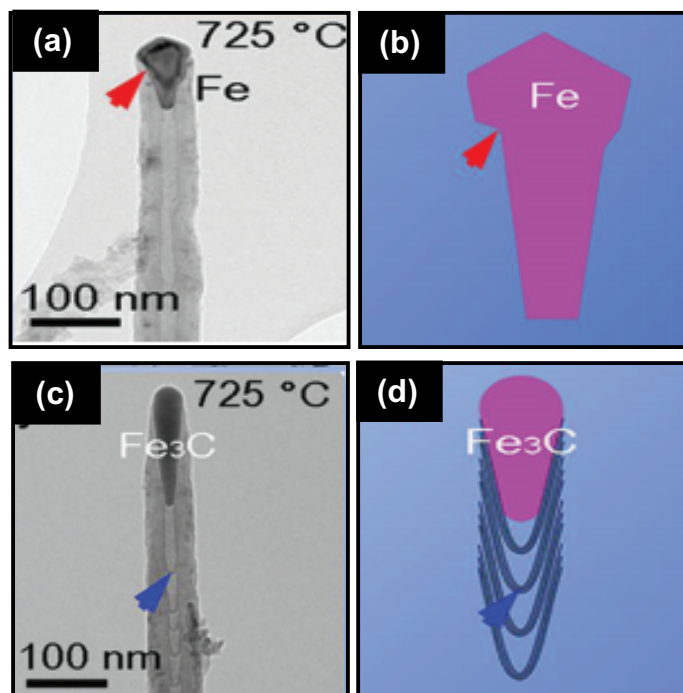
La cantidad de muestra que se utilizó para el análisis térmico fue de 1.65 mg. En la [figura 3.3 i](#), se observa la gráfica de porcentaje en peso con respecto a la temperatura de una de las muestras sometidas a un calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo una atmósfera de oxígeno. Como se observa en los primeros  $410^{\circ}\text{C}$  de calentamiento existe una pérdida uniforme de material de 5 % en peso. Esta pérdida está asociada a evaporación de agua, material amorfo de carbono y otras moléculas que pudieran estar adheridas a la superficie de los NTCMP-N. A partir de  $410^{\circ}\text{C}$  se inicia una pérdida considerable de nanomaterial que termina aproximada  $501^{\circ}\text{C}$  con una pérdida del 28% en peso, esta pérdida podría relacionarse al carbono menos grafitico, que se localiza en las paredes externas de los NTCMP-N con morfología tipo bambú, como se mostró anteriormente por MET. Una segunda pérdida se encuentra entre  $501^{\circ}\text{C}$  y  $503^{\circ}\text{C}$ , en donde la pérdida de material carbonoso más grafitico fue de 50 % en peso. La tercera pérdida se dio entre  $505^{\circ}\text{C}$  y  $509^{\circ}\text{C}$ , teniendo una pérdida de aproximadamente el 72.5 % en peso, esta podría estar relacionado a los NTCMP-N de menor diámetro. Una cuarta pérdida estuvo a  $512^{\circ}\text{C}$  con una disminución del 90 % en peso, esta pérdida se podría atribuir a la descomposición de los NTCMP-N con una morfología que no presentaba compartimentos, solo huecos en su interior, cabe resaltar que esta morfología no fue mayoritaria en esta muestra, por lo tanto, su pérdida de peso, se verá reflejada en la derivada. Por último, la descomposición de los NTCMP-N más grafiticos se dio entre  $512^{\circ}\text{C}$  y  $605^{\circ}\text{C}$  con una pérdida  $> 99.5\%$  en peso. La oxidación completa de los NTCMP-N se dio hasta una temperatura  $> 670^{\circ}\text{C}$ . El material residual fue principalmente hierro, el cual tuvo un valor de 0.07 % en

peso. En la gráfica también se incluye la derivada del termograma (línea melón) De esta manera podemos verificar las pérdidas mencionadas anteriormente. En este caso observamos los 4 picos asociados a los diferentes materiales que constituyen nuestras muestras. El primer pico de la derivada está en 501 ° C, la cual está asociada a la pérdida de peso del material denominado turbostrático o al material menos grafitico (paredes externas del tubo). El segundo pico en 502 ° C se asocia a los NTCMP-N propiamente dichos. En tercer ligeramente apreciable se dio en 508 ° C puede asociar a los NTCMP-N de menor diámetro. Finalmente, el último pico en 511 ° C puede estar relacionado con un proceso derivado de la pérdida de material anterior o a la existencia de material grafénico que se haya generado por el tratamiento de la muestra.

Por último, se realizó voltamperometría cíclica para evaluar tanto el papel del dopaje con nitrógeno en los NTC como la morfología observada en relación con sus propiedades electroquímicas. La figura 3.3 j muestra un voltamperograma cíclico de forma rectangular característico de un comportamiento de doble capa. La ventana de potencial fue entre -0.7 V a 1.2 V utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este voltograma también se observaron pequeños procesos de oxidación-reducción. La intensidad de corriente del pico anódico fue de  $i_{pa} = 0.13$  (mA/mg) a un potencial de 0.53 V, este pico corresponde al proceso de oxidación. Para el proceso de reducción localizado en la parte inferior el pico catódico se encontró en  $i_{pc} = 0.20$  (mA/mg) a un potencial de 0.34 V. La relación  $i_{pa} / i_{pc}$  para esta zona fue de 0.65, lo cual, muestra que el proceso resulto ser reversible. Una diferencia que se puede observar con respecto a la zona 4 fue una mayor área de transferencia de carga. Se nota un aumento en la corriente que va de -1.07 mA/mg a 1.18 mA/mg con un aumento del 20%.



**FIGURA 3.3** Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-800-30-Z5 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y  $\text{Fe}_3\text{C}$  g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC.



**FIGURA 3. 4** Esquemas de las formas de catalizador Fe<sub>3</sub>C y Fe. Los catalizadores Fe<sub>3</sub>C y Fe se alargan a lo largo del eje de los tubos, pero las partículas de Fe<sub>3</sub>C exhiben un frente de crecimiento redondeado que contrasta con la facetada de las partículas de Fe [1].

**TABLA 3. 2** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-800-30-Z5.

Centro de gravedad		d <sub>002</sub> (Å)		FWHM		Área bajo la curva (%)	
Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)
24.380	25.887	3.65	3.43	3.5148	1.9956	50.8435	49.1584

### 3.2.3 S-005-800-30-Z7

En la [figura 3.5](#) se exhiben todas las caracterizaciones realizadas a los NTCMP-N obtenidos en la zona 7. Esta zona corresponde del centímetro 39 al 47 del horno 1. La [figura 3.5 a](#) muestra la morfología de estos NTCMP-N la cual consiste principalmente en nano estructuras tubulares lisas que, a diferencia de las zonas anteriores, presenta una mejor dirección preferencial de crecimiento. Los

NTCMP-N con mayor diámetro se notan más alineados con respecto a los de menor diámetro, los cuales se aglomeran entre si (cuadro verde) que corresponden a los de menor diámetro, los cuales, llegan a tener un diámetro de hasta 11 nm. A diferencia de la zona 4, en esta zona no se encontraron nanoestructuras en forma de “Y” y no es posible detectar nanopartículas catalizadoras ya que muy probablemente se encuentran en su interior o cubiertas por material de carbono. El diámetro mediante un análisis de la estadística de los NTCMP-N se encontró aproximadamente entre 25 y 30 nm. Sin embargo, el diámetro promedio fue de 32.17 nm. La figura 3.5 b muestra el análisis estadístico en el cual se midieron 311 diámetros, en la cual se ve una distribución gaussiana. En un estudio similar al utilizar solo un horno, encontraron que el diámetro medio de los NTCMP disminuyó en función de la distancia desde el comienzo del reactor, además, la longitud y la morfología general de las alfombras de NTC, después de 100 mm desde el comienzo del reactor fueron más uniformes [74]. De acuerdo con nuestros resultados al utilizar dos reactores con las condiciones de síntesis seleccionadas, el comportamiento del diámetro de los NTCMP-N a una temperatura de 800°C fue similar.

La figura 3.5 c, muestra la micrografía de alta resolución de un NTC con una medida de la pared externa de 8 nm (cuadro amarillo), en el cual se encuentran 22 capas gráficas y un diámetro interno de 8.89 nm (flecha naranja). En esta figura se confirma la estructura de tipo bambú que forman los compartimentos, lo cual, podría indicar la formación de NTCMP-N. Similar a las zonas anteriores, se observan regiones en donde las capas gráficas de los NTC están menos ordenadas principalmente en las paredes del NTC (cuadro verde). Al cuadro amarillo punteado se le realizó la transformada de Fourier para determinar la distancia interplanar, esta distancia fue de 0.36 nm (figura 3.5 d). Al realizar la transformada de Fourier se observa una nube, lo cual nos indica que el patrón de difracción no está bien definido, por lo tanto, las capas no presentan alta cristalinidad, la baja cristalinidad se dio principalmente en las paredes externas del tubo. Los compartimentos mencionados tienen un espesor de pared interna de 2.82 nm (circulo verde) lo cual equivale a 8 capas gráficas con una distancia

interplanar de 0.37 nm. De este modo se ve que el número de capas gráficas disminuyó, pero la distancia interplanar del NTC y los compartimentos fue mayor con respecto a la zona anterior. En la [figura 3.5 e](#), se observa mejor la estructura de tipo bambú.

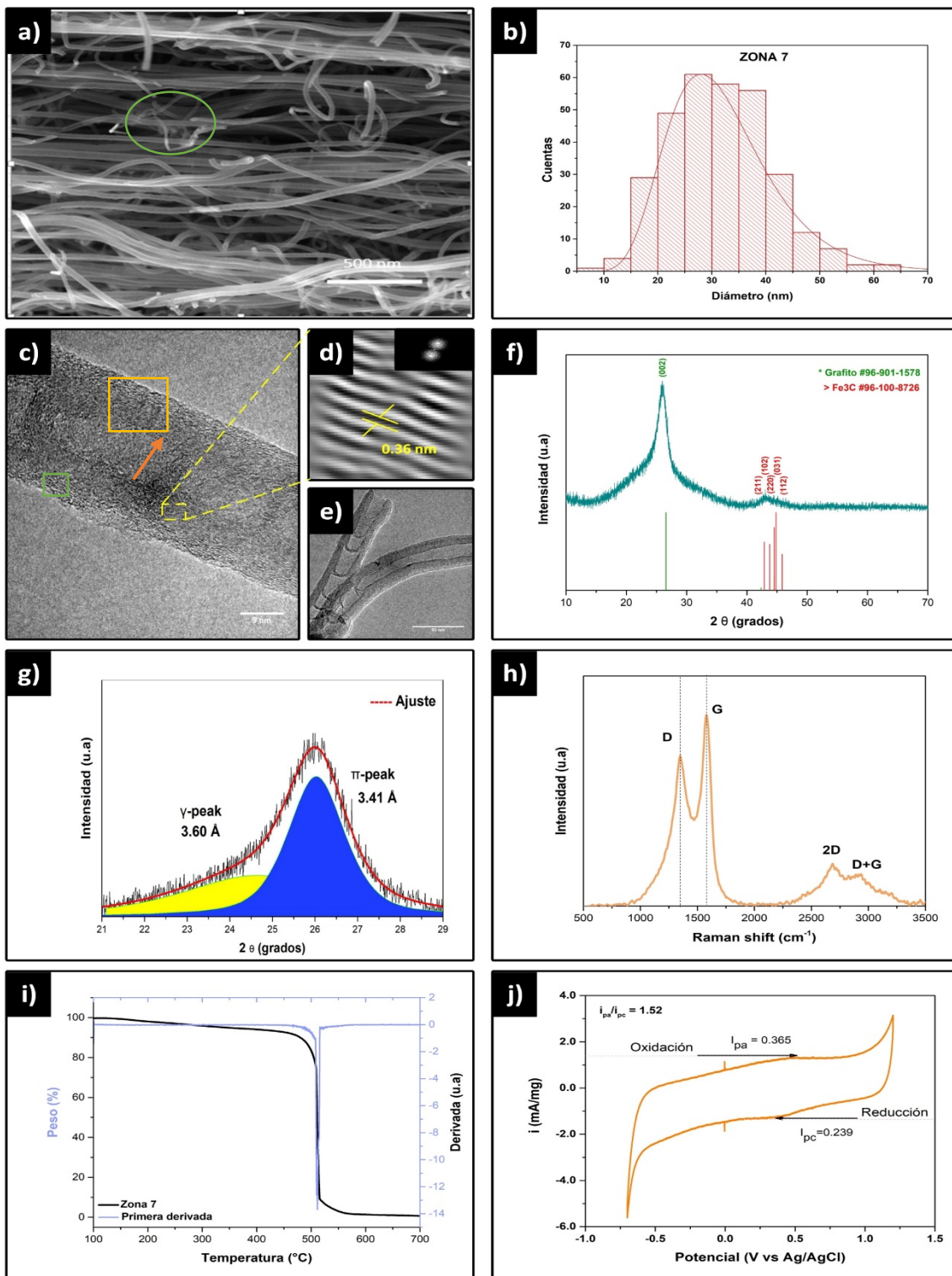
En la [figura 3.5 f](#), se muestra el espectro de DRX asociado a esta muestra. De manera similar a las zonas anteriores solo se detecta la presencia de dos fases cristalinas correspondientes al grafito y al  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Al igual que en la zona anterior, en el difractograma resultó muy difícil de definir la fase del  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ya que solo se formó una señal de baja intensidad sin picos bien definidos. Esta señal está situada en donde debieran estar los picos de la fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$  de acuerdo a la carta cristalográfica [#96-230-0092](#). Los picos correspondientes al  $\text{Fe}_3\text{C}$  se encontraron en la región de  $40^\circ$  a  $50^\circ$  en la [figura 3.5 f](#). Los planos en esta región son el (211) en  $42.86^\circ$ , (102) en  $43.61^\circ$ , (220) en  $44.42^\circ$ , (031) en  $44.54^\circ$  y (112) en  $46.05^\circ$ . En esta zona el pico correspondiente al plano (002) está relacionado con la fase de grafito caso este pico se localizó en  $26.03^\circ$ . De acuerdo con la carta cristalográfica [#96-901-1578](#) nuestra muestra presenta la posición de este pico desplazada hacia la izquierda. De manera similar a las zonas anteriores, la banda correspondiente al plano (002) exhibe una banda asimétrica, que podría indicar la presencia de dos fases cristalográficas. Por lo tanto, realizó una deconvolución entre  $21^\circ$  y  $29^\circ$ . Las curvas que mejor se ajustaron fueron dos curvas pseudo-voight 1, que contienen de una o más funciones gaussianas y lorentzianas, como ya se había mencionado ([figura 3.5 g](#)). La distancia interplanar asociada al pico  $\pi$  se calculó usando la ley de Bragg, lo cual dio  $3.60 \text{ \AA}$  (0.36 nm), mientras que el pico  $\pi$  dio una distancia interplanar de  $3.41 \text{ \AA}$  (0.34 nm). Comparando con la distancia interplanar entre las capas de grafito es  $3.34 \text{ \AA}$  (0.33 nm). La distancia interplanar en comparación con las zonas anteriores tuvo un aumento del 1.9% del turbostrático para la zona 4 y 2.47% para la zona 5. Los valores obtenidos de la deconvolución se muestran en la [tabla 3.3](#).

El espectro Raman se muestra la [figura 3.5 h](#). En este espectro, la banda D está localizada a  $1350\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 72.08. Se puede notar que al igual que las zonas anteriores esta banda es menor a la banda G, que se encuentra en  $1579\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 91.42. La banda D para esta zona presenta 1.89% menor intensidad que la zona 4 y 5.85% menor para la zona 5 lo cual, esta situación nos indica que nuestros NTCMP-N en esta zona presentan menos defectos en su estructura, sin embargo, la banda G también tuvo una disminución de 2.6% y 2.03 % para la zona 4 y 5, respectivamente. La relación ID/IG es de 0.78. Esta relación tuvo un pequeño aumento. La presencia de la banda 2D en  $2688\text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad de 20.39, esta banda se veía más definida y con mayor intensidad, lo cual, coincide con los resultados encontrados por MET con una disminución en el número de capas, además hubo un aumento en la relación I2D/IG, esto podría deberse a la disminución del diámetro de los NTC. El pico de la banda G+ D se localizó en  $2935\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 15.43.

La cantidad de muestra que se utilizó para el análisis térmico fue de 1.46 mg. En la [figura 3.5 i](#), se observa la gráfica de porcentaje en peso con respecto a la temperatura de una de las muestras sometidas a un calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo una atmósfera de oxígeno. Como se observa en los primeros  $411^{\circ}\text{C}$  de calentamiento existe una pérdida uniforme de material de 0.5 % en peso. Esta pérdida está asociada a evaporación de agua, material amorfo de carbono y otras moléculas que pudieran estar adheridas a la superficie de los NTCMP-N. A partir de  $411^{\circ}\text{C}$  se inicia una pérdida considerable de nanomaterial que termina aproximada  $509^{\circ}\text{C}$  con una pérdida del 33 % en peso, esta pérdida podría relacionarse al carbono menos grafitico, que se localiza en las paredes externas de los NTCMP-N con morfología tipo bambú, como se mostró anteriormente por MET. Una segunda pérdida se encuentra entre  $509^{\circ}\text{C}$  y  $512^{\circ}\text{C}$ , en donde la pérdida de material carbonoso más grafitico fue de 70 % en peso. La tercera pérdida se dio entre  $512^{\circ}\text{C}$  y  $515^{\circ}\text{C}$ , teniendo una pérdida de aproximadamente el 90 % en peso, esta podría estar relacionado a los NTCMP-N de menor diámetro. Por último, la descomposición de los NTCMP-N más

grafíticos se dio entre 512 ° C y 605 ° C con una pérdida > 99.5 % en peso. La oxidación completa de los NTCMP-N se dio hasta una temperatura > 670 ° C. El material residual fue principalmente hierro, el cual tuvo un valor de 0.07 % en peso. En la gráfica también se incluye la derivada del termograma (línea azul) De esta manera podemos verificar las pérdidas mencionadas anteriormente. En este caso observamos los 3 picos asociados a los diferentes materiales que constituyen nuestras muestras. El primer pico de la derivada está en 509 ° C, la cual está asociada a la pérdida de peso del material denominado turbostrático o al material menos grafitico (paredes externas del tubo). El segundo pico en 512 ° C se asocia a los NTCMP-N propiamente dichos. Finalmente, el último pico en 514 ° C puede estar relacionado con un proceso derivado de la pérdida de material anterior o a la existencia de material grafénico que se haya generado por el tratamiento de la muestra.

Por último, se realizó voltamperometría cíclica como se muestra en la [figura 3.5 j](#). En esta figura se observa un voltamperograma cíclico de forma rectangular característico de un comportamiento de doble capa. La ventana de potencial fue entre -0.7 V a 1.2 V utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este voltograma también se observaron pequeños procesos de oxidación-reducción. La intensidad de corriente del pico anódico fue de  $i_{pa} = 0.365$  (mA/mg) a un potencial de 0.48 V, este pico corresponde al proceso de oxidación. Para el proceso de reducción localizado en la parte inferior el pico catódico se encontró en  $i_{pc} = 0.239$  (mA/mg) a un potencial de 0.38 V. La relación  $i_{pa}/i_{pc}$  para esta zona fue de 1.52, lo cual, muestra que el proceso resulto ser reversible. Esta muestra presenta una mayor área de carga con respecto a las zonas anteriores.



**FIGURA 3. 5** Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-800-30-Z7 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y Fe<sub>3</sub>C g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC.

**TABLA 3.3** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra M7-800-005-30 correspondiente a la zona 7.

Centro de gravedad		$d_{002}$ (Å)		FWHM		Área bajo la curva (%)	
Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)
24.638	26.027	3.60	3.41	4.140	1.596	40.1660	59.8339

### 3.2.4 S-005-850-30-Z4

En la [figura 3.6](#) se exhiben todas las caracterizaciones realizadas a los NTCMP-N en la zona 4 con una temperatura de síntesis de 850 ° C. La [figura 3.6 a](#) muestra la morfología de estos NTCMP-N la cual consiste principalmente en nano estructuras tubulares lisas y desordenadas. Además, se encontraron nanotubos aglomerados ([circulo verde](#)). No es posible detectar nanopartículas catalizadoras ya que muy probablemente se encuentran en su interior o cubiertas por material de carbono. El diámetro de los NTCMP-N se encontró aproximadamente entre 25 y 30 nm. Sin embargo, el diámetro promedio fue de 28 nm. La [figura 3.6 b](#) muestra el análisis estadístico en el cual se midieron 405 diámetros, en la cual se ve una distribución gaussiana.

La [figura 3.6 c](#), muestra la micrografía de alta resolución de un NTC con una medida de la pared externa de 6.8 nm ([cuadro naranja](#)), en el cual se encuentran 19 capas grafiticas y un diámetro interno de 11.22 nm ([flecha naranja](#)). En esta figura se observa la estructura de tipo bambú, lo cual, podría indicar la formación de NTCMP-N. En esta región ([cuadro naranja](#)) e observan regiones en donde las capas grafiticas de los NTC están menos ordenadas principalmente en las paredes del NTC. Al cuadro amarillo punteado se le realizó la transformada de Fourier para determinar la distancia interplanar, esta distancia fue de 0.35 nm ([figura 3.6 d](#)). Las capas con mayor cristalinidad se observan cerca de los compartimientos que generaban la estructura de bambú ([circulo verde](#)). Los compartimientos mencionados tienen un espesor de pared interna de 2.93 nm lo

cual equivale a 8 capas gráficas con una distancia interplanar de 0.34 nm. Para esta muestra, no se encontraron partículas catalíticas en las puntas de los NTC, sin embargo, se observaron puntas en forma de cono. En la punta del cono se ve un crecimiento capa por capa (figura 3.6 e). El extremo de la punta tiene un espesor 2.95 nm con una distancia interplanar de 0.37 nm que consiste en hojas de 8 capas de grafito. Iijima (1993) menciona que este tipo de crecimiento (figura 3.7), se atribuye a que, en condiciones normales de crecimiento, el tubo se cierra rápidamente, sin embargo, por el enfriamiento de un tubo en crecimiento puede generar extremos abiertos u el crecimiento capa por capa [125]. La TFF para esta región no pudo realizarse debido a que las capas gráficas no están muy bien definidas y por lo tanto el patrón de difracción no se ve definido.

En la figura 3.6 f, se muestra el espectro de DRX asociado a esta muestra. En esta zona solo se detecta la presencia de dos fases cristalinas correspondientes al grafito y al  $\text{Fe}_3\text{C}$ . En el difractograma resulto muy difícil de definir la fase del  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ya que solo se formó una señal de baja intensidad sin picos bien definidos. Esta señal está situada en donde debieran estar los picos de la fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$  de acuerdo a la carta cristalográfica #96-230-0092. Los picos correspondientes al  $\text{Fe}_3\text{C}$  se encontraron en la región de  $40^\circ$  a  $50^\circ$  en la figura 3.6 f. Los planos en esta región son el (211) en  $42.85^\circ$ , (102) en  $43.35^\circ$ , (220) en  $44.58^\circ$ , (031) en  $44.92^\circ$  y (112) en  $46.02^\circ$ . En esta zona el pico correspondiente al plano (002) está relacionado con la fase de grafito caso este pico se localizó en  $25.75^\circ$ . De acuerdo con la carta cristalográfica #96-901-1578 nuestra muestra presenta la posición de este pico desplazada hacia la izquierda. La banda correspondiente al plano (002) exhibe una banda asimétrica, que podría indicar la presencia de dos fases cristalográficas. Por lo tanto, realizó una deconvolución entre  $21^\circ$  y  $29^\circ$ . Las curvas que mejor se ajustaron fue una curva gaussiana para el pico  $\gamma$  y una curva lorentziana para el pico  $\pi$  (figura 3.6 g). La distancia interplanar asociada al pico  $\gamma$  se calculó usando la ley de Bragg, lo cual dio  $3.61 \text{ \AA}$  (0.36 nm), mientras que el pico  $\pi$  dio una distancia interplanar de  $3.42 \text{ \AA}$  (0.34 nm). Comparando con la distancia interplanar entre las capas de grafito es

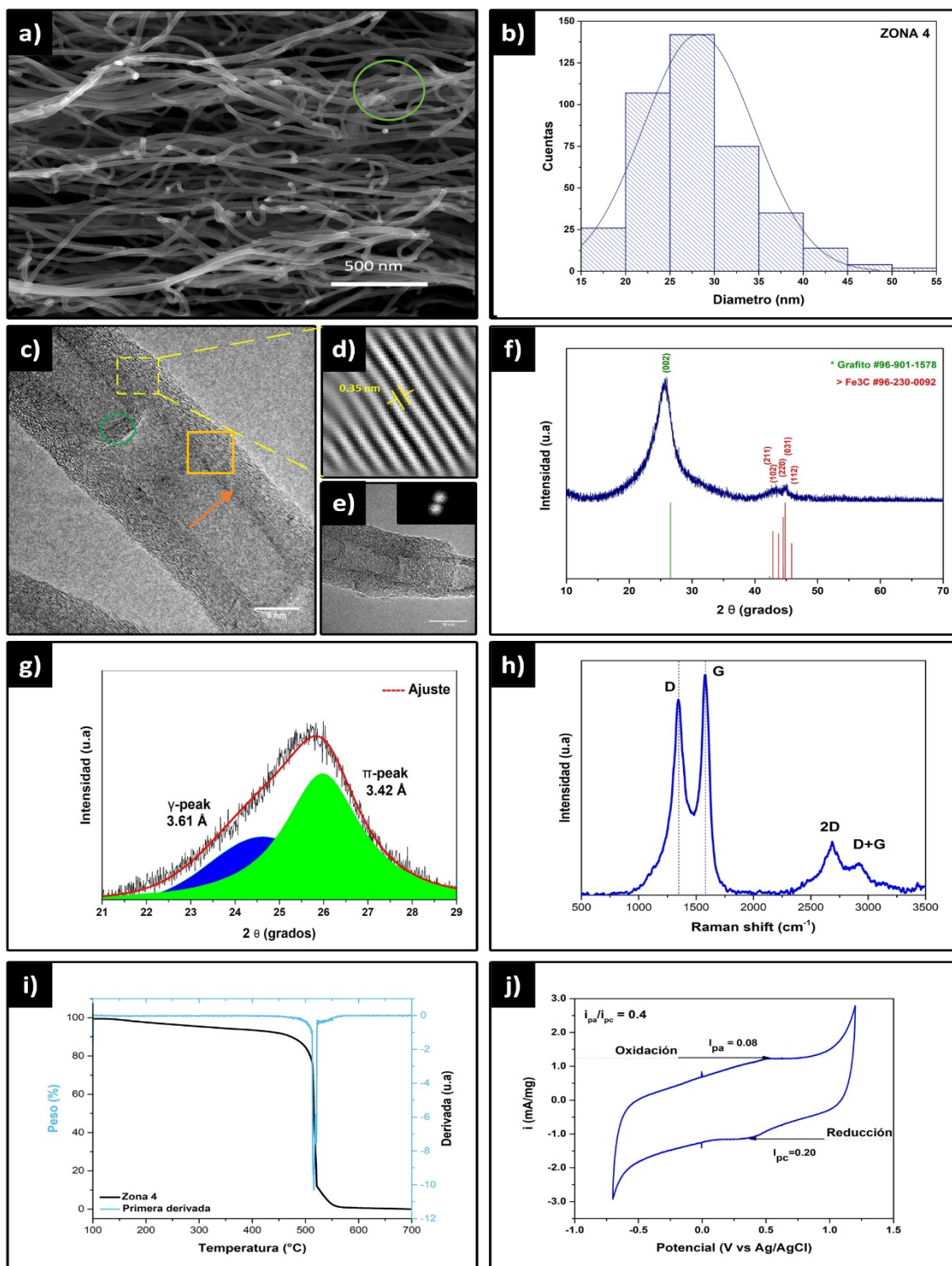
3.34 Å (0.33 nm). Los valores obtenidos de la deconvolución se muestran en la [tabla 3.4](#).

El espectro Raman se muestra la [figura 3.6 h](#). En este espectro, la banda D está localizada a  $1344\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 81.1°. Se puede notar que al igual que las zonas anteriores esta banda es menor a la banda G, que se encuentra en  $1579\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 95.19, correspondiente a una relación ID/IG de 0.89. De acuerdo, con la relación ID/IG podemos decir que nuestros NTCMP-N no presentan muchos defectos en su estructura. La presencia de la banda 2D en  $2686\text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad de 17.87, es 4 veces menor que la banda D, por lo cual se le puede atribuir al grafeno monocapa, la relación  $I_{2D}/I_G$  de 0.24, sin embargo, esta banda es relativamente intensa si la comparamos con otros NTC fabricados por nuestro grupo [\[126\]](#). El aumento de la 2D puede deberse a varios factores. Se le asocia a que el número de capas de los materiales carbonosos son muy pocas. La banda G+D se localizó en  $2943\text{ cm}^{-1}$ , con una intensidad de 15.27.

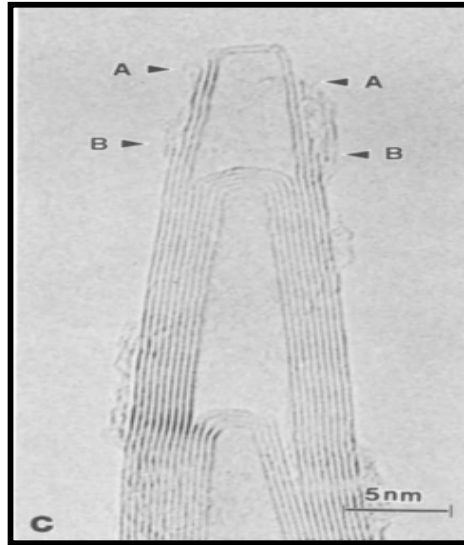
La cantidad de muestra que se utilizó para el análisis térmico fue de 1.29 mg. En la [figura 3.6 i](#), se observa la gráfica de porcentaje en peso con respecto a la temperatura de una de las muestras sometidas a un calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  bajo una atmósfera de oxígeno. Como se observa en los primeros  $400^\circ\text{C}$  de calentamiento existe una pérdida uniforme de material de 7.5 % en peso. Esta pérdida está asociada a evaporación de agua, material amorfo de carbono y otras moléculas que pudieran estar adheridas a la superficie de los NTCMP-N. A partir de  $400^\circ\text{C}$  se inicia una pérdida considerable de nanomaterial que termina aproximada  $514^\circ\text{C}$  con una pérdida del 37 % en peso, esta pérdida podría relacionarse al carbono menos grafitico, que se localiza en las paredes externas de los NTCMP-N con morfología tipo bambú, como se mostró anteriormente por MET. Una segunda pérdida se encuentra entre  $514^\circ\text{C}$  y  $515^\circ\text{C}$ , en donde la pérdida de material carbonoso más grafitico fue de 45 % en peso. La tercera pérdida se dio entre  $515^\circ\text{C}$  y  $519^\circ\text{C}$ , teniendo una pérdida de aproximadamente el 72 % en peso, esta podría estar relacionado a los NTCMP-

N de menor diámetro. Una cuarta pérdida de peso se dio a 521 ° C perdiendo el 89% en peso. Por último, la descomposición de los NTCMP-N más grafiticos se dio entre 520 ° C y 615 ° C con una pérdida > 99.5 % en peso. La oxidación completa de los NTCMP-N se dio hasta una temperatura > 690 ° C. El material residual fue principalmente hierro, el cual tuvo un valor de 0.02 % en peso. En la gráfica también se incluye la derivada del termograma (línea azul). De esta manera podemos verificar las pérdidas mencionadas anteriormente. En este caso observamos los 4 picos asociados a los diferentes materiales que constituyen nuestras muestras. El primer pico de la derivada está en 514 ° C, la cual está asociada a la pérdida de peso del material denominado turbostrático o al material menos grafitico (paredes externas del tubo). El segundo pico en 515 ° C se asocia a los NTCMP-N propiamente dichos. El tercer pico se dio a 519 ° C, asociado a los NTCMP-N con una morfología diferente a la morfología de bambú. Finalmente, el último pico en 520 ° C puede estar relacionado con un proceso derivado de la pérdida de material anterior o a la existencia de material grafitico que se haya generado por el tratamiento de la muestra.

Por último, se realizó voltamperometría cíclica como se muestra en la [figura 3.6 j](#). En esta figura se observa un voltamperograma cíclico de forma rectangular característico de un comportamiento de doble capa. La ventana de potencial fue entre -0.7 V a 1.2 V utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este voltograma también se observaron pequeños procesos de oxidación-reducción. La intensidad de corriente del pico anódico fue de  $i_{pa} = 0.08$  (mA/mg) a un potencial de 0.51 V, este pico corresponde al proceso de oxidación. Para el proceso de reducción localizado en la parte inferior el pico catódico se encontró en  $i_{pc} = 0.20$  (mA/mg) a un potencial de 0.28 V. La relación  $i_{pa}/i_{pc}$  para esta zona fue de 0.4, lo cual, muestra que el proceso resulto ser reversible.



**FIGURA 3. 6** Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-850-30-Z4 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patrón de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y  $\text{Fe}_3\text{C}$  g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC.



**FIGURA 3. 7** Pasos atómicos en los tubos de la pared lateral debido a estructuras incompletas de grafito con terminación similar a los proyectiles cerca de la parte superior de la punta formando escalones atómicos altos individuales indicados por puntas de flecha [4].

**TABLA 3. 4** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-850-30-Z4.

Centro de gravedad		$d_{002}$ (Å)		FWHM		Área bajo la curva (%)	
Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)
24.630	25.973	3.61	3.42	2.8298	2.1209	35.8876	64.1123

### 3.2.5 S-005-850-30-Z5

La [figura 3.8 a](#) muestra la morfología de estos NTCMP-N la cual consiste principalmente en nano estructuras tubulares lisas y desordenadas, es decir, sin una dirección preferencial de crecimiento. En esta zona se encuentran algunos NTC cortos ([circulo verde](#)) y existen NTC lisos con estructuras en forma de “Y”. La longitud de los NTC no se puede distinguir, pero son más grandes que el cuadro de la imagen. No es posible detectar nanopartículas catalizadoras ya que muy probablemente se encuentran en su interior o cubiertas por material de

carbono. El diámetro mediante un análisis de la estadística de los NTCMP-N se encontró aproximadamente entre 40 y 60 nm. Sin embargo, el diámetro promedio fue de 55.59 nm. Por lo tanto, el diámetro aumento 50.9 % con respecto a la zona 4. La [figura 3.8 b](#) muestra el análisis estadístico en el cual se midieron 237 diámetros, en la cual se ve una distribución gaussiana. Para esta muestra, el aumento de diámetro se dio al aumentar la zona del horno, esto indica que existieron más partículas de catalizador aglomeradas generando diámetros más grandes, esto debido al alto flujo de arrastre.

La formación de NTCMP-N en esta zona se confirmó mediante MET. La [figura 3.8 c](#), muestra la micrografía de alta resolución de un NTC con una medida de la pared externa de 8.29 nm ([cuadro amarillo](#)), en el cual se encuentran 23 capas gráficas y un diámetro interno de 7.86 nm ([flecha roja](#)). Similar a la zona 4, se observan regiones en donde las capas gráficas de los NTC están menos ordenadas principalmente den las paredes del NTC ([cuadro verde](#)). Al cuadro amarillo punteado se le realizó la transformada de Fourier para determinar la distancia interplanar, esta distancia fue de 0.36 nm ([figura 3.8 d](#)). Las regiones que dividen los compartimientos forman la estructura de bambú bambú. En este compartimento el espesor de la pared interna fue de 1.93 nm ([circulo verde](#)) lo cual equivale a 6 capas gráficas con una distancia interplanar de 0.33 nm. De este modo se ve que el número de capas gráficas tuvo un aumento, pero la distancia interplanar del NTC y los compartimientos fue menor con respecto a la zona anterior. En esta zona no se encontraron partículas catalíticas en las puntas de los NTCMP-N. En la [figura 3.8 e](#), se muestra un tubo con un espesor de 23.21 nm, el diámetro interno fue de 11.18 nm, se espera que el este NTC presente diferente distancia interplanar y un mayor número de capas, sin embargo, al realizar la transformada de Fourier el patrón de difracción no se veía muy bien definido, por lo cual, no fue posible medir la distancia.

En la [figura 3.8 f](#), se muestra el espectro de DRX asociado a esta muestra. Esta zona solo se detecta la presencia de dos fases cristalinas correspondientes al grafito y al  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Al igual que en la zona anterior, en el difractograma resultado muy

difícil de definir la fase del Fe<sub>3</sub>C, ya que solo se formó una señal de baja intensidad especie sin picos definidos. Esta curva está situada en donde debieran estar los picos de la fase de Fe<sub>3</sub>C de acuerdo a la carta cristalográfica [#96-230-0092](#). Los picos correspondientes al Fe<sub>3</sub>C se encontraron en la región de 40° a 50° en la [figura 3.8 f](#). Los planos en esta región son el (211) en 42.95°, (102) en 43.49°, (220) en 44.42°, (031) en 44.8° y (112) en 45.5°. En el caso del segundo pico correspondiente al plano (002) relacionado con la fase de grafito. En nuestro caso este pico se localizó en 25.8°. De acuerdo con la carta cristalográfica [#96-901-1578](#) nuestra muestra presenta la posición de este pico desplazada hacia la izquierda. De manera similar a la zona 4, la banda correspondiente al plano (002) exhibe una banda asimétrica, que podría indicar la presencia de dos fases cristalográficas. Bajo este supuesto se realizó una deconvolución entre 21° y 29°. Las curvas que mejor se ajustaron fue para este análisis fueron dos curvas pseudovoight 1, como se muestra en la [figura 3.8 g](#). La distancia interplanar asociada al pico  $\gamma$  se calculó usando la ley de Bragg, lo cual dio 3.65 Å (0.36 nm), mientras que el pico  $\pi$  dio una distancia interplanar de 3.53 Å (0.35 nm). Comparando con la distancia interplanar entre las capas de grafito es 3.45 Å (0.34 nm). Los valores de  $2\theta$  correspondientes a los picos gamma ( $\gamma$ ) y pi ( $\pi$ ) se muestran en la [tabla 3.5](#).

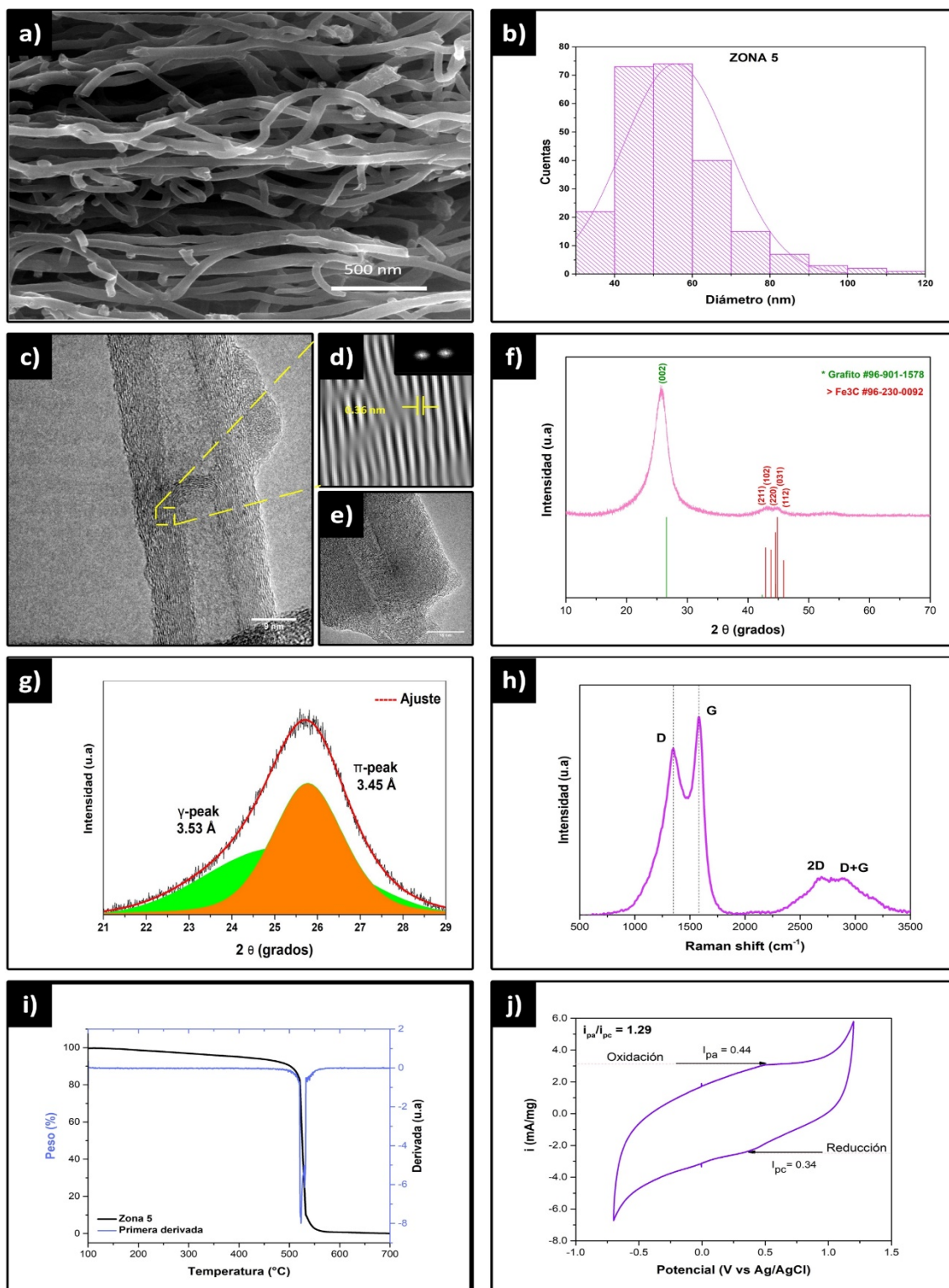
El espectro Raman se muestra la [figura 3.8 h](#). En este espectro, la banda D está localizada a 1348 cm<sup>-1</sup> con una intensidad de 79.91. Se puede notar que esta banda es menor a la banda G, que se encuentra en 1581 cm<sup>-1</sup> con una intensidad de 94.79. La banda D para esta zona presenta menor intensidad que la zona 4 en un 0.74 %, lo cual, esta situación nos indica que nuestros NTCMP-N en esta zona presentan menos defectos en su estructura, dado que ID/IG es 0.84. Esta relación disminuyó en un 5 %. La presencia de la banda 2D localizada en 2693 cm<sup>-1</sup> tiene una intensidad de 18.31, la intensidad de la banda 2D aumentó 1.21% con respecto a la zona 4, sin embargo, los picos de esta banda no están bien definidos, esta banda también es 4 veces menor que la banda D. El pico de la banda se localizó en 2880 cm<sup>-1</sup> con una intensidad

de 17.68. Al aparecer los picos 2D y G+D nos indica la formación de pocas capas en grafito.

La cantidad de muestra que se utilizó para el análisis térmico fue de 1.45 mg. En la [figura 3.8 i](#), se observa la gráfica de porcentaje en peso con respecto a la temperatura de una de las muestras sometidas a un calentamiento de 20°C/min bajo una atmósfera de oxígeno. Como se observa en los primeros 425 ° C de calentamiento existe una pérdida uniforme de material de 6 % en peso. Esta pérdida está asociada a evaporación de agua, material amorfo de carbono y otras moléculas que pudieran estar adheridas a la superficie de los NTCMP-N. A partir de 425 ° C se inicia una pérdida considerable de nanomaterial que termina aproximada 521 ° C con una pérdida del 26 % en peso, esta pérdida podría relacionarse al carbono menos grafitico, que se localiza en las paredes externas de los NTCMP-N con morfología tipo bambú, como se mostró anteriormente por MET. Una segunda pérdida se encuentra entre 521 ° C y 523 ° C, en donde la pérdida de material carbonoso más grafitico fue de 35 % en peso. La tercera pérdida se dio entre 523 ° C y 527 ° C, teniendo una pérdida de aproximadamente el 61 % en peso, esta podría estar relacionado a los NTCMP-N de menor diámetro. Una cuarta pérdida se dio a entre 527 ° C y 531 ° C perdiendo el 85 % en peso. Por último, la descomposición de los NTCMP-N más grafiticos se dio entre 532 ° C y 615 ° C con una pérdida > 99.5 % en peso. La oxidación completa de los NTCMP-N se dio hasta una temperatura > 685 ° C. El material residual fue principalmente hierro, el cual tuvo un valor de 0.04 % en peso. En la gráfica también se incluye la derivada del termograma ([línea azul-violeta](#)). De esta manera podemos verificar las pérdidas mencionadas anteriormente. En este caso observamos los 4 picos asociados a los diferentes materiales que constituyen nuestras muestras. El primer pico de la derivada está en 521 ° C, la cual está asociada a la pérdida de peso del material denominado turbostrático o al material menos grafitico (paredes externas del tubo). El segundo pico en 523 ° C se asocia a los NTCMP-N propiamente dichos. El tercer pico se dio a 527 ° C, asociado a los NTCMP-N con una morfología diferente a la morfología de bambú. Finalmente, el último pico en 531 ° C puede estar

relacionado con un proceso derivado de la pérdida de material anterior o a la existencia de material grafénico que se haya generado por el tratamiento de la muestra.

Por último, se realizó voltamperometría cíclica para evaluar tanto el papel del dopaje con nitrógeno en los NTC como la morfología observada en relación con sus propiedades electroquímicas. La [figura 3.8 j](#) muestra un voltamperograma cíclico de forma rectangular característico de un comportamiento de doble capa. La ventana de potencial fue entre -0.7 V a 1.2 V utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este voltamperograma también se observaron pequeños procesos de oxidación-reducción. La intensidad de corriente del pico anódico fue de  $i_{pa} = 0.44$  (mA/mg) a un potencial de 0.49 V, este pico corresponde al proceso de oxidación. Para el proceso de reducción localizado en la parte inferior el pico catódico se encontró en  $i_{pc} = 0.34$  (mA/mg) a un potencial de 0.33 V. La relación  $i_{pa}/i_{pc}$  para esta zona fue de 1.29, lo cual, muestra que el proceso resulto ser reversible. Una diferencia muy notable que se puede observar con respecto a la zona 4 fue una mayor área de transferencia de carga.



**FIGURA 3. 8** Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-850-30-Z5 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y y Fe<sub>3</sub>C g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC.

**TABLA 3. 5** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-850-30-Z5.

Centro de gravedad		$d_{002}$ (Å)		FWHM		Área bajo la curva (%)	
Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )	Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )	Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )	Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )
25.150	25.772	3.53	3.45	4.0183	1.9892	48.0256	51.9743

### 3.2.6 S-005-850-30-Z7

En la [figura 3.9](#) se exhiben todas las caracterizaciones realizadas a los NTCMP-N. La [figura 3.9 a](#) muestra la morfología de estos NTCMP-N la cual consiste principalmente en nano estructuras tubulares lisas y desordenadas, es decir, sin una dirección preferencial de crecimiento. Inclusive se observaron pedazos de NTCMP-N aglomerados entre sí ([circulo amarillo](#)) y nanoestructuras en forma de “Y”. Asimismo, el espacio entre cada NTCMP-N es pequeña. En esta figura no es posible detectar nanopartículas catalizadoras ya que muy probablemente se encuentran en su interior o cubiertas por material de carbono. El de los NTCMP-N se encontró con un comportamiento bimodal aproximadamente entre 30-40 nm y 80-90 nm. Sin embargo, el diámetro promedio fue de 68.65 nm. La [figura 3.9 b](#) muestra el análisis estadístico en el cual se midieron 85 diámetros, en la cual se ve una distribución con un comportamiento bimodal. El aumento en el diámetro externo con respecto a la zona 4 y zona 5 fue notable, para la zona 4 tuvo un aumento del 70.8% y para la zona 5 fue del 10.42 %.

La [figura 3.9 c](#), muestra la micrografía de alta resolución de un NTCMP-N con una medida de la pared externa de 12 nm ([cuadro amarillo](#)), en el cual se encuentran 22 capas gráficas y un diámetro interno de 14.85 nm ([flecha naranja](#)). En esta figura se confirma la estructura de tipo bambú que forman los compartimentos, lo cual, podría indicar la formación de NTCMP-N. Similar a las zonas anteriores, se observan regiones en donde las capas gráficas de los NTC están menos ordenadas principalmente en las paredes del NTCMP-N ([cuadro verde](#)). Al cuadro amarillo punteado se le realizó la transformada de Fourier para

determinar la distancia interplanar, esta distancia fue de 0.36 nm (figura 3.9 d). Al realizar la transformada de Fourier se observa una nube, lo cual nos indica que el patrón de difracción no está bien definido, por lo tanto, las capas no presentan alta cristalinidad, la baja cristalinidad se dio principalmente en las paredes externas del tubo. Los compartimentos mencionados tienen un espesor de pared interna de 3.72 nm (circulo verde), estos compartimentos no fueron fáciles de distinguir, pero al realizar la transformada de Fourier se determinó que presentaban 10 capas gráficas con una distancia interplanar de 0.36 nm. En la figura 3.9 e se puede ver la punta de un NTCMP-N, el espesor de la pared externa fue de 11.73 nm y de 1.78 para la pared interna. No fue posible realizar la TFF debido a que no hubo un mayor acercamiento con el microscopio, por lo tanto, no se pudo calcular la distancia interplanar.

En la figura 3.9 f, se muestra el espectro de DRX asociado a esta muestra. De manera similar a las zonas anteriores solo se detecta la presencia de dos fases cristalinas correspondientes al grafito y al  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Al igual que en las zonas anteriores, resulto muy difícil de definir la fase del  $\text{Fe}_3\text{C}$  en el difractograma, sin embargo, la intensidad de esta fase aumento en comparación con la zona 5, esto también se observó por MEB al tener un mayor número de diámetro, ya que, como se ha mencionado anteriormente el diámetro está relacionado con el tamaño de las partículas catalíticas, por lo tanto, la fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  aumento notablemente. De acuerdo a la carta cristalográfica #96-230-0092. Los picos correspondientes al  $\text{Fe}_3\text{C}$  se encontraron en la región de  $40^\circ$  a  $50^\circ$  en la figura 3.9 f. Los planos en esta región son el (211) en  $42.88^\circ$ , (102) en  $43.69^\circ$ , (220) en  $44.38^\circ$ , (031) en  $44.45^\circ$  y (112) en  $45.1^\circ$ . En esta zona el pico correspondiente al plano (002) está relacionado con la fase de grafito caso este pico se localizó en  $25.63^\circ$ . De acuerdo con la carta cristalográfica #96-901-1578 nuestra muestra presenta la posición de este pico desplazada hacia la izquierda. De manera similar a las zonas anteriores, la banda correspondiente al plano (002) exhibe una banda asimétrica, que podría indicar la presencia de dos fases cristalográficas. Por lo tanto, realizó una deconvolución entre  $21^\circ$  y  $29^\circ$ . Las curvas que mejor se ajustaron fue una curva gaussiana para el pico y y una curva

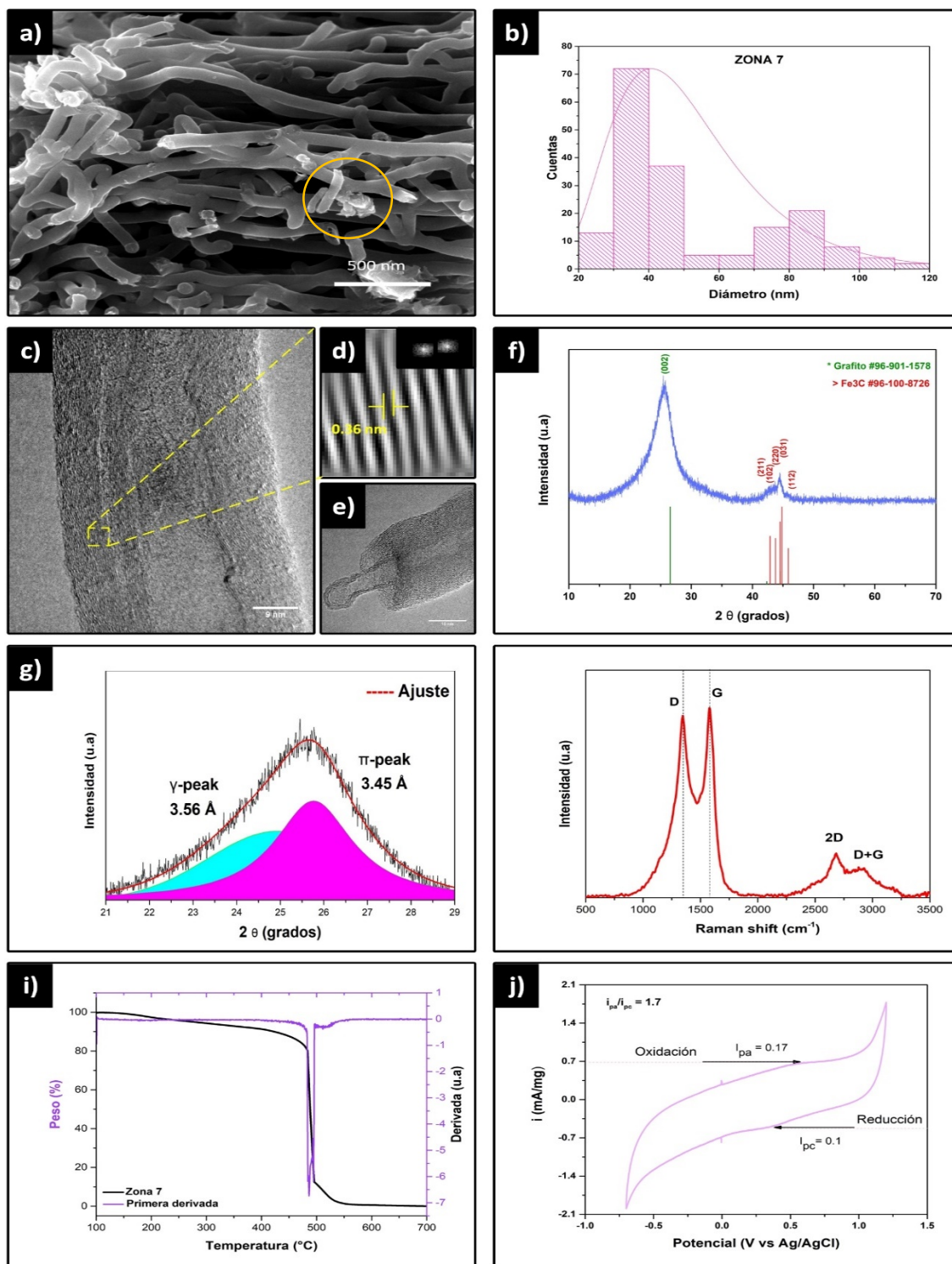
lorentziana para el pico  $\pi$  (figura 3.9 g). La distancia interplanar asociada al pico  $\gamma$  se calculó usando la ley de Bragg, lo cual dio 3.56 Å (0.35 nm), mientras que el pico  $\pi$  dio una distancia interplanar de 3.45 Å (0.34 nm). Los valores obtenidos de la deconvolución se muestran en la tabla 3.6.

El espectro Raman se muestra la figura 3.9 h. En este espectro, la banda D está localizada a  $1345\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 88.06. Se puede notar que al igual que las zonas anteriores esta banda es menor a la banda G, que se encuentra en  $1579\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 91.85. La banda D tuvo un aumento de 4.11% para la zona 4 y 4.8 % para la zona 5, esta situación nos indica que nuestros NTCMP-N en esta zona presentan mayor cantidad de defectos en su estructura, por otra parte, la banda G también tuvo una disminución de 2.6% y 2.03 % para la zona 4 y 5, respectivamente. La relación ID/IG es de 0.95. Esta relación tuvo un aumento con respecto a la zona anterior. La presencia de la banda 2D en  $2683\text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad de 21.47. Por último, se notó una banda en  $2924\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad de 14.37, atribuida a la banda D+G. Con este resultado de ID/IG se deduce que la calidad de los NTCM en la zona 7 no fue la mejor, respecto a otras zonas.

La cantidad de muestra que se utilizó para el análisis térmico fue de 1.45 mg. En la figura 3.9 i, se observa la gráfica de porcentaje en peso con respecto a la temperatura de una de las muestras sometidas a un calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  bajo una atmosfera de oxígeno. Como se observa en los primeros  $425^\circ\text{C}$  de calentamiento existe una pérdida uniforme de material de 6 % en peso. Esta pérdida está asociada a evaporación de agua, material amorfo de carbono y otras moléculas que pudieran estar adheridas a la superficie de los NTCMP-N. A partir de  $400^\circ\text{C}$  se inicia una pérdida considerable de nanomaterial que termina aproximada  $484^\circ\text{C}$  con una pérdida del 25 % en peso, esta pérdida podría relacionarse al carbono menos grafitico, que se localiza en las paredes externas de los NTCMP-N con morfología tipo bambú, como se mostró anteriormente por MET. Una segunda pérdida se encuentra entre  $484^\circ\text{C}$  y  $486^\circ\text{C}$ , en donde la pérdida de material carbonoso más grafitico fue de 38 % en

peso. La tercera pérdida se dio entre 486 ° C y 492 ° C, teniendo una pérdida de aproximadamente el 78.8 % en peso, esta podría estar relacionado a los NTCMP-N de menor diámetro. Una cuarta pérdida se dio a entre 492 ° C y 495 ° C perdiendo el 88 % en peso. Por último, la descomposición de los NTCMP-N más grafiticos se dio entre 495 ° C y 620 ° C con una pérdida > 99.54 % en peso. La oxidación completa de los NTCMP-N se dio hasta una temperatura > 670 ° C. El material residual fue principalmente hierro, el cual tuvo un valor de 0.02 % en peso. En la gráfica también se incluye la derivada del termograma (*línea morada*). De esta manera podemos verificar las pérdidas mencionadas anteriormente. En este caso observamos los 4 picos asociados a los diferentes materiales que constituyen nuestras muestras. El primer pico de la derivada está en 484 ° C, la cual está asociada a la pérdida de peso del material denominado turbostrático o al material menos grafitico (paredes externas del tubo). El segundo pico en 486 ° C se asocia a los NTCMP-N propiamente dichos. El tercer pico se dio a 492 ° C, asociado a los NTCMP-N con una morfología diferente a la morfología de bambú. Finalmente, el último pico en 494 ° C puede estar relacionado con un proceso derivado de la pérdida de material anterior o a la existencia de material grafitico que se haya generado por el tratamiento de la muestra.

Por último, se realizó voltamperometría cíclica como se muestra en la [figura 3.9 j](#). En esta figura se observa un voltamperograma cíclico de forma rectangular característico de un comportamiento de doble capa. La ventana de potencial fue entre -0.7 V a 1.2 V utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este voltograma también se observaron pequeños procesos de oxidación-reducción. La intensidad de corriente del pico anódico fue de  $i_{pa} = 0.17$  (mA/mg) a un potencial de 0.53 V, este pico corresponde al proceso de oxidación. Para el proceso de reducción localizado en la parte inferior el pico catódico se encontró en  $i_{pc} = 0.1$  (mA/mg) a un potencial de 0.31 V. La relación  $i_{pa}/i_{pc}$  para esta zona fue de 1.7, lo cual, muestra que el proceso resulto ser reversible. Esta muestra presenta menor área de carga con respecto a la zona 5.



**FIGURA 3. 9** Caracterizaciones correspondientes de la muestra S-005-850-30-Z7 a) micrografías con un aumento de 50000x b) morfología interna de los NTC c) patron de difracción y distancia interplanar entre capas de NTC f) picos característicos de las fases grafito y  $\text{Fe}_3\text{C}$  g) deconvolución del pico (002) h) bandas encontradas por Raman i) pérdida de peso con respecto a la temperatura j) voltamperometría cíclica de los NTC.

**TABLA 3. 6** Datos obtenido de la deconvolución del plano (002) del carbono para la muestra S-005-850-30-Z7.

Centro de gravedad		$d_{002}$ (Å)		FWHM		Área bajo la curva (%)	
Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )	Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )	Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )	Pico ( $\gamma$ )	Pico ( $\pi$ )
24.927	25.762	3.56	3.45	3.7282	2.1926	48.9918	53.0081

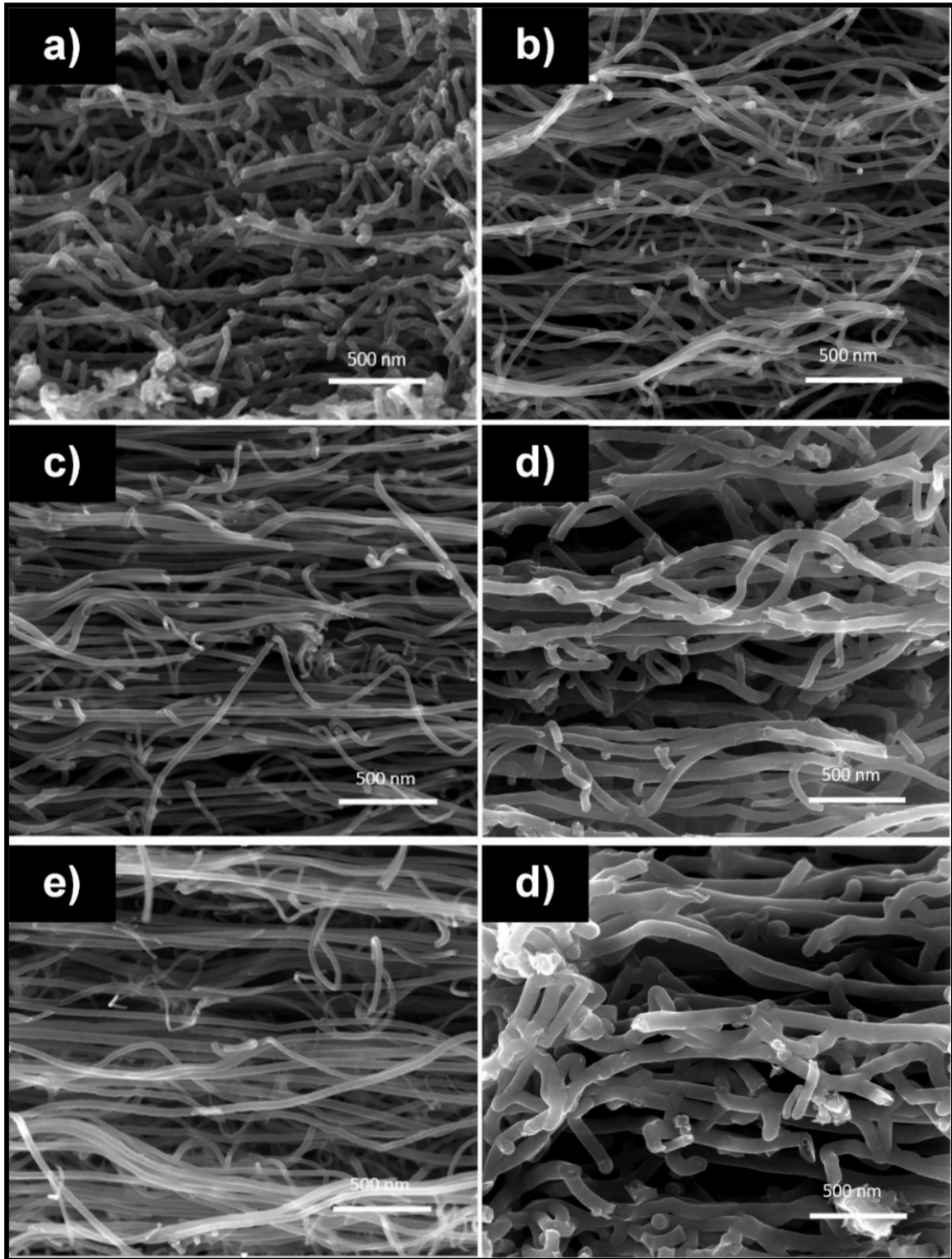
### 3.3 ANÁLISIS CON UN AUMENTO DE TEMPERATURA.

Se analizó el cambio de los NTCMP-N al aumentar la temperatura de 800 ° C a 850 ° C, en la sección 3.1 se explicó detalladamente cada una de las muestras empleando las técnicas de microscopía electrónica, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, termogravimetría y voltamperometría cíclica, para conocer el cambio con respecto a la zona donde se obtuvieron los NTCM después de la síntesis, por lo tanto, en este estudio se realizara una comparativa de cada zona descrita anteriormente.

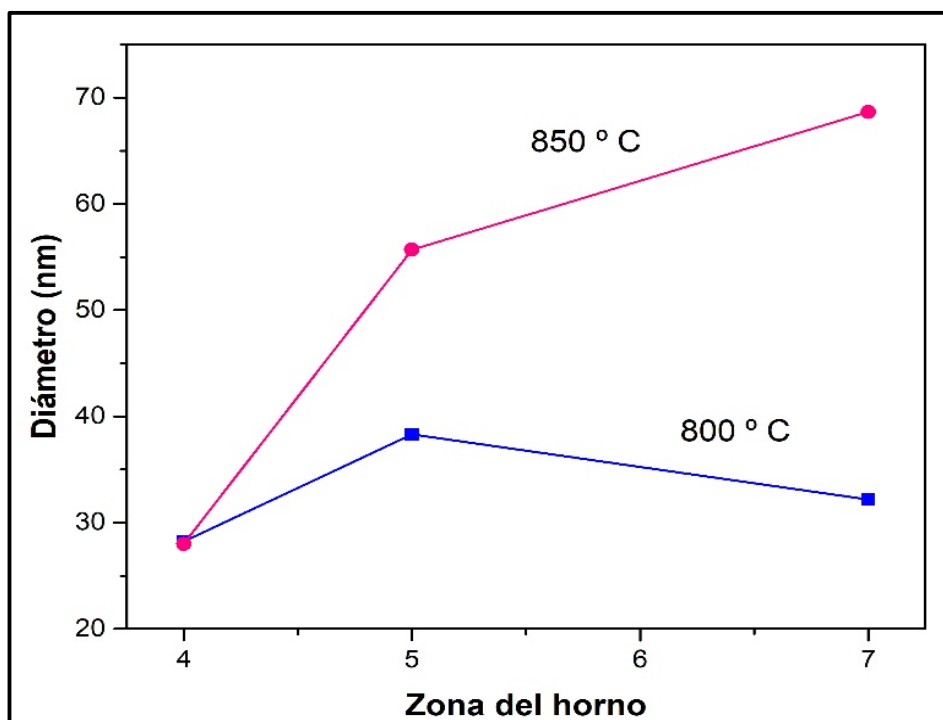
#### 3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

En la [figura 3.10](#) se muestran las micrográficas de los NTC obtenidas con las dos diferentes temperaturas de síntesis. En la [figura 3.10 a](#) se muestra la imagen MEB de la muestra **S-005-800-30-Z4**, en esta zona con una temperatura de 800 ° C se observan NTC desordenados cortos y largos con una superficie rugosa, incluso se observan algunos NTC muy delgados y la distancia entre los nanotubos es baja, también se muestran pedazos de nanotubos que forman aglomerados y estructuras en forma de “Y”. En la [figura 3.10 b](#), se observa la muestra **S-005-850-30-Z4**, se encontró que al aumentar la temperatura a 850 ° C los NTC tenían morfología desordenada y nanotubos muy delgados que se enredaban entre sí, esto coincidió con los NTC mostrados en la **S-005-800-30-Z4** a una temperatura menor, sin embargo, en esta zona la superficie es lisa y se observa una mayor distancia entre cada tubo, asimismo, se puede ver que el diámetro de los NTC disminuyó. Para la muestra **S-005-800-30-Z5** y **S-005-850-30-Z5** las diferencias son notables, ya que, en la primera se observa NTC lisos y delgados ([figura 3.10 c](#)), además, se nota que los NTC más delgados se enredan entre sí, mientras que los nanotubos con mayor diámetro tienden a alinearse, también, se ve que la distancia entre cada tubo es menor. De modo contrario, al aumentar la temperatura la morfología cambia a una estructura lisa pero desordenada ([figura 3.10 d](#)) con una distancia mayor entre cada uno, otra

diferencia notable es el aumento en el diámetro y la formación de algunas estructuras en forma de “Y”, además, se ven algunos nanotubos rotos que se aglomeran entre sí. Por último, las muestras **S-005-800-30-Z7** y **S-005-850-30-Z7**, al igual que las muestras anteriores su diferencia en morfología y diámetro de los NTC es muy notable, ya que, en la [figura 3.10 e](#) se ven NTC delgados, lisos y desordenados, los NTC más delgados se observan más desordenados, mientras que los nanotubos de mayor diámetro tienen un dirección preferencial y tienden a alinearse, sin embargo, al aumentar la temperatura se encuentran NTC cortos y desordenados con algunas estructuras en forma de “Y” ([figura 3.10 f](#)) con un diámetro mucho mayor en comparación con una temperatura menor, además, se notan nanotubos rotos principalmente aglomerados. Se encontró que la temperatura tiene una influencia importante en la morfología y diámetro de los NTC con una relación directamente proporcional, ya que, al aumentar la temperatura, el diámetro de los NTC aumento considerablemente, como se muestra en la [figura 3.11](#), además, se encontraron más NTC rotos y aglomerados. Se ha mencionado que la temperatura de reacción muestra una relación directamente proporcional con el diámetro medio de los NTCM, por lo cual, se esperaría que a medida que aumenta la temperatura de crecimiento, se produce más aglomeración, lo que da como resultado partículas de catalizador de mayor tamaño [\[73\]](#) debido al efecto de sinterización de las partículas de catalizador en pequeños aglomerados de partículas de catalizador que forman partículas más grandes [\[127\]](#), además, el espesor de la pared CNT aumentaría. Esto se debe al hecho de que la cinética de la reacción de deposición de vapor aumenta con la temperatura, causando una deposición más rápida y dando como resultado tubos con paredes más gruesas [\[128\]](#), este comportamiento, fue similar para nuestras muestras. También se puede observar, que para una temperatura de 850 ° C la muestra **S-005-850-30-Z7** localizada al inicio del horno 2, fue la que presento mayor cantidad de NTC aglomerados, rotos y principalmente cortos, esto se le puede atribuir a la disminución de temperatura que existe entre los dos hornos, al encontrarse una pequeña separación entre cada uno.



**FIGURA 3. 10** Comparación morfológica de los NTCM a diferentes temperaturas de reacción en las diferentes zonas del tubo (a) S-005-800-30-Z4, (b) S-005-800-30-Z5, (c) S-005-800-30-Z7, (d) S-005-800-30-Z4, (e) S-005-800-30-Z5 y (f) S-005-800-30-Z7.



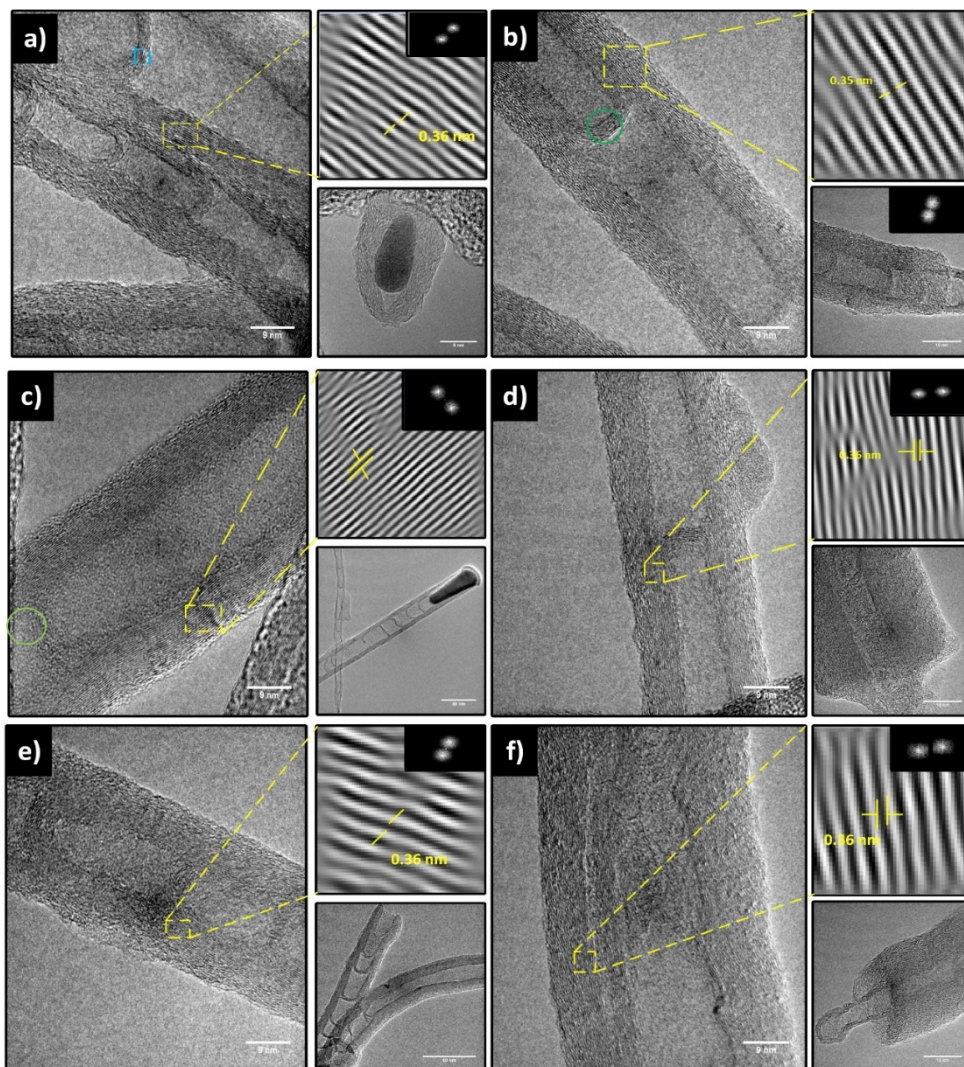
**FIGURA 3. 11** Diámetros obtenidos para los NTCM, observando un aumento en el diámetro con respecto a la temperatura de síntesis.

### 3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).

En esta sección analizaremos las imágenes obtenidas mediante MET y las imágenes de MET-AR. Para la medición de las distancias interplanares, número de capas y el diámetro interno se utilizaron los softwares Gatan Microscopy Suite e ImageJ. Esta técnica de caracterización proporciona principalmente información sobre la morfología e información cristalográfica.

En la [figura 3.12](#), se muestran un NTCMP-N obtenido a 800°C y 850°C para cada flujo de gas de arrastre de las muestras descritas anteriormente. Todas las muestras presentaron una estructura de tipo bambú característicos de los NTC dopados con nitrógeno. Se encontró que el número de capas gráficas y la distancia interplanar no tuvo un cambio muy notable al aumentar la temperatura, ya que se encontró en el rango de capas gráficas fue entre 19 y 23, en el caso de la distancia interplanar, estuvo entre 0.35 nm y 0.36 nm. La distancia

interplanar fue mayor a la distancia interplanar de grafito (0.336 nm). Este aumento se debe probablemente a la curvatura de las láminas de grafeno que se modifica por el radio del tubo [129]. El diámetro interno a una temperatura de 800°C, fue disminuyendo al avanzar hacia la zona 7. Sin embargo, para una temperatura de 850°C el orden no fue similar, ya que, el mayor diámetro interno tuvo una longitud de 14.85 nm y corresponde a la zona 7. Una diferencia que se pudo observar claramente fue la presencia de partículas catalíticas en las puntas de los NTCMP-N a 800°C, ya que, a una temperatura mayor no se encontró ninguna partícula catalítica en las puntas, sin embargo, se pudieron apreciar diferentes estructuras en las puntas de los NTCMP-N.

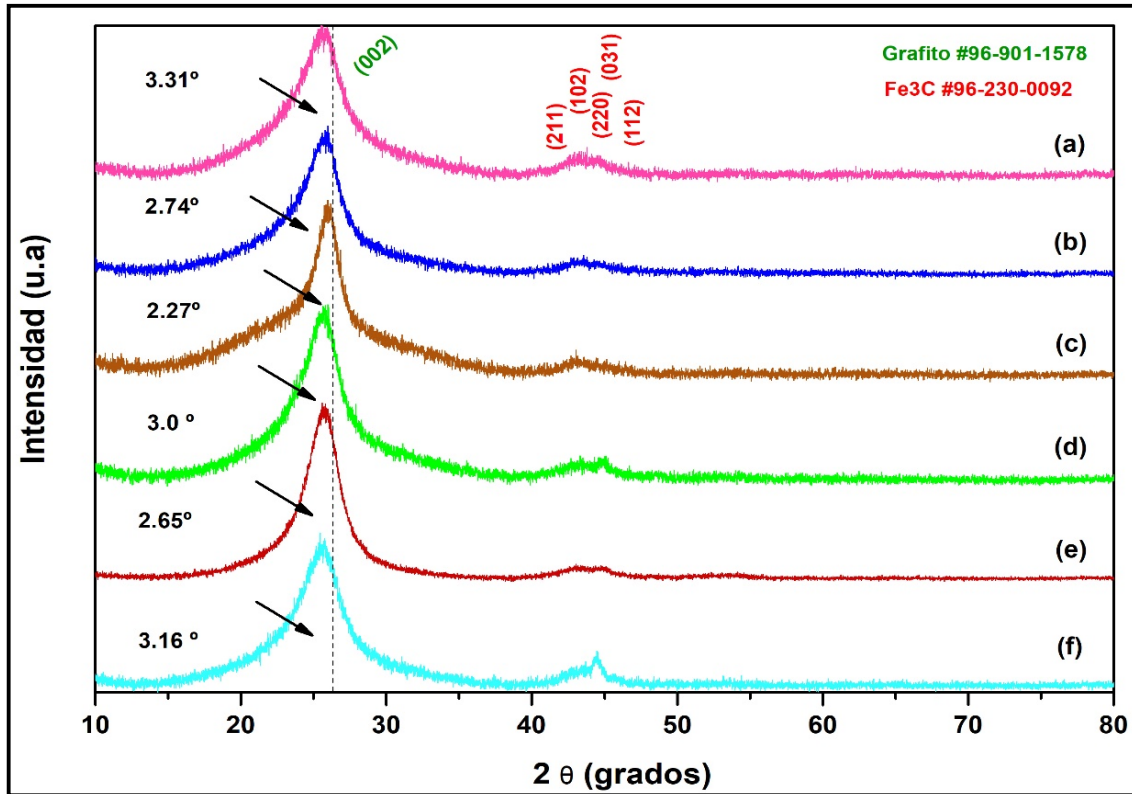


**FIGURA 3. 12** Micrografías MET de los NTCMP-N a) S-005-800-30-Z4, b) S-005-850-30-Z4, c) S-005-800-30-Z5, d) S-005-850-30-Z5, e) S-005-800-30-Z7 y f) S-005-850-30-Z7.

### 3.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Esta técnica se utiliza principalmente para conocer las fases presentes en nuestros NTCM, además, se puede calcular el espaciado entre capas y el tamaño de cristalito. El patrón de DRX está cerca de la del grafito debido a su naturaleza intrínseca [129]. El espacio entre capas se calcula desde su posición utilizando la ley de Bragg. En la [figura 3.13](#) muestra los patrones de difracciones de rayos X obtenidos en las 3 zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. Todos difractogramas exhiben la fase de grafito característica de las nanoestructuras de carbono, además, la fase del carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C) también se encuentra presente con menor intensidad. La fase del carburo de hierro se formó durante la síntesis siendo estos, el catalizador encargado para el crecimiento de NTCM, quedando atrapado dentro de las estructuras tubulares. Los picos localizados en la fase del Fe<sub>3</sub>C corresponden a los planos (211), (102), (220), (031) y (112), respectivamente. Estos picos presentaron una baja intensidad, principalmente en las muestras **S-005-8500-30-Z5 (b)** y **S-005-850-30-Z5 (e)**, ya que, debido a la baja concentración de catalizador utilizada, el tamaño de partícula es muy pequeño, asimismo, los picos no se encuentran muy definidos a excepción de las muestras **S-005-850-30-Z4 (f)** y **S-005-850-30-Z7 (f)**, para este caso el plano (031) se observan definidos, principalmente la muestra **S-005-850-30-Z7**, esto nos podría indicar que el aumento de temperatura ocasiono un aumento el tamaño de partícula para la última zona y tienen la suficiente dimensión para que sus picos se definan bastante bien. Para la fase del grafito (002), se puede ver que todas las muestras presentaron un corrimiento a ángulos menores y se notan algunas diferencias en el tamaño del ancho medio, señaladas con una flecha negra en la figura, sin embargo, se puede ver que este valor no muestra relación con la temperatura, ya que, el mayor valor para una temperatura de 800 ° C se localiza en la zona, por otro lado, el mayor valor para 850 ° C está ubicado en la zona 7. La muestra **S-005-800-30-Z4** presenta un valor de ancho medio de 3.31 nm, el cual, es el mayor valor que se obtuvo en todas las muestras, lo que nos indica la presencia de dos componentes, para este caso se puede inferir que la fase de grafito turbostrático está en mayor proporción. Por otra parte, el menor valor de ancho medio fue de

2.27 nm, correspondiente a la muestra **S-005-800-30-Z5**. En la [tabla 3.7](#), se muestra el tamaño de cristal obtenido en cada una de las síntesis.



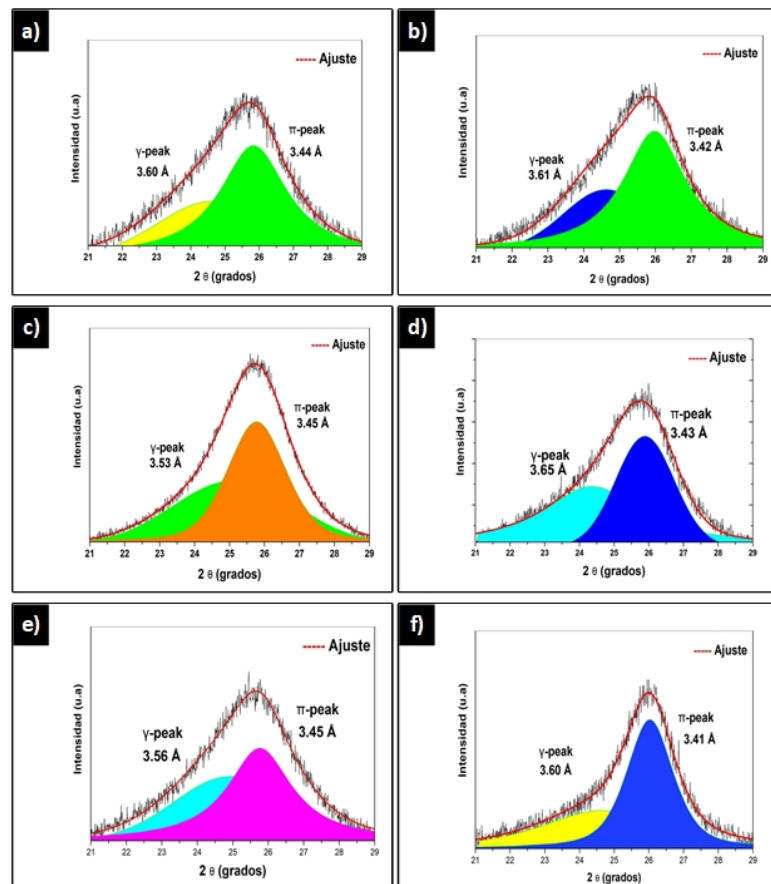
**FIGURA 3. 13** Datos de DRX de las muestras de NTCM-N para todas las muestras.

**TABLA 3. 7** Datos del tamaño del cristal y ancho medio.

Muestra	FWHM (°)	Centro (2 θ)	Tamaño del cristalito (nm)
<b>S-005-800-30-Z4</b>	3.31	25.53	2.57
<b>S-005-800-30-Z5</b>	2.74	25.99	3.11
<b>S-005-800-30-Z7</b>	2.27	26	3.75
<b>S-005-850-30-Z4</b>	3	25.99	2.84
<b>S-005-850-30-Z5</b>	2.65	25.59	2.21
<b>S-005-850-30-Z7</b>	3.16	25.45	2.69

Para conocer los compuestos que se encuentran en el pico (002) que generan un mayor ancho medio en los NTCM, se realizó la deconvolución entre 21° y 29

° como se observa en la [figura 3.13](#), (a) S-005-800-30-Z4, (b) S-005-800-30-Z5, (c) S-005-800-30-Z7, (d) S-005-850-30-Z4, (e) S-005-850-30-Z5, (f) S-005-850-30-Z7, las muestras tienen mayor área de carbón grafítico, a excepción de la muestra S-005-800-30-Z5, para una temperatura de 800 ° C, se nota en la primera zona presenta la menor cantidad de carbono turbostrático, cambiar la posición a la zona 5, el carbón turbostrático aumento, al pasar al segundo horno el carbón grafítico volvió a aumentar casi similar a la zona 4. Al aumentar la temperatura la composición del carbón turbostrático y carbón grafítico tuvo un comportamiento similar que, para una temperatura menor, aunque con un aumento ligeramente mayor en el carbón grafítico, como se muestra en la [tabla 3.8](#), también se nota que la distancia interplanar tuvo un cambio significativo en al aumentar la temperatura, ya que, disminuyo el espaciado del  $d_{002}$  para pico  $\gamma$  y aumento para el pico  $\pi$ . El ancho medio de los NTCM fue menor con una temperatura de 850 ° C para el pico  $\gamma$  y pico  $\pi$ .



**FIGURA 3. 14** Graficas de deconvolución de los NTCM-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

**TABLA 3. 8** Datos obtenidos de la deconvolución de los NTCM-N.

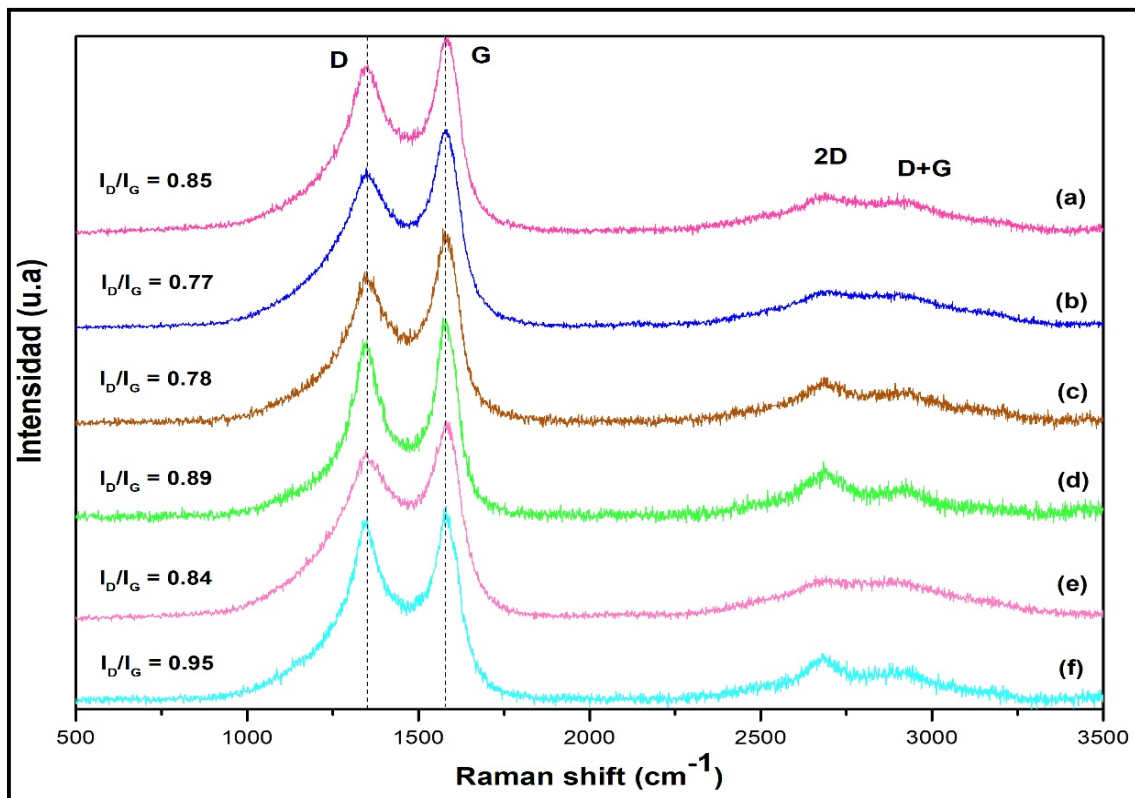
Centro de gravedad		$d_{002}$ (Å)		FWHM		Área bajo la curva (%)	
Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)	Pico (γ)	Pico (π)
24.635	25.832	3.60	3.44	3.7674	2.3997	39.4277	60.5722
24.380	25.887	3.65	3.43	3.5148	1.9956	50.8435	49.1584
24.638	26.027	3.60	3.41	4.140	1.596	40.1660	59.8339
24.630	25.973	3.61	3.42	2.8298	2.1209	35.8876	64.1123
25.150	25.772	3.53	3.45	4.0183	1.9892	48.0256	51.9743
24.927	25.762	3.56	3.45	3.7282	2.1926	48.9918	53.0081

### 3.3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

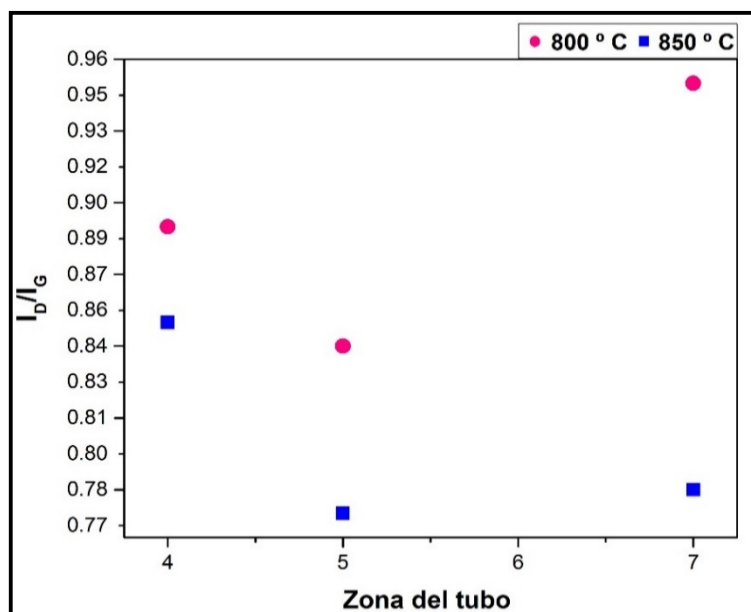
La mejor manera de medir la calidad de los NTC es mediante espectroscopia Raman, ya que, te proporciona dos bandas características que representan el grado de cristalinidad y grafitización, así como, el grado de desorden que presentan por defectos en la estructura o posibles partículas de carbono amorfo, en la [figura 3.15](#), se puede ver el efecto del aumento de temperatura en los NTCM, en todas las muestras se observaron 4 bandas principales, la banda D se localizó entre  $1349\text{ cm}^{-1}$ - $1352\text{ cm}^{-1}$ , lo cual se encuentra en el rango del grafito, la banda G se encontró entre  $1573\text{ cm}^{-1}$  y  $1582\text{ cm}^{-1}$ , para todas las muestras esta banda fue mayor en comparación con la banda D, lo cual nos indica que todos los NTCM presentan menos defectos y un mayor grado de grafitización, de entre todas la que presentó menor intensidad en la banda D fue la muestra **S-005-800-30-Z7**, de modo similar se observó una mayor intensidad en la banda G en esta muestra, un cambio notable que se apreció en la banda 2D localizada entre  $2683\text{ cm}^{-1}$  y  $2699\text{ cm}^{-1}$ , para una temperatura de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en la muestra **S-005-800-30-Z7** la banda 2D se puede notar más definida, sin embargo, al aumentar la temperatura la muestra **S-005-850-30-Z4** y **S-005-850-30-Z7** mostraron la banda 2D bien definida y con mayor intensidad. En todas las

muestras la banda D+G estuvo presente, pero con baja intensidad y no muy definida.

Por último, la mayor diferencia se observó en la relación ID/IG, ya que, con una menor temperatura la relación fue menor, principalmente en la muestra **S-005-800-30-Z5**, pero con el aumento de temperatura la relación aumento, por lo cual, se puede decir que el aumento de temperatura tuvo un cambio directamente proporcional con la relación ID/IG. En la [figura 3.16](#) se muestra el cambio de la relación ID/IG con el aumento en la temperatura. Se esperaría que al tener una menor temperatura la bencilamina podría no descomponerse para llevar a cabo la formación de pentágono, sin embargo, para nuestras muestras ocurrió lo contrario, esto podría deberse al alto flujo de arrastre utilizado.



**FIGURA 3. 15** Gráfica de espectroscopia Raman de los NTCM-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

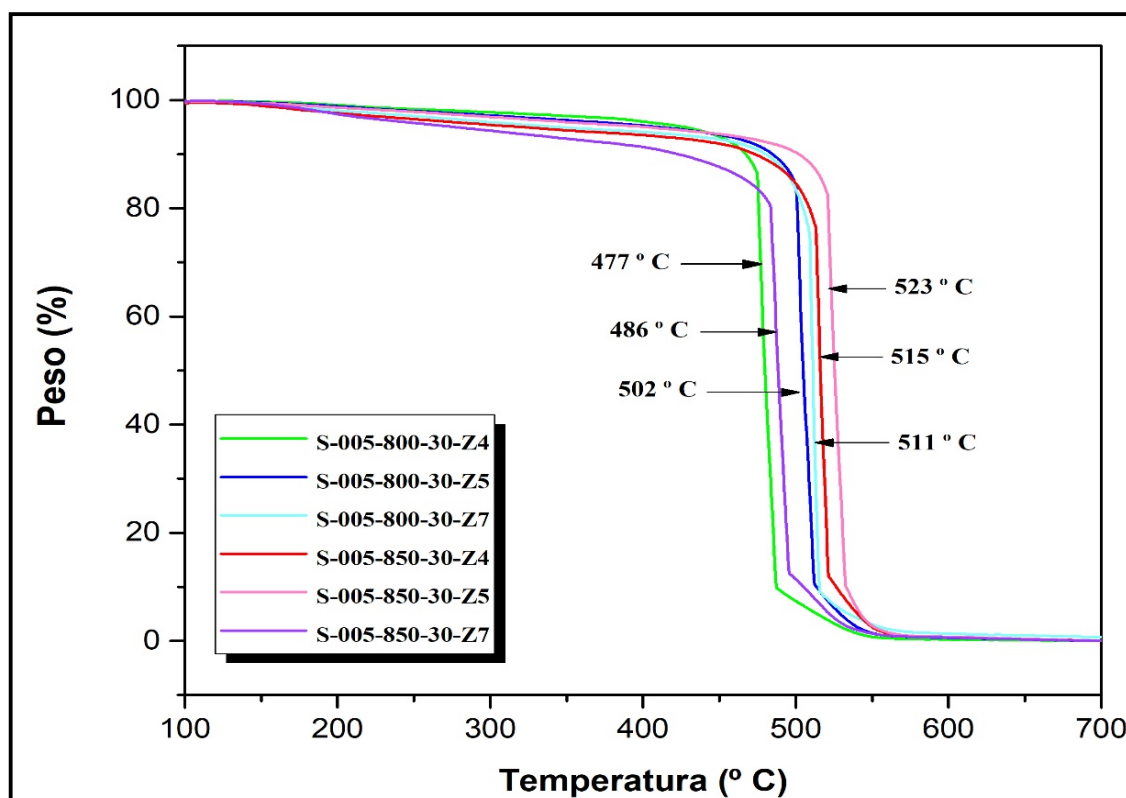


**FIGURA 3.16** Relación ID/IG de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

### 3.3.5 TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).

En la [figura 3.17](#) se muestran las curvas de calentamiento con respecto al porcentaje en peso de los NTCM. En todas las muestras a 800 ° C y 850 ° C se obtuvieron dos curvas características de pérdida la primera curva se da entre 477 ° C y 521 ° C, mientras que la segunda de localizo entre 481 ° C y 523 ° C, una tercera pérdida se encontró entre 484 ° C y 527 ° C y por ultimo una cuarta pérdida entre 487 ° C y 531 ° C, a excepción de la muestra **S-005-800-30-Z7**, la cual no presento este perdida. Todas las muestras tuvieron perdidas mayor al 99 % en peso, además, todas presentaron una ligera pérdida de peso del 2 % y 8 % en peso a temperaturas menores a 500 ° C, sin embargo, para la muestra **S-005-850-30-Z7** la pérdida fue mayor, está pérdida podría estar atribuida al carbón amorfo. Las muestras **S-005-800-30-Z4** (línea verde) y **S-005-850-Z7** (línea morada) tuvieron la menor temperatura de oxidación en comparación con todas las muestras con un valor de 477 ° C y 486 ° C, respectivamente. Estas bajas temperaturas de oxidación nos indican que la estabilidad térmica del material no es muy buena, este resultado se le puede atribuir a las diferentes morfologías encontradas por MEB, donde se observaron aglomerados y NTC cortos. Por otra

parte, la muestra **S-005-850-30-Z5** (línea rosa) tuvo una temperatura de oxidación máxima a 523 ° C que fue la mayor temperatura de oxidación, la cual no es muy buena, pero si razonablemente intermedia. En la [tabla 3.9](#) se muestran los datos de temperatura de oxidación y peso residual obtenidos en cada muestra, asimismo, se observa que el efecto de incrementar la temperatura de síntesis no fue muy notable, sin embargo, se puede notar que la estabilidad térmica mejoró ligeramente a una temperatura más alta al comparar la muestra **S-005-800-30-Z5** y **S-005-850-30-Z5**. En cuestión del peso residual, todas las muestras tuvieron una pérdida de más del 99 % en peso con un residuo menor a 0.1% en peso, por lo tanto, se podría decir que nuestros NTC tuvieron una alta pureza en partículas de hierro. Esto se demostró mediante MEB y MET, así como, en DRX al no encontrar partículas catalíticas en las paredes externas y en las puntas de los NTCMP, además los picos característicos de la fase del carburo de hierro no presentaron una gran intensidad en todas las muestras.



**FIGURA 3. 17** Análisis TGA con la relación de la temperatura con respecto al tiempo de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

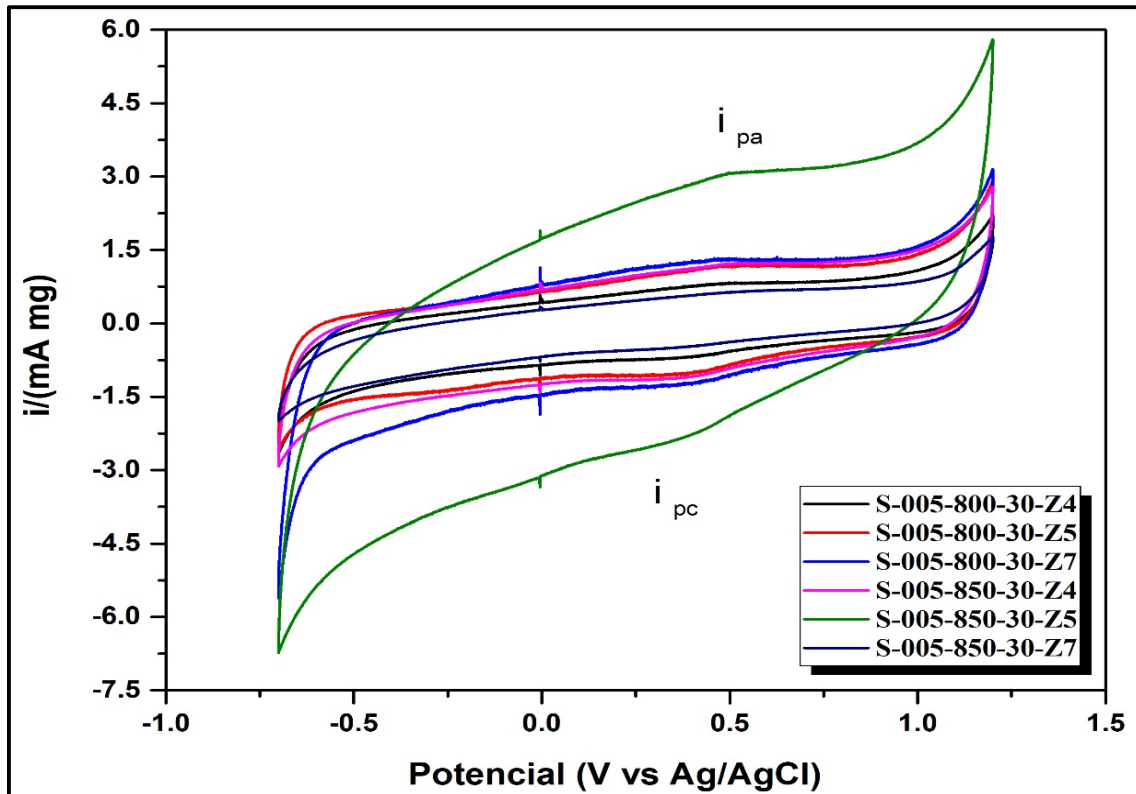
**TABLA 3. 9** Datos obtenidos de temperatura de oxidación y peso residual de las muestras.

Muestra	Temperatura de oxidación (° C)	Peso inicial (mg)	Peso final (%)
<b>S-005-800-30-Z4</b>	477	1.444	0.000213
<b>S-005-800-30-Z5</b>	502	1.652	0.07
<b>S-005-800-30-Z7</b>	511	1.460	0.07
<b>S-005-850-30-Z4</b>	515	1.299	0.02
<b>S-005-850-30-Z5</b>	523	1.454	0.04
<b>S-005-850-30-Z7</b>	486	1.661	0.02

### 3.3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Otra caracterización en la que se observó el efecto de la temperatura fue voltamperometría cíclica, de esta manera podremos observar la respuesta eléctrica del nanomaterial en cuestión ante un barrido de potencial. En la [figura 3.18](#), se presentan los voltamperogramas correspondientes a 800 ° C y 850 ° C, se puede ver que todas las muestras presentaron procesos redóx, aunque la intensidad de  $i_{pa}$  y  $i_{pc}$  cambio para cada una, la mayor diferencia se da en el área de transferencia de carga, ya que, a mayor temperatura el área aumento notablemente. Al comparar la muestra **S-005-800-30-Z4** y **S-005-850-30-Z4** se puede ver un aumento en la transferencia de carga con una temperatura mayor, por otra parte, la intensidad de  $i_{pa}$  no tuvo una gran diferencia en comparación con la intensidad de  $i_{pc}$  que presento un aumento del 42.85 % con una temperatura mayor. La diferencia más evidente se da entre la zona **S-005-800-30-Z5** y **S-005-850-30-Z5**, en esta última, se observa aumento en el área de transferencia de carga dos veces mayor que la muestra **S-005-800-30-Z5**, además esta muestra fue la que presento mayor área de transferencia, con respecto a las intensidades  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  también se notó un aumento del 54.38% y 25.92 %, respectivamente. Por último, si comparamos la muestra **S-005-800-30-Z7** y **S-005-850-30-Z7**, se observa que a mayor temperatura de síntesis el área de transferencia de carga disminuyo, al igual que la intensidad de  $i_{pc}$ . Este resultado podría atribuirse a una mayor presencia de impurezas o carbono

amorfo, lo cual coincide con MEB al tener NTCM-N aglomerados y rotos, así como, en Raman y TGA, donde una relación  $I_D/I_G$  fue mayor y presento una baja temperatura de oxidación. La relación  $i_{pa}/i_{pc}$  para una temperatura de 800 ° C un proceso cuasi-reversible para las 3 muestras, sin embargo, con el aumento de temperatura se observó un proceso cuasi-reversible para la muestra **S-005-850-30-Z4** y procesos reversibles para **S-005-850-30-Z5** y **S-005-850-30-Z7**.



**FIGURA 3. 18** Voltamperometría cíclica de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

En la [tabla 3.10](#), contiene los valores de  $i_{pa}$ ,  $i_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  y la relación  $i_{pa}/i_{pc}$  de todas las muestras. Los NTCM-N obtenidos en la muestra **S-005-850-30-Z5** presento resultados electroquímicos interesantes al tener una mayor transferencia de carga. Sería importante investigar las razones de estas diferencias tan marcadas.

**TABLA 3. 10** Datos de los picos anódicos y catódicos todas las muestras de NTCMP-N.

Muestra	$I_{pa}$ (mA/mg)	$I_{pc}$ (mA/mg)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$I_{pa}/I_{pc}$
<b>S-005-800-30-Z4</b>	0.06	0.08	0.53	0.34	0.75
<b>S-005-800-30-Z5</b>	0.13	0.20	0.48	0.33	0.65
<b>S-005-800-30-Z7</b>	0.138	0.17	0.48	0.38	0.81
<b>S-005-850-30-Z4</b>	0.08	0.20	0.51	0.28	0.4
<b>S-005-850-30-Z5</b>	0.44	0.34	0.49	0.33	1.29
<b>S-005-850-30-Z7</b>	0.06	0.05	0.53	0.31	1.2

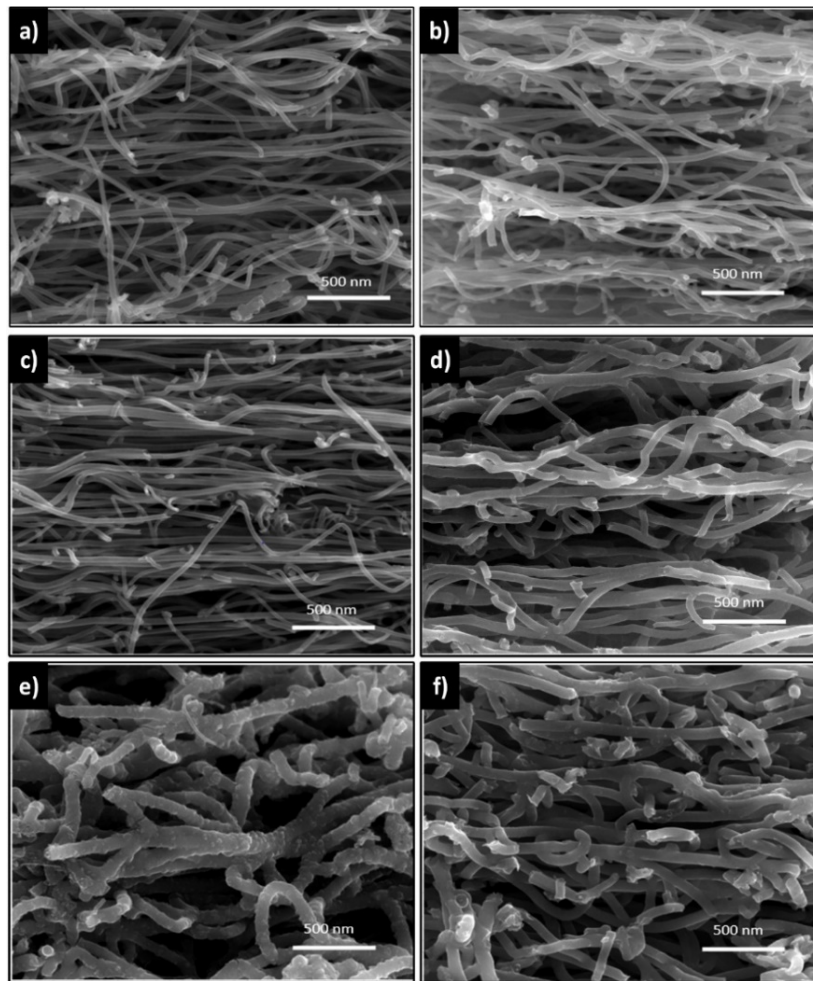
### 3.4 ANALISIS CON AUMENTO DE FLUJO

Por último, analizamos el cambio de los NTCMP-N al variar el flujo de arrastre en 2.4 l/min, 3.0 l/min y 3.6 l/min con una temperatura de 800 ° C y 850 ° C, para la zona 5, las muestras analizadas fueron **S-005-800-24-Z5**, **S-005-800-30-Z5**, **S-005-800-36-Z5**, **S-005-850-24-Z5**, **S-005-850-30-Z5** y **S-005-850-36-Z5**. Para conocer de esta manera el efecto del flujo de arrastre y saber si hay algún cambio con en la temperatura al aumentar el flujo de arrastre, cada una de las muestras se caracterizó por microscopia electrónica, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, termogravimetría y voltamperometría cíclica.

#### 3.4.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

En la [figura 3.19](#) se muestran las micrográficas de los NTCMP-N obtenidas con un flujo de 2.4 l/min, 3.0 l/min y 3.6 l/min. En la [figura 3.19 a](#) se muestra la imagen MEB de la muestra **S-005-800-24-Z5**, en esta zona con un flujo de 2.4 l/min a una temperatura de 800 °C se observaron NTCMP-N delgados y desordenados, es decir, sin una dirección preferencial de crecimiento. También se pueden ver algunos NTCMP-N rotos y con un diámetro mayor con respecto a los demás. Los NTCMP-N más delgados se enredaban entre si (**circulo rojo**). Es comportamiento también se dio en la muestra **S-005-800-30-Z5** al aumentar el flujo a 3.0 l/min

los, como se muestra en la [figura 3.19 c](#). En esta muestra los NTCMP-N presentan con un mejor orden en comparación con un flujo menor, además, se nota una menor separación entre cada NTC y los NTC aglomerados están en menor cantidad. Por otra parte, si aumentamos el flujo a 3.6 l/min la diferencia en la morfología se ve más evidente como se muestra en la zona **S-005-800-36-Z5** ([figura 3.19 e](#)), ya que los NTCMP-N tienen un diámetro mayor, esto podría atribuirse al alto flujo de gas de arrastre, lo cual ocasiona que las partículas catalizadoras choquen entre sí y se aglomeren debido a la alta difusión, provocando la formación de NTCMP-N de mayor diámetro. Además, se observan algunas nanoestructuras en forma de “Y” y algunos NTCMP-N rotos. De manera similar, cuando comparamos el cambio en el flujo de gas de arrastre a una temperatura de 850 °C, la diferencia en morfología en los tres tipos de flujo cambia notablemente. La [figura 3.19 b](#) corresponde a la muestra **S-005-850-24-Z5**, en este caso los NTCMP-N son muy delgados y la separación entre cada uno es grande, sin embargo, también se encuentran algunos NTCMP-N enredados entre sí, principalmente los NTCMP-N de menor diámetro ([circulo morado](#)). Al aumentar el flujo a 3.0 l/min en la muestra **S-005-850-30-Z5**, los NTCMP-N tuvieron un aumento en el diámetro ([figura 3.19 d](#)). En esta imagen se observan NTCMP-N desordenados, inclusive se logran ver algunos NTCMP-N rotos y estructuras en forma de Y ([circulo verde](#)). Por último, en la [figura 3.19 f](#), la cual corresponde a la muestra **S-005-850-36-Z5**, el aumento se puede distinguir, ya que como se mencionó anteriormente, con un alto flujo de gas de arrastre las partículas catalizadoras tienden a ser mas grande, provocando un crecimiento de NTCMP-N de gran diámetro. En esta zona la cantidad de NTCMP-N rotos y con estructura en forma de Y fue mayor ([cuadro azul](#)).

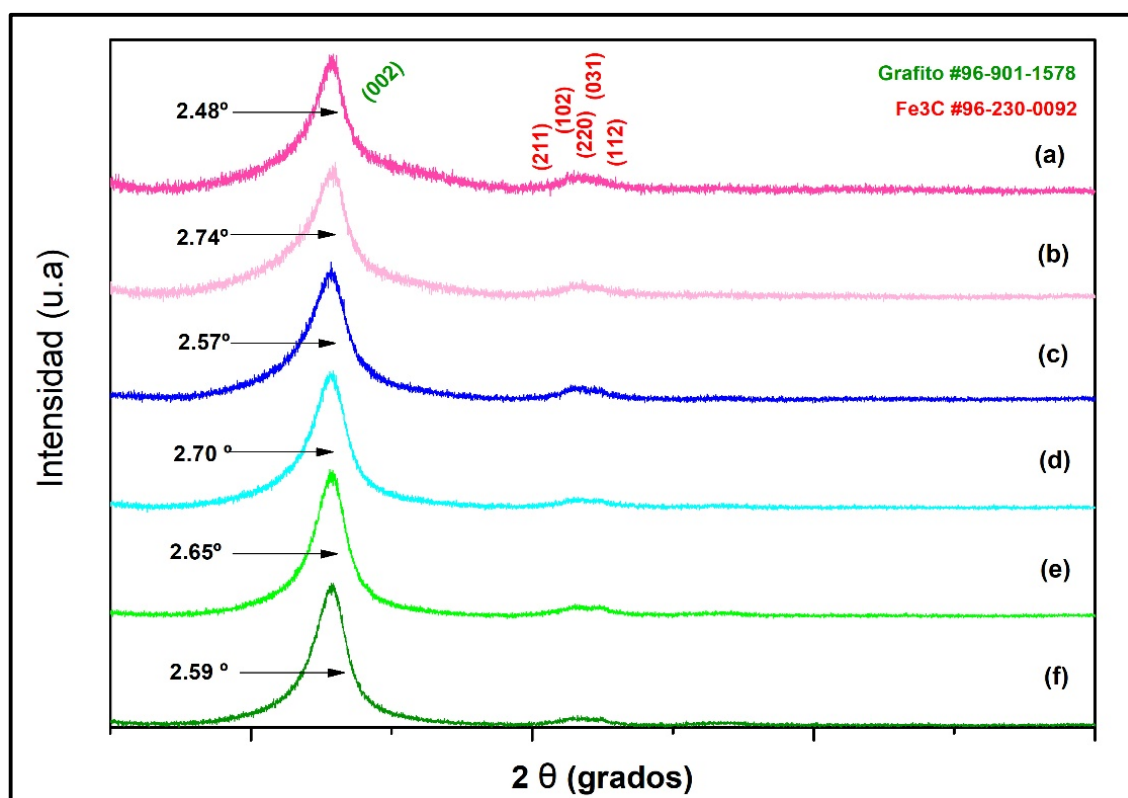


**FIGURA 3. 19** Comparación morfológica de los NTCM a diferentes flujos de gas de arrastre en la zona 5 (a) S-005-800-24-Z5, (b) S-005-850-24-Z5, (c) S-005-800-30-Z5, (d) S-005-850-30-Z5, (e) S-005-800-36-Z5 y (f) S-005-850-36-Z5.

### 3.4.2 DIFRACCION DE RAYOS X

En la [figura 3.20](#) corresponde a los difractogramas de las muestras mencionadas anteriormente. La variación de flujo de arrastre de 2.4 a 3.0 l/min no tuvo un cambio muy significativo. En todas las muestras se encontró la fase del carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) con una baja intensidad, además los picos no están muy definidos. Los picos localizados en la fase del  $\text{Fe}_3\text{C}$  corresponden a los planos (211), (102), (220), (031) y (112), respectivamente. Las muestras **S-005-800-30-Z5 (b)** y **S-005-850-36-Z5 (e)** presentan la intensidad más baja de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , por otra parte, la muestra S-005-800-24-Z5 presenta mayor intensidad, aunque la

diferencia no se observa a simple vista. Por lo tanto, deducimos que la variación del flujo de gas de arrastre no presenta un gran cambio en la fase Fe<sub>3</sub>C a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C. En el caso de la fase gráfica (002), el corrimiento hacia la izquierda (ángulos menores) se puede notar en todas las muestras , asimismo, se notan algunas diferencias en el tamaño del ancho medio, señaladas con una flecha negra en la [figura 3.20](#), sin embargo, se puede ver que este valor no muestra relación con una temperatura de 800 ° C, ya que, el mayor valor a esta temperatura se da en la muestra **(b) S-005-800-30-Z5**, el cual, es el mayor valor encontrado en esta comparación. Para una temperatura de 850 °C, en ancho medio disminuyo al aumentar el flujo de gas de arrastre. El tamaño del cristalito de la fase de grafito para una temperatura de 800 ° C tampoco tuvo una dependencia al flujo de gas de arrastre, contrario a esto a 850 ° C, el tamaño incremento a valores de flujo mayores. En la [tabla 3.11](#), se encuentran los valores obtenidos del tamaño de cristal.



**FIGURA 3. 20** Datos de DRX de las muestras de NTCM-N para todas las muestras.

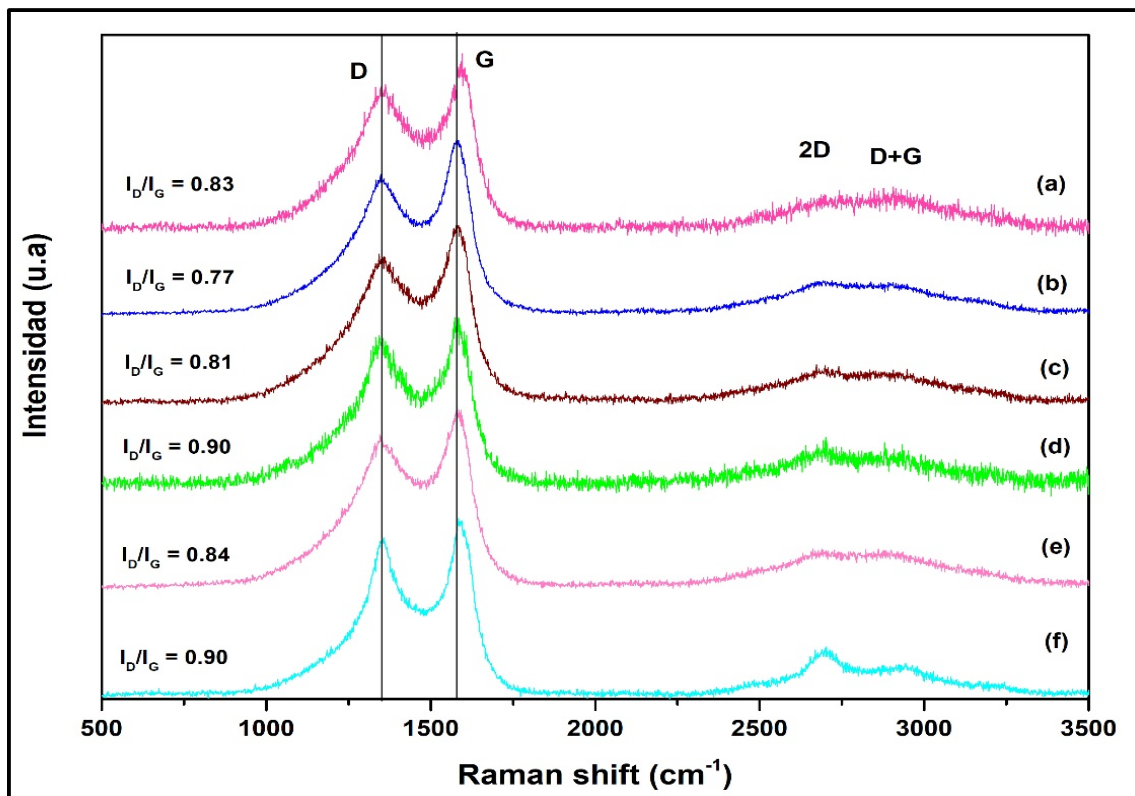
**TABLA 3 11.** Datos del tamaño del cristal y ancho medio.

Muestra	FWHM (°)	Centro (2 $\theta$ )	Tamaño del cristalito (nm)
<b>S-005-800-24-Z5</b>	2.48	25.88	3.43
<b>S-005-800-30-Z5</b>	2.74	25.99	3.11
<b>S-005-800-36-Z5</b>	2.57	25.68	3.31
<b>S-005-850-24-Z5</b>	2.70	25.85	3.15
<b>S-005-850-30-Z5</b>	2.65	25.69	3.21
<b>S-005-850-36-Z5</b>	2.59	25.85	3.29

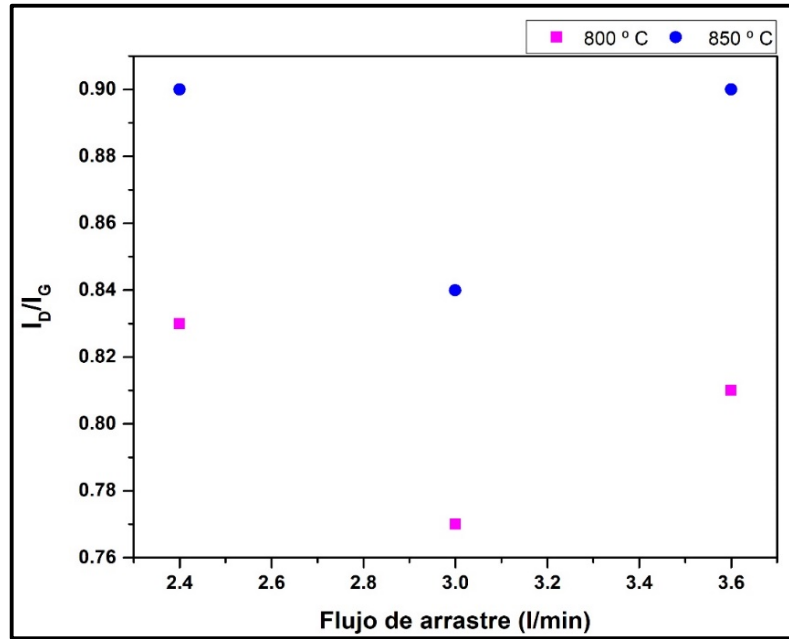
### 3.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la [figura 3.21](#), se puede ver el efecto del aumento de flujo de arrastre en los NTCMP-N en las muestras **S-005-800-24-Z5**, **S-005-800-30-Z5**, **S-005-800-36-Z5**, **S-005-850-24-Z5**, **S-005-850-30-Z5** y **S-005-850-36-Z5**. En todas las muestras se observaron 4 bandas principales, la banda D se localizó entre  $1347\text{ cm}^{-1}$ - $1353\text{ cm}^{-1}$ , lo cual se encuentra en el rango del grafito, la banda G se encontró entre  $1579\text{ cm}^{-1}$  y  $1588\text{ cm}^{-1}$ , para todas las muestras esta banda fue mayor en comparación con la banda D, lo cual nos indica que todos los NTCMP-N presentan menos defectos y un mayor grado de grafitización. La banda 2D se encontró entre  $2693\text{ cm}^{-1}$  y  $2702\text{ cm}^{-1}$ , en todas las muestras. Por último, la banda G+D estuvo presente entre  $2884\text{ cm}^{-1}$  y  $2941\text{ cm}^{-1}$ . La variación del flujo de arrastre a una temperatura de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no tuvo cambios apreciables. El cambio más notable fue en la relación ID/IG, ya que, el menor valor se presentó en la muestra **S-005-800-30-Z5**, esto posiblemente nos indica que para esta muestra los NTCMP-N presentan menos defectos e impurezas en su estructura. Al aumentar la temperatura a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  con los diferentes flujos, una diferencia se observó en la banda 2D, debido a que esta banda en la muestra **S-005-850-36-**

**Z5** se aprecia más definida. De manera similar a las muestras con un flujo de 800 °C, la muestra que presento una menor relación en la banda ID/IG con un valor de 0.84 fue **S-005-850-30-Z5**, sin embargo, con una menor temperatura la relación fue menor en los tres flujos de arrastre. Asimismo, se puede percibir como el aumento de flujo de gas de arrastre no fue proporcional a la relación ID/IG. En la [figura 3.22](#), se observa la gráfica de flujo de arrastre con respecto a la relación ID/IG.



**FIGURA 3 21.** Gráfica de espectroscopia Raman de los NTCM-N con diferentes flujos de gas de arrastre a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

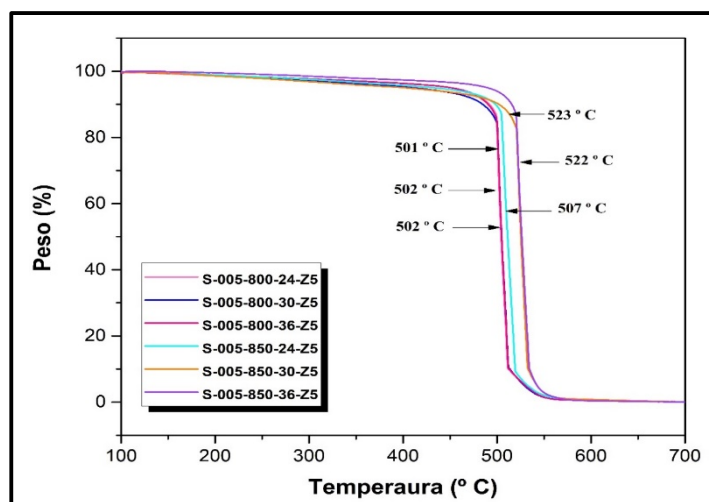


**FIGURA 3 22.** Relación ID/IG de los NTCMP-N en las diferentes zonas a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

### 3.4.4 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

En la [figura 3.23](#) se muestran las curvas de calentamiento con respecto al porcentaje en peso de los NTCM. En todas las muestras con un variación de flujo de 2.4 l/min a 3.6 l/min a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C se obtuvieron 4 curvas características de pérdida la primera curva se da entre 400 ° C y 550 ° C, mientras que la segunda de localizo entre 500 ° C y 521 ° C, la segunda pérdida se dio mientras que la segunda de localizo entre 501 ° C y 522 ° C, una tercera pérdida se encontró entre 507 ° C y 528 ° C y por ultimo una cuarta pérdida entre 509 ° C y 530 ° C, a excepción de la muestra **S-005-850-36-Z5**, la cual presento otra pérdida a 533 ° C. Todas las muestras tuvieron perdidas mayor al 99 % en peso, además, todas presentaron una ligera pérdida de peso del 5 % y 10 % en peso a temperaturas menores a 500 ° C, está pérdida podría estar atribuida al carbón amorfo. Las muestras **S-005-800-24-Z5 (línea rosa)**, **S-005-800-30-Z5 (línea azul)** y **S-005-800-36-Z5 (línea rosa)** tuvieron la menor temperatura de oxidación en comparación con todas las muestras con un valor de 507 ° C y 523 ° C, respectivamente. Estas bajas temperaturas de oxidación nos indican que la

estabilidad térmica del material no es muy buena, este resultado se le puede atribuir a las diferentes morfologías encontradas por MET y al ser una temperatura relativamente baja, los NTCMP-N no se formaron en gran cantidad o se encontraron NTCMP-N menos grafíticos. Por otra parte, la muestra **S-005-850-30-Z5** (línea rosa) tuvo una temperatura de oxidación máxima a 523 ° C que fue la mayor temperatura de oxidación, la cual no es muy buena, pero si razonablemente intermedia. En la [tabla 3.9](#) se muestran los datos de temperatura de oxidación y peso residual obtenidos en cada muestra, asimismo, se observa que el efecto de aumentar el flujo de gas de arrastre, se nota que el flujo y la temperatura van muy relacionados, ya que al aumentar el flujo de arrastre a una temperatura de 800 ° C la temperatura de oxidación máxima no fue tan alta, sin embargo, al aumentar la temperatura, así como, el flujo de arrastre estos valores aumentaron ligeramente. En cuestión del peso residual, todas las muestras tuvieron una pérdida de más del 99 % en peso con un residuo menor a 0.1% en peso, por lo tanto, se podría decir que nuestros NTC tuvieron una alta pureza en partículas de hierro. Esto se demostró mediante MEB y MET, así como, en DRX al no encontrar partículas catalíticas en las paredes externas y en las puntas de los NTCMP, además los picos característicos de la fase del carburo de hierro no presentaron una gran intensidad en todas las muestras.



**FIGURA 3.23.** Análisis TGA con la relación de la temperatura con respecto al tiempo de los NTCMP-N con diferentes flujos de gas de arrastre a una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

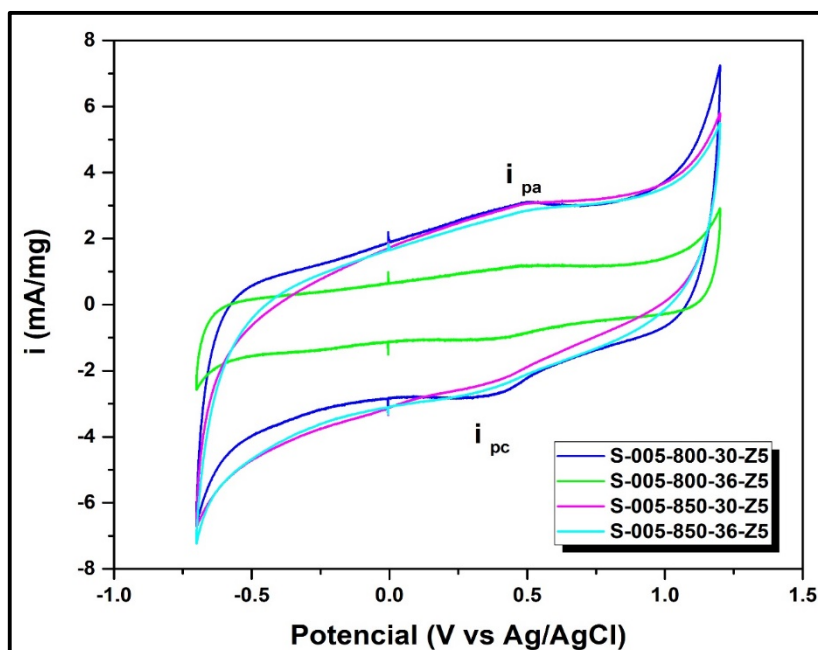
**TABLA 3 12.** Datos obtenidos de temperatura de oxidación y peso residual de las muestras.

Muestra	Temperatura de oxidación máxima (° C)	Peso inicial (mg)	Peso final (%)
<b>S-005-800-24-Z5</b>	501	1.54	0.01
<b>S-005-800-30-Z5</b>	502	1.652	0.7
<b>S-005-800-36-Z5</b>	502	1.54	0.02
<b>S-005-850-24-Z5</b>	507	1.73	0.03
<b>S-005-850-30-Z5</b>	523	1.454	0.04
<b>S-005-850-36-Z5</b>	522	1.78	0.04

### 3.4.5 VOLTAMPEROMETRIA

Con esta técnica fue posible conocer la respuesta de nuestros NTCMP-N a una corriente eléctrica ante un barrido potencial en presencia de una solución acida. Por cuestiones de tiempo y costo, no fue posible realizar las caracterizaciones de las muestras **S-005-800-24-Z5** y **S-005-850-24-Z5**. En la [figura 3.24](#), se presentan los voltamperogramas correspondientes a una variación de flujo de arrastre de 3.0 l/min y 3.6 l/min con una temperatura de 800 ° C y 850 ° C, correspondientes a las muestras **S-005-800-30-Z5**, **S-005-800-36-Z5**, **S-005-850-30-Z5** y **S-005-850-36-Z5**. En todas estas muestras se encontraron procesos de oxidación- reducción. La corriente  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  fue diferente en cada una, sin embargo, la mayor diferencia se da entre cada uno de los NTCMP-N es en el área de transferencia de carga. En el caso de un flujo de 3.6 l/min en la muestra **S-005-800-36-Z5**, el área de transferencia de carga aumento casi el triple de los que presento a un flujo menor, por otra parte, en el caso de las muestras **S-005-850-30-Z5** y **S-005-850-36-Z5** el aumento de flujo no tuvo un efecto muy significativo, ya que, como se muestra en la figura con un flujo de arrastre de 3.0 l/min y 3.6 l/min se observa un comportamiento casi similar, esto nos indica que flujo el área de trasferencias a mayor temperatura el área aumento notablemente. Al comparar la muestra **S-005-800-30-Z4** y **S-005-850-30-Z4** se

puede ver un aumento en la transferencia de carga con una temperatura mayor, por otra parte, la intensidad de  $i_{pa}$  no tuvo una gran diferencia en comparación con la intensidad de  $i_{pc}$  que presentó un aumento del 42.85 % con una temperatura mayor. La diferencia más evidente se da entre la zona **S-005-800-30-Z5** y **S-005-850-30-Z5**, en esta última, se observa un aumento en el área de transferencia de carga dos veces mayor que la muestra **S-005-800-30-Z5**, además esta muestra fue la que presentó mayor área de transferencia, con respecto a las intensidades  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  también se notó un aumento del 54.38% y 25.92 %, respectivamente. Por último, si comparamos la muestra **S-005-800-30-Z7** y **S-005-850-30-Z7**, se observa que a mayor temperatura de síntesis el área de transferencia de carga disminuye, al igual que la intensidad de  $i_{pc}$ . Este resultado podría atribuirse a una mayor presencia de impurezas o carbono amorfo, lo cual coincide con MEB al tener NTCM-N aglomerados y rotos, así como, en Raman y TGA, donde una relación  $I_D/I_G$  fue mayor y presentó una baja temperatura de oxidación. La relación  $i_{pa}/i_{pc}$  para una temperatura de 800 ° C un proceso cuasi-reversible para las 3 muestras, sin embargo, con el aumento de temperatura se observó un proceso cuasi-reversible para la muestra **S-005-850-30-Z4** y procesos reversibles para **S-005-850-30-Z5** y **S-005-850-30-Z7**.



**FIGURA 3 24.** Voltamperometría cíclica de los NTCMP-N en los diferentes flujos de gas de arrastre con una temperatura de 800 ° C y 850 ° C.

En la [tabla 3.13](#), contiene los valores de  $i_{pa}$ ,  $i_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  y la relación  $i_{pa}/i_{pc}$  de todas las muestras. Se observaron valores de área de transferencia de carga altos para las muestras **S-005-800-30-Z5**, **S-005-850-30-Z5** y **S-005-850-36-Z5**. Por otra parte, los NTCM-N obtenidos en la muestra **S-005-800-36-Z5** presento la menor transferencia de carga. Sería importante investigar las razones de estas diferencias tan marcadas.

**TABLA 3 13.** Datos de los picos anódicos y catódicos todas las muestras de NTCMP-N.

<b>Muestra</b>	<b><math>i_{pa}</math> (mA/mg)</b>	<b><math>i_{pc}</math> (mA/mg)</b>	<b><math>E_{pa}</math> (V)</b>	<b><math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>i_{pa}/i_{pc}</math></b>
<b>S-005-800-30-Z5</b>	0.13	0.20	0.48	0.33	0.65
<b>S-005-800-36-Z5</b>	0.21	0.64	0.49	0.35	0.32
<b>S-005-850-30-Z5</b>	0.44	0.34	0.49	0.33	1.29
<b>S-005-850-36-Z5</b>	0.17	0.27	0.50	0.32	0.63

# CONCLUSIONES

---

---

BRENDA IRAIS OREA CALDERON

La búsqueda de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas interesantes se ha intensificado las últimas décadas. Se han usado muy diversos materiales como precursores de carbono y también un sinnúmero de catalizadores para fabricar nanotubos de carbono. Un gran porcentaje de estos estudios se enfocan a las aplicaciones sin que se le ponga atención a las características morfológicas de los NTC. Tampoco ha sido muy popular el estudio del mecanismo de crecimiento de los NTC, ya que ya se han establecido dos principalmente, los cuales son muy conocidos por la comunidad que se desarrolla en este campo. No obstante este estos múltiples estudios aún no se establece finalmente un mecanismo realístico del crecimiento ya que hay una gran cantidad de morfologías que han sido publicadas y que están muy relacionadas tanto al tipo de material catalítico utilizado, al precursor del carbono y al método de fabricación.

Este trabajo de tesis logró dilucidar varios aspectos que pueden ser importantes para estrategias futuras para diseñar NTC específicos para una aplicación determinada. En particular donde la cantidad de nanotubos no sea importante.

En primer lugar se lograron fabricar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno con relativamente pocas capas y que además no contengan apreciables cantidades del catalizador. Las voltametrías nos indican que estos NTC pueden ser usados para sensores electroquímicos ya que no hay procesos redox en las ventanas de potencial donde fueron estudiados.

Los NTC fabricados aquí, presentan una buena calidad cristalina y una estabilidad térmica buena. Una característica interesante es que la distancia entre sus capas grafiticas en promedio fueron más grandes que la que otros NTC que se fabrican por métodos convencionales presentan.

No obstante que en DRX se observó la existencia de la fase cristalina de  $Fe_3C$  en las microscopías electrónicas fue difícil detectarlas lo cual podría significar un muy poco contenido de este material dentro de los NTC tal como se observó en los resultados de TGA y de voltametría cíclica.

Cabe mencionar que en este trabajo de tesis se realizaron 21 síntesis, variando los parámetros experimentales (flujo de gas de arrastre, concentración y temperatura) obteniendo morfologías diferentes y algunos casos similares, con resultados interesantes. Para su análisis y comparación se seleccionaron 10 muestras, las cuales se presentan en este estudio.

# REFERENCIAS

---

---

BRENDA IRAIS OREA CALDERON

- [1] Villalpando-Paez, F.; Romero, A.; Munoz-Sandoval, E.; Martinez, L.; Terrones, H.; Terrones, M. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 386, 137–143.
- [2] Saha, M.S.; Li, R.; Sun, X.; Ye, S. 3-D composite electrodes for high performance PEM fuel cells composed of Pt supported on nitrogen-doped carbon nanotubes grown on carbon paper. *Electrochem. Commun.* 2009, 11, 438–441.
- [3] Diaz-Flores, P.E. López-Uri´as, F.; Terrones, M.; Rangel-Mendez, J.R. Simultaneous adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and phenol on modified N-doped carbon nanotubes: Experimental and DFT studies. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 334, 124–131.
- [4] D. Pantarotto, C.D. Partidos, J. Hoebeke, F. Brown, E. Kramer, J.P. Briand. Muller, M. Prato, A. Bianco. Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses. *Chem. Biol.*, 10 (2003), pp. 961-966
- [5] B.S. Harrison, A. Atala. Carbon nanotube applications for tissue engineering *Biomaterials*, 28 (2008), pp. 344-353
- [6] B.S. Wong, S.L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H.K. Ho, W.H. Ang, G. Past orin Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 65 (2013), pp. 1964-2015
- [7] Badea, M.A., Prodana, M., Dinischiotu, A., Crihana, C., Ionita, D., Balas, M. Cisplatin loaded multiwalled carbon nanotubes induce resistance in triple negative breast cancer cells (2018) *Pharmaceutics*, 10 (4), art. no. 228.
- [8] Akhtari, R. Faridnia, H. Kalani, R. Bastani, M. Fakhar, H. Rezvan, A. Kazemi Potent in vitro antileishmanial activity of a nanoformulation of cisplatin with carbon

nanotubes against Leishmania major J. Glob. Antimicrob. Resist., 16 (2019), pp. 11-16.

[9] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, Y. Lin Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures Anal. Chem., 87 (2015).

[10] Zhang, X., Xu, Y., Ye, B. An efficient electrochemical glucose sensor based on porous nickel-based metal organic framework/carbon nanotubes composite (Ni-MOF/CNTs) (2018) Journal of Alloys and Compounds, 767, pp. 651-656.

[11] Stephan, O. et al. Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen. Science , 266 ( 1994 ) , pág. 1683.

[12] Journet, C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique (1997) Nature, 388 (6644), pp. 756-758.

[13] Jie Bai, Zhenhuai Yang, Bing Dai, Lei Yang, Qiang Wang, Jiecai Han, Jiaqi Zhu. Controlling the catalytic synthesis of SiC nanowires, carbon nanotubes, and graphene from a multilayer film precursor. J. Mater. Sci., 53 (2018), pp. 13843-13852

[14] Pinault, M.; Hermite, M.M.Ö.; Reynaud, C.; Pichot, V. Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD. Carbon N. Y. 2005, 43, 2968–2976.

[15] Vela´zquez-Salazar, J.J.; Munoz-Sandoval, E.; Romo-Herrera, J.M.; Lupo, F.; Ruhle, M.; Terrones, H.; Terrones, M. Synthesis and state of art characterization of BN bamboo-like nanotubes: Evidence of a root growth mechanism catalyzed by Fe. Chem. Phys. Lett. 2005, 416, 342–348.

[16] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.-A. Kim, G.V. Lier, J.-C. Charlier, et al. Atomic nanotube welders: boron interstitials triggering connections in double-walled carbon nanotubes. Nano Lett., 5 (6) (2005), pp. 1099-1105.

[17] Villalpando-Paez, F.; Zamudio, A.; Elias, A.L.; Son, H.; Barros, E.B.; Chou, S.G.; Kim, Y.A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Kong, J.; Terrones, H.; Dresselhaus, G.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M.S. Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 424, 345–352.

[18] X. Xu, T. Kyotani, B.K. Pradhan, T. Nakajima, A. Tomita. Synthesis of aligned carbon nanotubes with double coaxial structure of nitrogen-doped and undoped multiwalls. *Adv Mater*, 15 (2003), pp. 1087-1090.

[19] Feng, J.; Li, Y.; Hou, F.; Zhong, X. Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process. *Mater. Sci. Eng. A* 2008, 473, 238–243.

[20] Journet, C., et al. «Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique». *Nature*, vol. 388, n.º 6644, agosto de 1997, pp. 756-58.

[21] Kamalakaran, R., Terrones, M., Seeger, T., Kohler-Redlich, P., Ruhle, M., Kim, Y.A., Hayashi, T., Endo, M.: Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Appl. Phys. Lett.* 77(21), 3385–3387 (2000).

[22] Seyyed Shayan Meysami, Frank Dillon, Antal A. Koo's, Zabeada Aslam, Nicole Grobert, «Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: I. Mapping the reactor,» *Carbon*, vol. 58, pp. 151-158, 2013.

[23] S.S. Meysami, A.A. Koos, F. Dillon, M. Dutta, N. Grobert. Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: III. Towards upscaling. *Carbon*, 88 (2015), pp. 148-156,

- [24] Haoqing Hou, Andreas K. Schaper, Frank Weller, and, and Andreas Greiner. Carbon Nanotubes and Spheres Produced by Modified Ferrocene Pyrolysis. *Chemistry of Materials* **2002** **14** (9), 3990-3994.
- [25] Rohmund, F.; Falk, L. K. L.; Campbell, E. E. B. Iron Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes AIP Conf. Proc.2000, 544, 234– 237
- [26] K. Nishimura, N. Okazaki, L. Pan, Y. Nakayama. In situ study of iron catalysts for carbon nanotube growth using X-ray diffraction analysis. *J. Appl. Phys.*, 43 (2004), pp. L471-L474
- [27] A.K. Schaper, H. Hou, A. Greiner, F. Phillipp. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth. *J. Catal.*, 222 (2004), pp. 250-254.
- [28] E.N. Nxumalo. The influence of nitrogen sources on nitrogen doped multi walled carbon nanotubes. *J. Org. Chem.*, 695 (2010), pp. 2596-2602.
- [29] Kurt, R.; Klinke, C.; Bonard, J.M.; Klaus, K.; Karimi, A. Tailoring the diameter of decorated CN nanotubes by temperature variations using HF-CVD. *Carbon* 2001, 39, 2163–2172.
- [30] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, et al. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO<sub>3</sub> catalyst support for large-scale production. *Chem Phys Lett*, 378 (1–2) (2003), pp. 9-17
- [31] Y. D. Lim, A. V. Avramchuck, D. Grapov, C. W. Tan, B. K. Tay, S. Aditya, V Labunov, Enhanced Carbon Nanotubes Growth Using Nickel/Ferrocene Hybridized Catalyst. *ACSO mega*, 2,6063-6071.
- [32] Vilas G. Dhore, W.S. Rathod, K.N. Patil. Synthesis and characterization of high yield multiwalled carbon nanotubes by ternary catalyst. *Mater. Today Proceedings*, 5 (2) (2018), pp. 3432-3437

- [33] Sen R., Govindaraj A., Rao C.N.R. Carbon nanotubes by the metallocene route. *Chem. Phys. Lett.*, 267 (1997), pp. 276-280
- [34] H. Cheng, F. Li, X. Sun, S. Brown, M. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.*, 289 (1998), pp. 602-610
- [35] B. Satishkumar, A. Govindaraj, C. Rao. Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene–hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ. *Chem Phys Lett*, 307 (1999), pp. 158-162
- [36] Mohlala, M.S.; Liu X.Y.; Robinson, J.M.; Coville, N.J. Organometallic precursors for use as catalysts in carbon nanotube synthesis. *Organometallics* 2005, 24, 972–976.
- [37] Cao, A.; Ci, L.; Wu, G.; Wei, B.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D. An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotube films. *Carbon* 2001, 39, 152–155.
- [38] Terrones, M.; Kamalakaran, R.; Seeger, T.; Rühle, M. Novel nanoscale gas containers: Encapsulation of N<sub>2</sub> in CN<sub>(x)</sub> nanotubes. *Chem. Commun.* 2000, 12, 2335–2336.
- [39] Liu, X. Y. & Huang, B. C. Coville. The influence of synthesis parameters on the production of multiwalled carbon nanotubes by the ferrocene catalyzed pyrolysis of toluene. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 10(4), 339–352 (2002).
- [40] Mayne, M.; Grobert, N.; Terrones, M.; Kamalakaran, R.; Rühle, R.M.; Krato, H.W.; Walton, D.R.M. Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 338, 101–107.

- [41] B. Xiaodong, L. Dan, W. Ye, Liang Ji. Effects of temperature and catalyst concentration on the growth of aligned carbon nanotubes. *Sci. Technol.*, 10 (2005), pp. 729-735
- [42] Kumar, M.; Ando, Y. chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, 10, 3739–3758.
- [43] A. L. Danilyuk et al., "Manifestation of coherent magnetic anisotropy in a carbon nanotube matrix with low ferromagnetic nanoparticle content", *New J. Phys.* 2015, vol. 17, pp. 023073.
- [44] M.I. Ionescu, Y. Zhang, R. Li, H. Abou-Rachid, X. Sun. Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: Parametric studies *Appl. Surf. Sci.* 2011, 258,10,pp. 4563-4568.
- [45] R.L. Vander Wal, L.J. Hall. Ferrocene as a precursor reagent for metal-catalyzed carbon nanotubes: competing effects. *Combust. Flame*, 130 (2002), pp. 27-36.
- [46] Z. Sadeghian. (2009). Large scale production of multi-walled carbon nanotubes by low-cast spray pyrolysis of hexane. *New Carbon Mater.*, 24, 33-38.
- [47] Shixiang Zuo, Jian Chen, Wenjie Liu Xiazhang Li, Yong Kong, Chao Yao, Yongsheng Fu. (2018). Preparation of 3D interconnected hierarchical porous N-doped carbon nanotubes. *Carbon*, 129, 199-206.
- [48] Frackowiak, E., et al. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, vol. 77, n.º 15, octubre de 2000, pp. 2421-23.
- [49] Dresselhaus, M. S. «FUTURE DIRECTIONS IN CARBON SCIENCE». *Annual Review of Materials Science*, vol. 27, n.º 1, agosto de 1997, pp. 1-34.

[50] Coville, Neil J., et al. «A review of shaped carbon nanomaterials». *South African Journal of Science*, vol. 107, n.º 3/4, marzo de 2011, p. 15 pages.

[51] O'Connell, Michael. *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*. CRC Press, 2006.

[52] Iijima, Sumio. «Helical Microtubules of Graphitic Carbon». *Nature*, vol. 354, n.º 6348, noviembre de 1991, pp. 56-58.

[53] Iijima, Sumio, y Toshinari Ichihashi. «Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter». *Nature*, vol. 363, n.º 6430, junio de 1993, pp. 603-05.

[54] Colbert, D.T., Single-Wall Nanotubes: A New Option for Conductive Plastics and Engineering Polymers. *Plastics, Additives and Compounding*, vol. 5, n.º 1, enero de 2003, pp. 18-25.

[55] Thostenson, Erik T., et al. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, vol. 61, n.º 13, octubre de 2001, pp. 1899-912.

[56] Popov, V. «Carbon Nanotubes: Properties and Application». *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 43, n.º 3, enero de 2004, pp. 61-102.

[57] Dresselhaus, Mildred S., et al. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 2001.

[58] Harris, Peter J. F. *Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications*. Rev. and Updated ed., Cambridge University Press, 2009.

- [59] Kim, P., et al. «Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes». *Physical Review Letters*, vol. 87, n.º 21, octubre de 2001, p. 215502.
- [60] Terrones, M. Production and characterisation of novel fullerenerelated materials: nanotubes, nanofibres and giant fullerenes', PhD thesis, University of Sussex, 1997.
- [61] Terrones, M. «Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties, Electronic Devices and Other Emerging Applications». *International Materials Reviews*, vol. 49, n.º 6, diciembre de 2004, pp. 325-77.
- [62] Baddour, Carole E., y Cedric Briens. «Carbon Nanotube Synthesis: A Review». *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 3, n.º 1, agosto de 2005.
- [63] Guo, T., et al. «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization». *Chemical Physics Letters*, vol. 243, n.º 1, septiembre de 1995, pp. 49-54.
- [64] José-Yacamán, M., et al. «Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure». *Applied Physics Letters*, vol. 62, n.º 6, febrero de 1993, pp. 657-59.
- [65] Terrones, Mauricio, et al. «Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications». *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, editado por Ado Jorio et al., Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 531-66.
- [66] Nxumalo, Edward N., y Neil J. Coville. «Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review». *Materials*, vol. 3, n.º 3, marzo de 2010, pp. 2141-7.

- [67] Kong, Jing, et al. «Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors». *Science*, vol. 287, n.º 5453, enero de 2000, pp. 622-25.
- [68] Wong, Stanislaus S., et al. «Covalently Functionalized Nanotubes as Nanometre- Sized Probes in Chemistry and Biology». *Nature*, vol. 394, n.º 6688, julio de 1998, pp. 52-55.
- [69] Villalpando-Páez, F., et al. «Fabrication of Vapor and Gas Sensors Using Films of Aligned CNx Nanotubes». *Chemical Physics Letters*, vol. 386, n.º 1-3, marzo de 2004, pp. 137-43.
- [70] Endo, M., et al. «Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): Basic properties and their battery applications». *Carbon*, vol. 39, n.º 9, agosto de 2001, pp. 1287-97.
- [71] Zhong, D. Y., et al. «Lithium Storage in Polymerized Carbon Nitride Nanobells». *Applied Physics Letters*, vol. 79, n.º 21, noviembre de 2001, pp. 3500-02.
- [72] Carrero-Sánchez, J. C., et al. «Biocompatibility and Toxicological Studies of Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen». *Nano Letters*, vol. 6, n.º 8, agosto de 2006, pp. 1609-16.
- [73] Venkatesan, Sivamaran, et al. «Effect of Chemical Vapor Deposition Parameters on the Diameter of Multi-Walled Carbon Nanotubes». *International Nano Letters*, vol. 8, n.º 4, diciembre de 2018, pp. 297-308.
- [74] Meysami, Seyyed Shayan, et al. «Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: II. An analytical study». *Carbon*, vol. 58, julio de 2013, pp. 159-69.

[75] Leonhardt, A., et al. «Synthesis, Properties, and Applications of Ferromagnetic-Filled Carbon Nanotubes». *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, n.º 6, 2006, pp. 380-87.

[76] Song, Soonho, et al. «A Shock Tube Study of Benzylamine Decomposition: Overall Rate Coefficient and Heat of Formation of the Benzyl Radical». *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, n.º 25, 2002, pp. 6094-98.

[77] Fajardo-Díaz, Juan L., et al. «Synthesis, characterization and cyclic voltammetry studies of helical carbon nanostructures produced by thermal decomposition of ethanol on Cu-foils». *Carbon*, vol. 155, diciembre de 2019, pp. 469-82.

[78] Batt, CA, y Tortorello, ML (Eds.). (2014). *Enciclopedia de microbiología alimentaria* (2 ed.). Amsterdam: AP, Academic Press / Elsevier.

[79] de Assumpção Pereira-da-Silva, M., y Ferri, FA (2017). 1 — Microscopía electrónica de barrido. En AL Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, y ON Oliveira (Eds.), *Nanocharacterization Techniques* (pp. 1–35).

[80] Hren, J. J., Goldstein, J. I., & Joy, D. C. (Eds.). (1979). *Introduction to analytical electron microscopy*.

[81] Zhou, W., & Wang, Z. L. (Eds.). (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology*.

[82] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth-Heinemann, 1992.

[83] Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York, NY: Springer.

- [84] Rosenauer, Andreas. *Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures: Analysis of Composition and Strain State*. Vol. 182, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [85] Lehman, John H., et al. «Evaluating the Characteristics of Multiwall Carbon Nanotubes». *Carbon*, vol. 49, n.º 8, 2011, pp. 2581-602.
- [86] Egerton R.F. (2005) *The Transmission Electron Microscope*. In: *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer.
- [87] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.
- [88] Branca, C., et al. «Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy». *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n.º 11, marzo de 2004, pp. 3469-73.
- [89] Mabbott, Gary A. «An introduction to cyclic voltammetry». *Journal of Chemical Education*, vol. 60, n.º 9, septiembre de 1983, p. 697.
- [90] Das, Rasel, et al. «Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review». *Current Nanoscience*, vol. 11, febrero de 2015.
- [91] Suryanarayana, C., y M. Grant Norton. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer US, 1998.
- [92] Sōmiya, Shigeyuki, editor. *Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties*. Second edition, Academic Press, imprint of Elsevier, 2013.
- [93] Kiang, C. H., et al. «Size Effects in Carbon Nanotubes». *Physical Review Letters*, vol. 81, n.º 9, agosto de 1998, pp. 1869-72.

[94] Reznik, D., et al. «X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles». *Physical Review B*, vol. 52, n.º 1, julio de 1995, pp. 116-24.

[95] Cao, Anyuan, et al. «X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes». *Chemical Physics Letters*, vol. 344, n.º 1, agosto de 2001, pp. 13-17.

[96] Burian, A., et al. «Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction». *Physical Review B*, vol. 59, n.º 3, enero de 1999, pp. 1665-68.

[97] Langford, J. I., y A. J. C. Wilson. «Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size». *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, n.º 2, abril de 1978, pp. 102-13.

[98] Smith, Ewen, y Geoffrey Dent. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach: Smith/Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

[99] Skoog, Douglas A., et al. *Principles of instrumental analysis*. 6th ed, Thomson Brooks/Cole, 2007.

[100] Kawashima, Yasushi, y Gen Katagiri. «Fundamentals, Overtones, and Combinations in the Raman Spectrum of Graphite». *Physical Review B*, vol. 52, n.º 14, 1995, pp. 10053-59.

[101] Dillon, A. C., et al. «Employing Raman Spectroscopy to Qualitatively Evaluate the Purity of Carbon Single-Wall Nanotube Materials». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, n.º 7, septiembre de 2004, pp. 691-703.

[102] Bulusheva, L. G., et al. «Effect of Nitrogen Doping on Raman Spectra of Multi-Walled Carbon Nanotubes». *Physica Status Solidi (b)*, vol. 245, n.º 10, octubre de 2008, pp. 1971-74.

[103] Haines, P. J. *Thermal Methods of Analysis*. Springer Netherlands, 1995.

[104] Kissinger, Peter T., y William R. Heineman. «Cyclic voltammetry». *Journal of Chemical Education*, vol. 60, n.º 9, 1983, p. 702.

[105] Wu, Guan, et al. «High-Performance Supercapacitors Based on Electrochemical-Induced Vertical-Aligned Carbon Nanotubes and Polyaniline Nanocomposite Electrodes». *Scientific Reports*, vol. 7, n.º 1, mayo de 2017, p. 43676.

[106] Sánchez, Roque (2014). «*Síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno: un estudio sistemático* (Tesis de pregrado). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

[107] Kong, Jing, et al. «Alkaline Metal-Doped  $n$  -Type Semiconducting Nanotubes as Quantum Dots». *Applied Physics Letters*, vol. 77, n.º 24, diciembre de 2000, pp. 3977-79.

[108] Liu, Hao, et al. «Structural and Morphological Control of Aligned Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes». *Carbon*, vol. 48, n.o 5, abril de 2010, pp. 1498-507.

[109] Terrones, M., et al. «Efficient Route to Large Arrays of CN<sub>x</sub> Nanofibers by Pyrolysis of Ferrocene/Melamine Mixtures». *Applied Physics Letters*, vol. 75, n.º 25, diciembre de 1999, pp. 3932-34.

[110] Saito, Yahachi, et al. «Growth and Structure of Graphitic Tubules and Polyhedral Particles in Arc-Discharge». *Chemical Physics Letters*, vol. 204, n.º 3-4, marzo de 1993, pp. 277-82.

[111] He, Zhanbing, et al. «Iron Catalysts for the Growth of Carbon Nanofibers: Fe, Fe<sub>3</sub>C or Both?» *Chemistry of Materials*, vol. 23, n.º 24, diciembre de 2011, pp. 5379-87.

[112] Choi, Hyun Chul, et al. «Distribution and Structure of N Atoms in Multiwalled Carbon Nanotubes Using Variable-Energy X-Ray Photoelectron Spectroscopy». *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n.º 10, marzo de 2005, pp. 4333-40.

[113] Dresselhaus, M. S., et al. «Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes». *Physics Reports*, vol. 409, n.º 2, marzo de 2005, pp. 47-99.

[114] Dresselhaus, M. S., y P. C. Eklund. «Phonons in Carbon Nanotubes». *Advances in Physics*, vol. 49, n.º 6, septiembre de 2000, pp. 705-814.

[115] Yadav, Ram Manohar, et al. «Effect of Growth Temperature on Bamboo-Shaped Carbon–Nitrogen (C–N) Nanotubes Synthesized Using Ferrocene Acetonitrile Precursor». *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, n.º 3, marzo de 2009, pp. 197-203.

[116] Maddi, Chiranjeevi, et al. «Nano-Architecture of Nitrogen-Doped Graphene Films Synthesized from a Solid CN Source». *Scientific Reports*, vol. 8, n.º 1, diciembre de 2018, p. 3247.

[117] Ferrari, Andrea C., y Denis M. Basko. «Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene». *Nature Nanotechnology*, vol. 8, n.º 4, abril de 2013, pp. 235-46.

[118] Fajardo-Díaz, Juan L., et al. «Wrinkled Nitrogen-Doped Carbon Belts». *Scientific Reports*, vol. 8, n.º 1, diciembre de 2018, p. 3546.

[119] Muñoz-Sandoval, Emilio, et al. «Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor». *Carbon*, vol. 115, mayo de 2017, pp. 409-21.

[120] Edwards, E. R., et al. «Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments». *Applied Surface Science*, vol. 258, n.º 2, noviembre de 2011, pp. 641-48.

[121] G. W. Castellan, Fisicoquímica. Addison-Wesley Iberoamérica, 1987.

[122] Kim, Taegon, et al. «Electrochemical Capacitances of Well-Defined Carbon Surfaces». *Langmuir*, vol. 22, n.º 22, octubre de 2006, pp. 9086-88.

[123] Chen, J. H., et al. «Electrochemical Characterization of Carbon Nanotubes as Electrode in Electrochemical Double-Layer Capacitors». *Carbon*, vol. 40, n.º 8, julio de 2002, pp. 1193-97.

[124] Liu, Chong-yang. «Electrochemical Characterization of Films of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Possible Application in Supercapacitors». *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, n.º 11, 1999, p. 577.

[125] Iijima, Sumio. «Growth of carbon nanotubes». *Materials Science and Engineering: B*, vol. 19, n.º 1, abril de 1993, pp. 172-80.

[126] Cortés-López, Alejandro J., et al. «Efficient Carbon Nanotube Sponges Production Boosted by Acetone in CVD-Synthesis». *Carbon*, vol. 135, agosto de 2018, pp. 145-56.

[127] Kukovitsky, E. F., et al. «Correlation between Metal Catalyst Particle Size and Carbon Nanotube Growth». *Chemical Physics Letters*, vol. 355, n.º 5-6, abril de 2002, pp. 497-503.

[128] Golshadi, Masoud, et al. «Effects of Synthesis Parameters on Carbon Nanotubes Manufactured by Template-Based Chemical Vapor Deposition». *Carbon*, vol. 80, diciembre de 2014, pp. 28-39.

[129] Aqel, Ahmad, et al. «Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation». *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, n.º 1, enero de 2012, pp. 1-23.