



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Cancún

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para su aplicación como electrocatalizadores en celdas de combustible

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A:
Isaías Zeferino González

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. José Ysmael Verde Gómez

Cancún Quintana Roo, México

Noviembre de 2014

"2014 año de Octavio Paz"

Cancún, Q. Roo a 28 de Noviembre de 2014

Oficio: DEPI/2014/MCA002
Asunto: Autorización de impresión

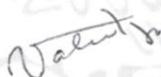
Ing. Isaías Zeferino González
Estudiante de Maestría en Ciencias Ambientales
Presente

Por medio de la presente le comunico que su trabajo de titulación "**Síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para su aplicación como electrocatalizadores en celdas de combustible**", ha sido **aprobada** por cada uno de los integrantes del comité tutorial, por lo que se le autoriza proceder con la impresión de la misma, y así continuar con su proceso para obtener el grado de Master.

Agradeciendo la atención a la presente, le felicito por este éxito y sin otro en particular, me despido reiterándole un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Conocimiento Científico y Tecnológico para un Desarrollo Sustentable"



Ing. Rosa Hilda Valencia Ruiz
Resp. de la División de Estudios de Posgrado e Investigación

**SECRETARIA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
de Cancun
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

C.c.p. Expediente del Estudiante
C.c.p. Minutario

Declaración de propiedad y originalidad

Declaro que la información contenida en este documento es original e inédita, formulada con conocimiento de los agravios que se deriven del mal uso de ella y se sancione por la ley federal de derechos de autor y por la ley de la propiedad intelectual. Reconozco que los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que resulten de esta Tesis serán propiedad del Instituto Tecnológico de Cancún.

Cancún Quintana Roo, a 15 del mes de diciembre del año 2014

Atentamente.

C. Isaías Zeferino González

Firma del estudiante

Lugar y reconocimiento a patrocinadores

El presente trabajo se realizó en el Instituto Tecnológico de Cancún, dentro del Laboratorio de Energía y Medio Ambiente. Se agradece el apoyo económico brindado por la Coordinación Nacional de Becas de Educación Superior (CNBES) mediante la beca de maestría otorgada. También se agradece al Tecnológico Nacional de México (TNM) por el soporte económico con el proyecto número 5201.14P. Igualmente se agradece el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) bajo el proyecto número 174689.

Agradecimientos

Gracias! a Jehová Dios el Magnífico Creador de los cielos y la Tierra, nuestro Soberano Universal por toda la eternidad (Apocalipsis 4:11) que me regaló el don de la vida!

Gracias a mis padres por el empeño que pusieron en mi para seguir adelante y por el apoyo que me brindaron en todo tiempo, en especial a mi querida madre que día a día se empeñó por brindarme lo mejor.

Gracias al Instituto Tecnológico de Cancún por haberme aceptado ser uno de sus estudiantes y contribuir en mi desarrollo personal y profesional.

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. José Ysmael Verde Gómez por su amistad, apoyo y guía en la realización de esta tesis.

Se agradece al Laboratorio Nacional de Nanotecnología del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV) por el soporte técnico del MET, Espectroscopio Rama y Análisis termogravimétrico.

Gracias a la Dra. Ana María Valenzuela por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Cherif Ben Youssef Brants por su valiosa colaboración como revisor en la revisión de este trabajo.

Y a todos mis profesores y compañeros del ITC. Gracias por sus comentarios y observaciones que contribuyeron significativamente en la mejora de este trabajo.

RESUMEN

Uno de los retos en la comercialización de las celdas de combustible es el alto costo y la escasez de catalizadores basados en platino. Por lo tanto, se necesitan electrocatalizadores alternativos. Los sistemas basados en nanoestructuras de carbono dopados (sin el uso de metales activos) se han propuesto como una buena opción para resolver los inconvenientes antes mencionados. Por lo tanto, en el presente estudio, se sintetizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-N) por el método de deposición química en fase vapor modificada. Se utilizó piridina como precursor de carbono y nitrógeno, y ferroceno como catalizador para el crecimiento de los nanotubos. Los efectos de varios parámetros que incluyen la temperatura del reactor, el flujo del gas portador, la concentración de los reactivos y la temperatura del vaporizador fueron investigados mediante el microscopio electrónico de barrido, microscopio electrónico de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico y electrodo de disco rotatorio mediante la voltimetría de barrido lineal. Los resultados mostraron que la velocidad de flujo de argón y la temperatura del reactor influyeron significativamente en las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de los materiales. Los NTC-N sintetizado a 900 °C y con flujo de 1 L min⁻¹ mostraron alta actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno con un potencial inicial de 1.15 V/ENH. Este resultado favorable fue debido al 5.15±0.47 % atómico de nitrógeno que fue incorporado en la estructura de los nanotubos, lo cual introdujo mayores defectos en los bordes de los nanotubos. Por lo anterior, los NTC-N pueden reducir el oxígeno sin el uso de electrocatalizadores metálicos, lo cual los convierte en los candidatos idóneos para la reducción de oxígeno en el cátodo de la celda de combustible.

ABSTRACT

One of challenges in the commercialization of fuel cells is the high cost and scarcity of platinum based catalysts. Therefore, alternative electrocatalysts are needed. Systems based on doped carbon nanostructures (without the use of active metals) have been proposed as a good option to solve both of the drawbacks before mentioned. Hence, in the present study, nitrogen doped carbon nanotubes (N-CNT) were synthesized by the method chemical vapor deposition modified. Pyridine was used as carbon and nitrogen precursor and ferrocene as catalyst for the nanotubes growth. The effects of various parameters including temperature of the reactor, carrier gas flow, concentration of the reactants, and vaporizer temperature was investigated using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X ray diffraction, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis and rotating disk electrode by linear sweep voltammetry. The results showed that the reactor temperature and flow rate of argon gas significantly influence the physical, chemical and electrochemical properties of the materials. N-CNT synthesized at 900 °C and flow rate of 1 L min⁻¹ showed high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction with an initial potential of 1.15 V/NHE. This favorable result was due to the 5.15±0.47 at. % nitrogen that was incorporated into the structure of the nanotubes which major defects introduced at the edges of nanotubes. Therefore, N-CNT can reduce oxygen without the use of metal electrocatalysts, which makes them suitable candidates for reduction of oxygen at the cathode of the fuel cell.

CONTENIDO

Tema	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO	3
1.1 Celda de combustible	3
1.1.1 Celda de combustible PEM	4
1.1.2 Evaluación del desempeño de la celda de combustible	8
1.2 Celda electroquímica convencional	11
1.3 Cinética electroquímica	14
1.3.1 Modos de transporte de masa	14
1.3.2 Adsorción de los reactantes	16
1.3.3 Transferencia de carga	18
1.4 Reacción de reducción de oxígeno	22
1.5 Estudios básicos con electrodos rotatorios	23
1.6 Curvas de polarización	27
1.7 Nanomateriales de carbono	29
1.7.1 Nanotubos de carbono	30
1.7.2 Dopado de nanotubos de carbono	32
1.8 Métodos de síntesis de N-CNTs	34
1.8.1 Deposición química de vapor	35
1.9 NTC-N como electrocatalizadores	36
1.10 Caracterización de los materiales	40
1.10.1 Microscopio electrónico	40
1.10.2 Microscopio Electrónico de Barrido	42
1.10.3 Microscopio Electrónico de Transmisión	44
1.10.4 Difracción de rayos X	46
1.10.5 Espectroscopia Raman	48
1.10.6 Análisis termogravimétrico	51
CAPITULO II. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	52
2.1 Justificación	52
2.2 Hipótesis	53
2.3 Objetivo general	53
2.4 Objetivos específicos	53

CAPITULO III. METODOLOGÍA	54
3.1 Diseño experimental	54
3.2 Instrumentación para la síntesis de NTC-N	57
3.3 Proceso de síntesis de NTC-N	58
3.4 Sistema de limpieza	59
3.5 Caracterización física y química	60
3.5.1 Microscopio electrónico de barrido	60
3.5.2 Microscopio electrónico de transmisión	60
3.5.3 Difracción de rayos X	61
3.5.4 Espectroscopio Raman	61
3.5.5 Análisis termogravimétrico	61
3.6 Evaluación electroquímica	62
3.7 Consideraciones de la caracterización	64
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
4.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)	65
4.1.1 Evaluación de longitud de los bloques de NTC-N	71
4.1.1 Evaluación de rendimiento de NTC-N	74
4.2 Análisis de composición elemental	75
4.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)	79
4.3.1 Mecanismo de crecimiento del NTC-N	86
4.3.2 Producción de Grafeno	89
4.4 Difracción de rayos X	92
4.5 Análisis de espectroscopia Raman	96
4.6 Análisis termogravimétrico (ATG)	103
4.7 Evaluación electroquímica	105
4.7.1 Análisis de varianza	112
4.7.2 Propiedades electrocatalíticas de los NTC-N	119
4.7.3 Cinética electroquímica	121
4.7.4 Análisis Koutecky-Levich	123
CONCLUSIONES	127
REFERENCIAS	130
ANEXO A	139

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Clasificación de las celdas de combustible según el electrolito que usan.....	4
Tabla 3.1 Factores y niveles del diseño experimental	54
Tabla 3.2 Matriz del diseño experimental.....	56
Tabla 4.1 Longitudes de los bloques de NTC-N.	72
Tabla 4.2 Rendimiento obtenido en las muestras de NTC-N después del tratamiento con HNO ₃ ...	74
Tabla 4.3 Composición química elemental en % atómico de los NTC-N después del tratamiento de purificación.	77
Tabla 4.4 Resumen de las características morfológicas de los NTC-N obtenidas con los resultados del MET.....	84
Tabla 4.5 Análisis de grafito/grafeno obtenidas con los resultados MET.	90
Tabla 4.6 Datos del plano (002) del grafito de las muestras de NTC-N.	95
Tabla 4.7 Estimación de la relación de intensidades <i>ID/IG</i> de los NTC-N.	98
Tabla 4.8 Valores del potencial inicial y densidad de corriente de los NTC-N estimados a partir de las curvas de polarización de las figuras 4.22 y 4.23.	109
Tabla 4.9 Estimación de los efectos de los factores y sumas de cuadrados del diseño factorial 2 ⁴	113
Tabla 4.10 Análisis de varianza de la densidad de corriente límite de los NTC-N.	115

Lista de figuras

Figura 1.1 Principio de funcionamiento de una celda de combustible individual.	5
Figura 1.2 Pérdidas de voltaje en una celda de combustible que se obtienen de la curva de polarización.....	9
Figura 1.3 Esquema electroquímico de la celda que muestra los caminos de reacción y la composición de la interfase electrodo/solución.	12
Figura 1.4 Modos de transporte de masa a la superficie del electrodo.	15
Figura 1.5 Gráfica de la pendiente Tafel.....	21
Figura 1.6 Patrones de flujo creados por el electrodo de disco rotatorio.	24
Figura 1.7 Curvas de polarización del 10% Pt/C en 0.5 M H ₂ SO ₄ saturado con oxígeno con una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a) a 1600 rpm, b) a diferentes rpm.	27
Figura 1.8 Diferentes tipos de estructura del NTC a partir del grafeno.	31
Figura 1.9 Modelo molecular de NTC-N y distintas especies de nitrógeno. Las esferas de color azul representan los átomos de nitrógeno.	33
Figura 1.10 Ilustración de varias señales generadas por la interacción del haz de electrones sobre la muestra.	42
Figura 1.11 Principio de geometría de Bragg-Brentano y de haces paralelos.	48
Figura 1.12 Dispersión de la luz monocromática.	50
Figura 3.1 Instalación de los equipos y accesorios para el experimento de síntesis de NTC-N.....	58
Figura 3.2 Representación esquemática de síntesis de NTC-N mediante DQVM.	59
Figura 3.3 Equipo utilizado para la caracterización electroquímica.....	62
Figura 3.4 Comparación de potenciales de los electrodos de referencia ENH y Ag/AgCl.	63
Figura 4.1 Micrografías de las muestras de NTC-N a) 200NNBY9, b) 200NNBY8 y c) 180NNBX9.65	
Figura 4.2 Micrografías de las muestras de NTC-N a) 180NNAY8, b) 200NNAY8, c) 200NNAX8, d) 180NNBY9, e) 180NNAX9 y f) 200NNAX9.	67
Figura 4.3 Morfología de la muestra 180NNBX8, obtenido a altas magnificaciones.	68
Figura 4.4 Micrografías de la muestra 200NNAY9 a diferentes magnificaciones.	69
Figura 4.5 Distribución del Fe/C sobre los nanotubos.	70
Figura 4.6 Micrografía para las muestras que corresponden a) 180NNAY9, y b-c) 200NNBY9.....	70
Figura 4.7 Lectura de longitud de los bloques de NTC-N en el MEB para las muestras a) 200NNAX8, b) 200NNAY9 y c) 180NNAX9.....	71

Figura 4.8 Gráficas de los efectos principales para la longitud de los bloques de NTC-N a) concentración de piridina-ferroceno, b) velocidad de flujo de argón, c) temperatura del vaporizado y d) temperatura del horno.	73
Figura 4.9 Micrografías MET de la muestra (a-c) 180NNBY8 y (d-f) 180NNBY9 antes del tratamiento de limpieza.	80
Figura 4.10 Micrografías MET de las muestras (a-c) 200NNAY8L, (d-f) 200NNAY9L y (g-i) 180NNAX9L después del tratamiento de limpieza.	81
Figura 4.11 Micrografías MET de las muestras (a-c) 200NNBY9L y (d-f) 200NNAX9L después del tratamiento de limpieza.	83
Figura 4.12 Propuestas del modelo de mecanismo de crecimiento del NTC-N.	87
Figura 4.13 Micrografías de la muestra 180NNAX9L que revela el cúmulo de Fe cubierto de capas de grafeno.	87
Figura 4.14 Micrografías MET que muestran los nanotubos y grafeno. Muestras de a) 200NNBX9L y (b, c) 200NNAY8L.	89
Figura 4.15 Micrografías MET que muestra el grafeno obtenido durante el proceso de síntesis. Muestras de a) 180NNAX9L y (b, c) 180NNAY9L.	90
Figura 4.16 Patrones de DRX de los NTC-N sintetizados a 900 °C bajo la velocidad de flujo de 0.5 L min ⁻¹	92
Figura 4.17 Patrones de DRX de los NTC-N sintetizados a 900 °C bajo la velocidad de flujo de 1 L min ⁻¹	93
Figura 4.18 Patrones de DRX de los NTC-N sintetizados a 800 °C.	94
Figura 4.19 Espectros Raman de las muestras de los NTC-N a 900 °C.	97
Figura 4.20 Espectros Raman de las muestras de los NTC-N a 800 °C.	97
Figura 4.21 Análisis termogravimétrico de los NTC-N no tratados y tratados con HNO ₃ ; de 0-900°C a 10 °C min ⁻¹ bajo atmosfera de aire.	103
Figura 4.22 Curvas de polarización de los NTC-N a 800°C presentadas a 1600 rpm en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 5 mV s ⁻¹ . Con velocidad de flujo Ar a) 0.5 L min ⁻¹ y b) 1 L min ⁻¹	106
Figura 4.23 Curvas de polarización de los NTC-N a 900°C presentadas a 1600 rpm en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 5 mV s ⁻¹ . Con velocidad de flujo Ar a) 0.5 L min ⁻¹ y b) 1 L min ⁻¹	106
Figura 4.24 Mitad de gráfica normal de los efectos de los factores.	114
Figura 4.25 Gráfica de probabilidad normal de los residuales del diseño.	117
Figura 4.26 Superficies de respuesta de la densidad de corriente límite debido a la interacción de los factores.	118
Figura 4.27 Curvas de polarización de la muestra (a) 180NNAY9L y del (b) 20% Pt/C a diferentes velocidades de rotación.	122
Figura 4.28 Gráficas de Koutecky-Levich del (a) NTC-N y (b) 20% Pt/C.	124

Lista de abreviaturas y acrónimos

Abreviatura	Idioma	Significado
NTC-N	Español	Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno
N-CNT	Inglés	Nitrogen doped carbon nanotubes; Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno
ENH	Español	Electrodo normal de hidrógeno
NHE	Inglés	Normal hydrogen electrode
DQVM	Español	Deposición química en fase vapor modificada
PEMFCs	Inglés	Proton exchange membrane fuel cells or polymer electrolyte membrane; Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico o membrana de electrolito polimérico
atm.	Español	Atmósfera, unidades de presión
RRO	Español	Reacción de reducción de oxígeno
NTC	Español	Nanotubo de carbono
NTC-S	Español	Nanotubo de carbono de pared simple
NTC-M	Español	Nanotubo de carbono de pared múltiple
DQV	Español	Deposición química en fase vapor
XPS	Inglés	X-ray photoelectron spectroscopy; espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
ED	Español	Etilendiamina
DAP	Español	1,3-diaminopropano
DAB	Español	1,4-diaminobutano
% at.	Inglés	Por ciento atómico
DEA	Español	Dietilamina
EDA	Español	Etilendiamina
Fc	Español	Ferroceno
FeFc	Español	Fierro (II) ftalocianina
MEB	Español	Microscopio electrónico de barrido
TRC	Español	Tubo de rayos catódico
EDS	Inglés	Energy dispersive spectrometer; espectrómetro de energía dispersiva
MET	Español	microscopio electrónico de transmisión
EELS	Inglés	Electron energy loss spectroscopy; espectroscopia de pérdida de energía del electrón
WDS	Inglés	Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy; Espectroscopia de longitud onda dispersiva de rayos X
ATG	Español	Análisis termo-gravimétrico
DRX	Español	Difracción de rayos X
ICDD	Inglés	International Centre for Diffraction Data; Centro internacional de datos de difracción

Lista de símbolos

Símbolo	Significado
e^-	Electrón
E°	Potencial estándar teórica o ideal
ΔG°	Cambio de energía libre de Gibbs
n	Número de electrones
F	Constante de Faraday
i	Corriente
j	Densidad de corriente
E	Diferencia de potencial
O_x	Especie oxidada
R_e	Especie reducida
t	Tiempo
A	Área
k_f	Constante de velocidad de reducción
k_b	Constante de velocidad de oxidación
v_f	Velocidad de reacción de reducción
v_b	Velocidad de reacción de oxidación
i_c	Corriente catódica
i_a	Corriente anódica
T	Temperatura
R	Constante universal de los gases
E	Diferencia de potencial
α	Coeficiente de transferencia
f	Es la relación de F/RT
E_{eq}	Diferencia de potencial de equilibrio
i_o	Corriente de intercambio
b	Pendiente de Tafel
a	Intercepción
η	Sobrepotencial
j_o	Densidad de corriente de intercambio
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
C_o	Concentración de las especies
D	Coeficiente de difusión de las especies
v_x	Velocidad de la solución
L	Espesor de la capa de difusión
j_d	Densidad de corriente por difusión
ν	Viscosidad cinemática
ω	Velocidad angular
J_k	Densidad de corriente cinética
B	Pendiente de de Koutecky-Levich
j_L	Densidad de corriente límite
λ	Longitud de onda

v_o	Frecuencia incidente
k	Número de factores
I_D	Intensidad de la banda D
I_G	Intensidad de la banda G

INTRODUCCIÓN

La disminución de la dependencia de los hidrocarburos y las emisiones de dióxido de carbono se está convirtiendo en una necesidad cada vez más urgente. Esto requiere cambios significativos en el sistema energético mundial, como la introducción de nuevas tecnologías que sean capaces de producir y utilizar energías más eficientes y limpias. La tecnología de las celdas de combustible es actualmente un campo emergente que tiene el potencial de lograr un impacto significativo en las fuentes de energía sustentable. Dentro de los diferentes sistemas de celdas de combustible, está la celda de combustible de membrana de intercambio protónico, la cual tiene una amplia gama de aplicaciones en dispositivos portátiles y estacionarios, y también en el transporte debido a su bajo peso y baja temperatura de operación (DOE 2004, IEA 2005).

La celda de combustible utiliza un metal precioso en sus electrodos, como es el platino. Hasta la fecha este metal es el mejor electrocatalizador conocido para la reacción de oxidación y reducción (Zhang 2008). Sin embargo, la escasez y el alto precio del platino como catalizador en la celda de combustible representa un reto para que pueda comercializarse, y por tanto, no puede competir con las tecnologías convencionales. En los últimos años se han realizado esfuerzos por reducir la carga de platino en los electrodos de la celda. No obstante, la carencia de este metal noble sigue la tendencia al agotamiento. Por lo anterior, es necesario desarrollar nuevos materiales catalíticos disponibles, económicos y eficaces para reemplazar electrocatalizadores basados en platino. Entre ellos están los nanomateriales basados en carbono que han presentado propiedades electroquímicas únicas (Chen et al. 2010, Liu et al. 2011).

Una de las cualidades singulares del carbono es la capacidad de que sus átomos se combinen unos con otros para dar lugar a una gran diversidad de estructuras físicas, como el grafeno y el nanotubo de carbono. Las características exclusivas de estos materiales, tales como la buena conductividad eléctrica, estabilidad química, estabilidad mecánica, alta conductividad térmica, bajo peso, bajo precio y

facilidad de manipulación permiten que sean materiales idóneos para aplicaciones electroquímicas (Sammes et. al 2005). Sin embargo, estas nanoestructuras de carbono por si solas no tienen buena actividad electrocatalítica en la celda de combustible. Una de las formas más efectivas de cambiar las propiedades y hacerlos adecuados para tales aplicaciones es el dopado con heteroátomos. Por ejemplo, el átomo de nitrógeno como dopante en la estructura del carbono puede mejorar aún más las propiedades mecánicas y electrónicas haciendo asequible su uso en la celda de combustible. Así, los NTC-N y el grafeno dopado con nitrógeno se han llegado a convertir en catalizadores alternativos para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el electrodo cátodo de la celda de combustible (Wang et al. 2014).

Las propiedades electrocatalíticas de los NTC-N son influenciadas considerablemente por diversos parámetros. Algunos de los más importantes son: el método de síntesis, el tipo fuente de nitrógeno y carbono, las diferentes condiciones de síntesis entre otros. Se han probado diferentes precursores de nitrógeno para el dopado de nanotubos de carbono. También se ha estudiado la concentración carbono-nitrógeno con diferentes relaciones de nitrógeno. No obstante, se ha realizado poco estudio sobre las diferentes condiciones de síntesis de los NTC-N (Higgins et al. 2011, Wong et al. 2013, Xiong et al. 2012). Para mejorar aún más las propiedades electrocatalíticas de los nanotubos es necesario analizar los parámetros que influyen en la síntesis. Por consiguiente, en este trabajo se destaca la producción de NTC-N mediante el método de deposición química en fase vapor modificada (DQVM). Los NTC-N se sintetizaron variando la concentración de los reactivos, el flujo de gas de arrastre, la temperatura del vaporizador y la temperatura del reactor. Se utilizó piridina como precursor de carbono-nitrógeno y el ferroceno como catalizador para el crecimiento de nanotubos de carbono. Los materiales que se obtuvieron se caracterizaron físicamente, químicamente y electroquímicamente. El factor más importante de los NTC-N a estudiar en este trabajo, es su capacidad de reducción de oxígeno en el cátodo de una celda de combustible.

CAPITULO I. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO

1.1 Celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química contenida en un combustible, en energía eléctrica (Wilkinson et al. 2010). Funciona mientras el combustible (por ejemplo hidrógeno) y el oxidante (oxígeno) le sean suministrados sin involucrar un proceso de combustión a alta temperatura (Rozo et al. 2007). Los subproductos que genera la celda son agua y calor, por este motivo se le considera como fuente de energía sustentable que no daña el medio ambiente. Este dispositivo fue descubierto por William Grove en 1839 y su verdadero desarrollo se dio gracias a la carrera espacial. Desde entonces se han desarrollado diversas celdas de combustible para aplicaciones de transporte y dispositivos portátiles.

Existen diferentes tecnologías de celdas de combustible en el mercado clasificadas de acuerdo al electrolito que emplean, temperatura de funcionamiento, y según el combustible que utilicen. Dependiendo del electrolito, se producen diferentes reacciones químicas en la propia celda, así como diferentes rangos de temperatura de operación. Estas características a su vez, determinan el tipo de aplicación. En la tabla 1.1 se presenta un resumen de los principales tipos de celdas de combustible (DOE 2004, IEA 2005, EG & G 2004). Los acrónimos entre paréntesis son por sus siglas en inglés.

En general, el tipo de electrolito dicta el rango de temperatura de operación de la celda de combustible. La temperatura de operación y la vida útil de una celda de combustible establece las propiedades fisicoquímicas y termo-mecánicas de los materiales utilizados en los componentes de las celdas de combustible (electrodos, electrolito, colector de corriente etc.). Las celdas que utilizan electrolitos acuosos son limitados a temperaturas menores de 200°C debido a la alta presión de vapor y su rápida degradación a más altas temperaturas (EG & G 2004).

Tabla 1.1 Clasificación de las celdas de combustible según el electrolito que usan.

Celda de combustible	de electrolito	Temperatura de operación °C	Catalizador	Rango de potencia	Eficiencia global (%)
De membrana polimérica (PEMFC)	Membrana de intercambio protónico	50-100°C	Pt	5W-250kW	50
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potasio (KOH)	50-200°C	Pt	<5kW	50
De ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	160-210°C	Pt	200 kW	45
De carbonato fundido (MCFC)	Carbonato de litio y de potasio	650-800°C	Ni	200kW-MW	50-60
De óxido sólido (SOFC)	Cerámicos	500-1000°C	Perovskitas	2kW-MW	50-60
De alcohol directo (DAFC)	Membrana polimérica	60-100°C	Pt	<1kW	30-50

Las celdas que utilizan un electrolito sólido tienen más ventajas, entre la que esta la celda de membrana de intercambio protónico que opera relativamente a bajas temperaturas (80 °C), lo que permite un arranque rápido al necesitar menos tiempo de calentamiento. Esto representa una ventaja, ya que supone menor desgaste entre los componentes del sistema, y por tanto aumenta la duración del mismo (Lymberopoulos, 2005). Además proporciona una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligera y tener un tamaño pequeño, si se las compara con otras celdas de combustible. Por lo anterior, las celdas de de combustible de membrana de electrolito polimérica, también llamadas celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés, *Proton exchange membrane* or *Polymer electrolyte membrane*) son las más eficaces para aplicaciones móviles (Lee et al. 2010, Geng et al. 2012).

1.1.1 Celda de combustible PEM

Una celda de combustible PEM está compuesta de varias celdas unitarias, que en conjunto forman el corazón de una celda de combustible. En la figura 1.1 se muestra una representación esquemática de una celda unitaria, que consiste de un ánodo en el que se inyecta el combustible (hidrógeno) y un cátodo en el que se introduce un oxidante (normalmente aire u oxígeno). Los dos electrodos de la celda están separados por una capa electrolito llamada membrana de intercambio

protónico, el cual funciona como aislante electrónico, pero también como un excelente conductor de protones e impermeable a los gases. Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados parecidos al teflón, a los cuales se les añaden grupos de ácido sulfónico (SO_3) que le da la propiedad de poder transportar iones. Estos son conocidos como fluoropolímeros sulfonados. El tipo de membrana más usada en las celda de combustible PEM es elnafion (Wilkinson et al. 2010, Poggi et al. 2009, Rodríguez et al. 2010).

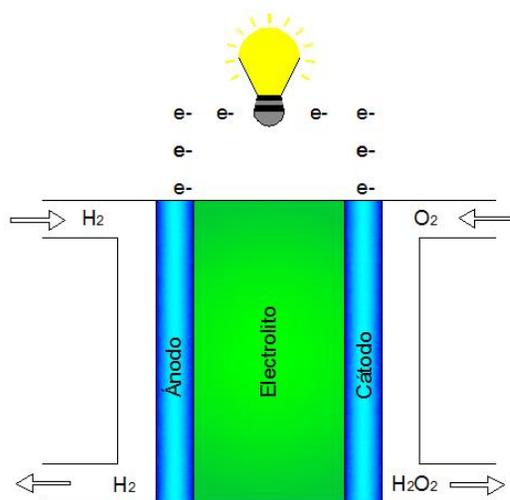
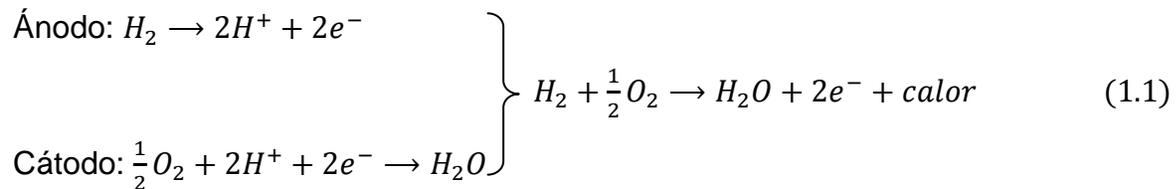


Figura 1.1 Principio de funcionamiento de una celda de combustible individual.

La membrana que actúa como electrolito está intercalada entre el electrodo ánodo y cátodo. Estos electrodos generalmente contienen partículas metálicas de platino soportado sobre carbono, el cual sirve como catalizador muy eficaz para la reacción de oxidación de hidrógeno en el ánodo y reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie del catalizador, en ambos lados de los electrodos. Así, se hace pasar oxígeno que proviene del aire, a través del cátodo e hidrógeno a través del ánodo. En el lado del ánodo, cada átomo de hidrógeno se divide en protones y electrones, los protones (H^+) migran a través de la membrana, mientras que los electrones (e^-) viajan a través del colector de corriente hacia un circuito externo para realizar el trabajo eléctrico, y entonces llegan al otro lado de la membrana (cátodo). En el cátodo, las moléculas de oxígeno se combinan con los protones de hidrógeno (que

atravesaron la membrana) y los electrones para formar moléculas de H₂O y calor. El resultado neto de estas reacciones simultáneas es la corriente de electrones a través del circuito externo (Barbir 2005, Bayrakceken et al. 2009).

El desempeño ideal alcanzable de una celda de combustible es dictado solamente por la termodinámica de las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda. Cuando el sistema opera con dos tipos de gases, hidrógeno y oxígeno que pasan a través de las superficies del ánodo y cátodo respectivamente, estos gases generan energía eléctrica por oxidación electroquímica del hidrógeno, y la reducción electroquímica del oxígeno. Se transforma entonces la energía química almacenada en el enlace H-H de la molécula H₂ en energía eléctrica y vapor de agua. Los reactivos se transforman electroquímicamente, de acuerdo con las siguientes semireacciones (Cooper et al. 2011, Barbir 2005):



De acuerdo a la ecuación 1.1 por cada mol de H₂ de combustible consumido en el ánodo, la celda consume 0.5 mol de oxígeno y produce 1 mol de agua en el electrodo cátodo. Como resultado se producen dos moles de electrones y además se libera calor. Si la reacción se produce a la temperatura y presión estándar, es decir 25°C y 1 atm., el potencial de la celda resultante se denomina el potencial estándar de la celda reversible (Zhao et al. 2007), también se le conoce como el potencial estándar teórico o ideal (E°). Este potencial teórico de la reacción de la celda de combustible H₂/O₂ se puede determinar por el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°) para la reacción de todos los reactantes y productos, mediante la ecuación 1.2 (Cooper et al. 2011),

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} \quad (1.2)$$

donde n es el número de electrones requeridos para completar la reacción ($n=2 e^-/\text{mol } H_2$) y F es la constante de Faraday (96,485 C/e⁻). El Cambio en la energía libre de Gibbs a 25 °C para la reacción es -237.3 kJ/mol asumiendo agua en fase líquida como producto final y -228.1 kJ/mol asumiendo como producto vapor de agua. Aplicando la ecuación 1.2, los valores E° correspondientes de la fase líquida y vapor de agua son 1.23 V y 1.18 V respectivamente (Cooper et al. 2011, Zhao et al. 2007).

Por lo tanto, en la celda de combustible PEM, la energía química del combustible hidrógeno y el oxidante (oxígeno) se convierte directamente en energía eléctrica, que se exhibe en términos de potencial de la celda y salida de corriente eléctrica. La máxima producción de energía eléctrica posible y la diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y ánodo se consiguen cuando la celda de combustible se hace funcionar bajo la condición termodinámicamente reversible. El máximo potencial posible (1.23 V) de la celda se llama potencial de la celda reversible (Zhao et. al 2007). Sin embargo, el potencial real variará en un rango de 0.6 V a 0.90 V a causa de las pérdidas producidas en el interior de la celda.

Es importante destacar que por definición en electroquímica, el potencial reversible de la reacción de oxidación del hidrógeno es cero a cualquier temperatura. Esto es debido a que el electrodo estándar de hidrógeno se utiliza como electrodo de referencia. Por consiguiente, el potencial reversible o de equilibrio en el ánodo de la celda de combustible es 0 V y el potencial de equilibrio en el cátodo de la celda es 1.23 V (a 25°C y 1 atm.). La diferencia de potencial entre el potencial real de la celda y el potencial reversible se denomina sobrepotencial. Esta es la diferencia potencial que se requiere para generar corriente (Barbir 2005).

La combinación serie-paralelo de celdas individuales forman sistemas más grandes, comúnmente se denomina *stack*. Para aplicaciones de potencia es necesario apilar un número determinado de celdas para formar la celda de

combustible, cuyo voltaje aumenta en proporción al número de celdas apiladas (DOE, 2004, Huerta et al. 2009).

1.1.2 Evaluación del desempeño de la celda de combustible

Cuando la celda de combustible opera, el voltaje real de la celda es menor que el valor de voltaje en circuito abierto. Cuando se conecta el circuito de la celda de combustible, existe un flujo de corriente, el cual causa que el electrodo sea polarizado. Esto significa que el potencial del ánodo se moverá a un valor más positivo (con respecto al potencial teórico del ánodo) y el potencial del cátodo se moverá a un valor más negativo (con respecto al potencial teórica del cátodo), resultando en una disminución en el voltaje de la celda, el cual se conoce como pérdida de voltaje (o pérdidas irreversibles) que a menudo se denomina como polarización, sobrepotencial o sobre-voltaje (Zhang 2008, Hirschenhofer et al. 1998). La magnitud de la corriente eléctrica producida depende en gran medida del área activa de la celda, por lo que una mejor manera de presentar la medición es la densidad de corriente (j) en vez de corriente (i).

La gráfica del potencial de la celda contra la densidad de corriente bajo ciertas condiciones de operación constante, se conoce como la curva de polarización y es la técnica electroquímica estándar para la caracterización del desempeño de la celda de combustible. Proporciona información en las pérdidas de rendimiento tanto de una celda unitaria así como una *stack* bajo ciertas condiciones de operación. Una curva de polarización en estado de equilibrio se puede obtener mediante el registro del potencial de la celda en función de la densidad de corriente. La figura 1.2 muestra la curva de polarización de una celda de combustible. Las principales pérdidas de voltaje en la celda se clasifican en tres categorías: las pérdidas de polarización de activación, las pérdidas de polarización óhmica y las pérdidas de polarización de concentración.

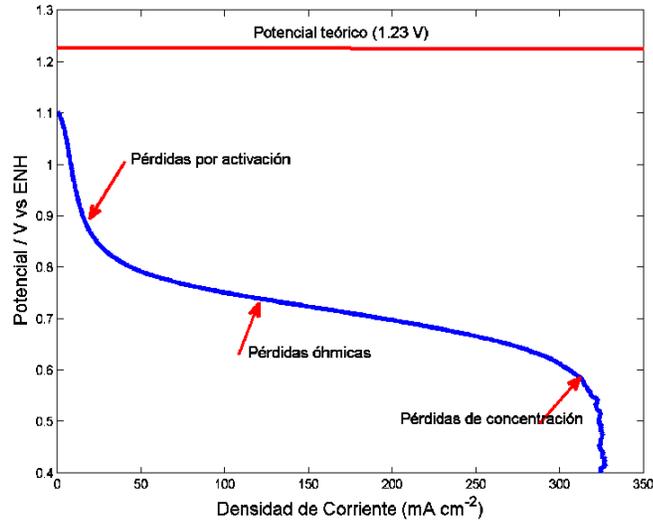


Figura 1.2 Pérdidas de voltaje en una celda de combustible que se obtienen de la curva de polarización.

La polarización de activación surge por la lentitud de las reacciones electroquímicas y una parte de la energía se pierde en la conducción de velocidad de las reacciones electroquímicas con el fin de satisfacer la velocidad requerida por la demanda de corriente. En la polarización óhmica, las pérdidas de voltaje son causadas por la resistencia óhmica que resulta principalmente de la resistencia al flujo de los iones en el electrolito y la resistencia al flujo de los electrones a través de los electrodos y también en las partes eléctricas. En la región de polarización de concentración, las pérdidas son causadas por la velocidad baja de transferencia de masa que resulta en el agotamiento de los reactantes en los sitios activos de reacción y la acumulación de los productos que bloquean a los reactantes lleguen a los sitios de reacción. Por lo general se vuelve significativo a alta densidad de corriente cuando la lentitud de transferencia de masa es incapaz de satisfacer la gran demanda requerida por la corriente alta (Barbir 2005, Zhang 2008, Hirschenhofer et al. 1998).

El potencial real de la celda es más pequeño que el potencial de la celda reversible y disminuye conforme la corriente de extracción aumenta debido a los tres mecanismos de pérdidas irreversibles. No obstante, la gran pérdida es causada por la polarización de activación. Aunque las pérdidas de activación del

ánodo y cátodo son agrupadas juntas, las mayores pérdidas ocurren en el cátodo debido a la lenta reacción de reducción de oxígeno. Esto es debido a que la ruptura de la molécula de hidrógeno es relativamente fácil usando un catalizador platino. Sin embargo, la reducción del oxígeno es más difícil, lo que causa significativas pérdidas de activación. Esta cinética lenta constituye uno de las mayores pérdidas de voltaje debido a un alto sobrepotencial en el desempeño de una celda de combustible PEM y es uno de los factores limitantes en la eficiencia de conversión de energía. Hasta la fecha el platino todavía es la mejor opción para la reacción de reducción de oxígeno (Zhang 2008, Zhao et al. 2007).

La figura 1.2 indica que aunque la corriente de salida de la celda es muy bajo (cercano a cero), el potencial real de la celda es menor que el potencial reversible de la celda (ideal). Esta pequeña diferencia en el potencial de la celda está directamente relacionada con la diferencia de potencial químico entre el cátodo y el ánodo. Aunque la corriente de la carga externa es cero, hay electrones suministrados al cátodo, donde se forman iones de oxígeno y migran a través del electrolito hasta el ánodo donde se desionizan para liberar electrones. El electrón liberado migra de nuevo al cátodo para continuar el proceso o intercambio. Estas reacciones de ionización/desionización a una velocidad lenta producen una corriente muy pequeña, que se denomina corriente de intercambio o densidad de corriente de intercambio, por lo que el potencial de la celda se reduce por debajo del potencial reversible. Por lo tanto, la corriente de intercambio surge del hecho de que los electrones migran a través del electrolito en lugar a través de la carga externa. Por este proceso de intercambio se genera pérdidas de potencial en la celda entre 0.1-0.2 V. En consecuencia, la eficiencia de la celda de combustible real disminuye. La densidad de corriente de intercambio es muy pequeño, aproximadamente 10^{-2} A cm^{-2} para la oxidación de H_2 en el ánodo y alrededor de 10^{-5} veces más lento para la reducción de O_2 en el cátodo. En comparación, el proceso de reducción de O_2 en el cátodo es tan lento que compite con las reacciones anódicas. Como resultado se genera la corrosión de los electrodos, lo que limita la vida útil de la celda (Zhao et al. 2007, Zhang 2008).

La curva de polarización provee información acerca del rendimiento de la celda de combustible. Aunque proporciona información útil del desempeño general en las condiciones de funcionamiento específicas, no provee mucha información sobre el rendimiento de los componentes individuales dentro de la celda de combustible tales como el electrodo, el catalizador etc. Por lo que a veces es necesario trabajar con diferentes métodos de caracterización electroquímica. Los métodos más versátiles son: la voltametría de barrido lineal, la voltametría cíclica, electrodo de disco rotatorio y electrodo de anillo-disco rotatorio. Algunas de estas técnicas derivadas de estos métodos también se utilizan para la caracterización de las celdas de combustible. En las siguientes secciones se discutirán algunos de estos métodos para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), por ahora se centrará la atención en la configuración de la celda electroquímica donde se llevan a cabo todas las reacciones.

1.2 Celda electroquímica convencional

La configuración más común para llevar a cabo experimentos electroquímicos dinámicos es la celda convencional de tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene el analito, la mezcla de estos dos componentes se denomina comúnmente electrólito soporte. La configuración de la celda convencional se ilustra en la figura 1.3, donde se muestran los tres electrodos: electrodo de trabajo, el contraelectrodo (auxiliar) y electrodo de referencia, todos conectados a un potencióstato que permite establecer una diferencia de potencial (ΔE) entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo, cuyo potencial varía linealmente con el tiempo. El electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante durante el experimento. El electrodo auxiliar, que normalmente es un alambre de platino, el cual sirve simplemente para conducir electricidad entre la fuente de la señal y el electrodo de trabajo. La resistencia eléctrica del circuito de control que contiene el electrodo de referencia es tan grande que prácticamente no pasa corriente por él, de esta manera se evita que el electrodo de referencia se polarice. Por otro lado, el circuito de control

ajusta esta corriente de manera que el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia sea idéntico al potencial de salida del generador de potencial de barrido lineal. La intensidad de corriente que se desarrolla en la celda se registra entonces en función del potencial aplicado entre electrodo de trabajo y electrodo de referencia (Skoog et al. 2001).

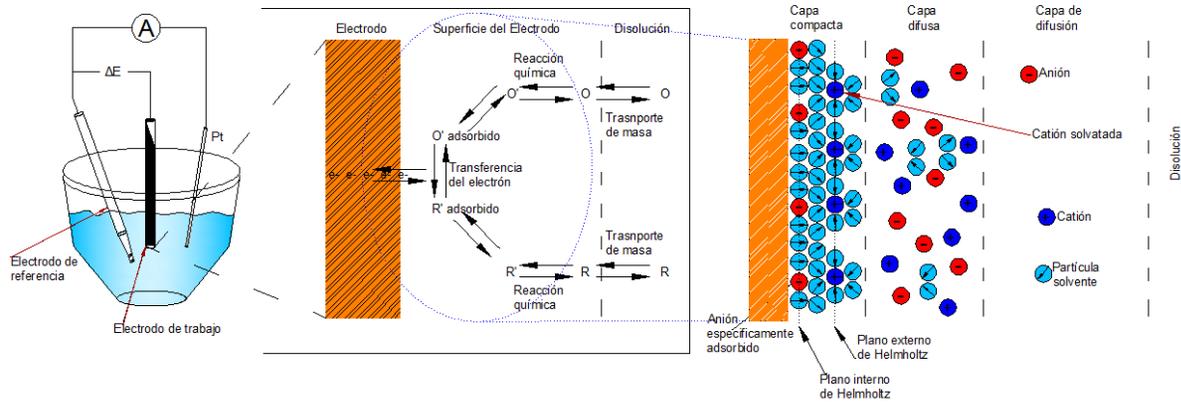


Figura 1.3 Esquema electroquímico de la celda que muestra los caminos de reacción y la composición de la interfase electrodo/solución.

En los estudios electroquímicos únicamente se enfoca en el electrodo de trabajo, porque es la zona donde se encuentra el material bajo estudio y ahí se producen todos los procesos significativos. Los procesos importantes se muestran en la figura 1.3, que se dilucidan a través de la reacción general como muestra la ecuación 1.3



donde O_x es la especie oxidada, e^- representa el electrón y R_e es la especie reducida. Así la reacción general está compuesta de una serie de etapas que causan la conversión de especies disueltas oxidadas (O_x) a una forma reducida (R_e). La principal etapa electroquímica en el electrodo es el intercambio de especies cargadas entre el electrodo y el electrolito, el cual se le denomina reacción del electrodo (o reacción de transferencia de carga). La sustancia que participa directamente en la reacción de transferencia de carga se denomina sustancia electroactiva. La transferencia de carga entre el electrodo y la sustancia

electroactiva se refiere a la transferencia de electrones (e^-) y a la transferencia de iones del electrolito en el electrodo y viceversa. Así, el proceso electroquímico general muestra que la corriente del electrodo observado depende del transporte de masa que normalmente se produce en serie con otros procesos, tales como reacciones químicas, adsorción/desorción y también la constante de velocidad de transferencia de electrones. Estos procesos se verán con más detalle en secciones posteriores (Brownson et al. 2014, Alonso 2003, Koryta et al. 1993).

En la celda electrolítica existen dos fases que están en contacto, el electrodo de trabajo (sólido) y la solución electrolito (líquido). Entre estas dos fases se origina la región interfacial (interfase), caracterizada idealmente por un plano de separación entre ellas. La interfase denota la región entre las dos fases, donde las propiedades varían considerablemente en contraste a estas fases. Si las fases son eléctricamente conductoras, la distribución de carga ocurre en esta región de interfase. La interfase que se analiza en este contexto, es la que se genera entre una fase electrónicamente conductiva (electrodo) y una solución electrolito (Arví et al. 1983, Koryta et al. 1993). La figura 1.3 muestra una representación esquemática de la composición de la fase solución cerca de la superficie del electrodo de trabajo, donde la capa más cercana a la superficie del electrodo se denomina la capa compacta y sobre esta capa se forman otras capas que se denominan capa difusa y capa de difusión. En condiciones típicas experimentales, la magnitud de la capa de difusión (1-500 μm) es de varios órdenes de magnitud más grande que la capa difusa (~ 1 nm), (Brownson et al. 2014).

En la figura 1.3 también se muestra una ampliación de la capa compacta que está compuesta por otras capas. La capa interna (la más cercana al electrodo) se conoce como el plano interno de Helmholtz. Esta capa interna contiene moléculas solvatadas e iones específicamente adsorbidos (que no están completamente solvatados). La capa externa, el plano externo de Helmholtz, refleja el plano imaginario que pasa a través del centro de los iones solvatados a su acercamiento más próximo a la superficie. Ambas capas de Helmholtz representan la capa

compacta que también se denomina la doble capa eléctrica debido a que se comporta como un capacitor cuando se aplica carga en el electrodo. Así, el plano interno que se forma refleja la capa iónica formada en la solución para compensar por el exceso de carga en el electrodo. Por lo tanto, un electrodo cargado positivamente atrae una capa de iones negativos (y viceversa). La doble capa eléctrica en el electrodo se forma mediante la atracción de iones solvatados por la fuerza coulombica. La doble capa en el electrodo de trabajo se produce a una distancia de aproximadamente 1 Å. Después de la capa compacta se forma la capa difusa conocido como la capa Gouy; es una región tridimensional de iones dispersados que se extiende desde el plano externo de Helmholtz hasta la capa de difusión (Wang 2000, Bockris et al. 2002).

1.3 Cinética electroquímica

La cinética electroquímica es el estudio de las reacciones electroquímicas y sus velocidades en relación con el potencial impuesto. La velocidad de las reacciones electroquímicas determina la generación de potencia eléctrica y el desempeño global de la celda electroquímica (Rodríguez et al. 2010). Una reacción electroquímica involucra al menos los siguientes pasos (Zhang 2008):

1. Transporte de masa (reactantes) a la superficie del electrodo.
2. Adsorción de los reactantes en la superficie del electrodo.
3. Transferencia de carga a través de la oxidación o reducción en la superficie del electrodo.
4. Transporte del producto de la superficie del electrodo.

El propósito de la caracterización electroquímica es determinar los detalles de cada uno de estos pasos. De manera general se analizan los primeros tres pasos.

1.3.1 Modos de transporte de masa

El transporte o transferencia de masa es el movimiento de la materia de un sitio a otro en solución. Surge ya sea de la diferencia de potencial eléctrico o químico en

las dos zonas o del movimiento de un volumen (elemento) de solución. Los modos de transferencia de masa se muestran en la figura 1.4, y es estos son (Bard et al. 2001, Wang 2000):

- Difusión. Movimiento de unas especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico, es decir, es el movimiento espontaneo de la región de alta concentración a la región de baja concentración (gradiente de concentración), que tiende a minimizar las diferencias de concentración.
- Migración. Movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial (gradiente de potencial eléctrico).
- Convección. Transporte causado por movimiento físico. Generalmente el flujo del fluido ocurre debido a la convección natural (convección causado por gradientes de densidad) y convección forzada, que puede ser caracterizado por regiones de estancamiento, flujo laminar y flujo turbulento.

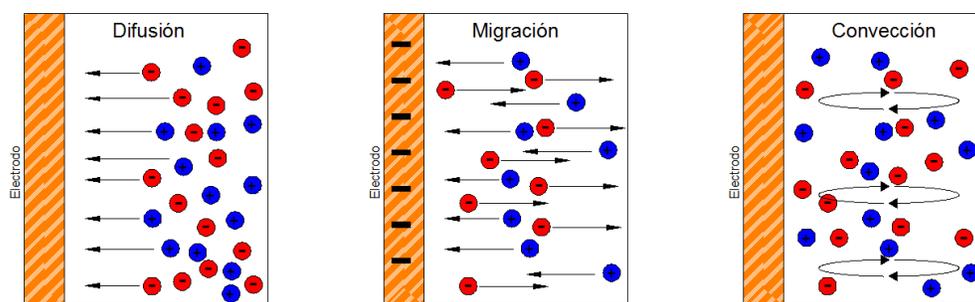


Figura 1.4 Modos de transporte de masa a la superficie del electrodo.

Estos modos de transporte de masa a la superficie del electrodo son de gran interés, debido a que el flujo (transporte) de materia que llega al electrodo para efectuar una reacción electroquímica está directamente relacionado con la corriente (i). Por lo tanto, la corriente que se registra estará en función del aporte del transporte de masa por difusión, migración y convección en conjunto. Algunos de estos medios de transporte de masa se pueden manipular. Así, es posible

controlar o hacer muy pequeño el transporte por migración. Para soluciones que contienen un exceso de electrolito soporte, el término migración iónica se puede despreciar. Por otro lado, el transporte por convección se puede controlar utilizando una disolución sin agitar o bien, agitando de manera constante. Bajo estas condiciones el flujo (transporte) de materia estará determinado únicamente por difusión, que puede ser establecido por la ley de Fick. Considerando que se tiene una especie electroactiva que es transportada puramente por difusión a un electrodo, donde se somete a la reacción del electrodo, entonces la corriente está relacionada al flujo de la especie a la superficie del electrodo, como lo describe la ecuación 1.4.

$$-J(x, t) = \frac{i}{nFA} \quad (1.4)$$

Donde $-J(x, t)$ es el flujo de una sustancia (velocidad de transferencia de masa) a una posición x y tiempo t dado. Así, $-J(x, t)$ representa el número de moles de la sustancia (o masa) que pasa a una posición por segundo por cm^2 del área (A) normal al eje de difusión (Bard et al. 2001).

Debido a que el número total de electrones transferidos al electrodo se da en una unidad de tiempo, debe ser proporcional a la cantidad de especies iónicas que llegan al electrodo en ese periodo de tiempo. Esta es una relación muy importante en electroquímica, debido a su vínculo entre el perfil de concentración que se desenvuelve cerca del electrodo y la corriente que fluye en un experimento electroquímico.

1.3.2 Adsorción de los reactantes

Los componentes del electrolito pueden reaccionar químicamente en el electrodo, que a menudo ocurre en ausencia del flujo de corriente, por tanto ocurre en equilibrio químico. La mayor parte de la sustancia electroactiva entra en la reacción de transferencia de carga cuando ésta se aproxima al electrodo a una distancia muy cerca a la interfase. Sin embargo, algunas veces es necesario que primero adsorbido. La adsorción de los productos de la reacción del electrodo

afecta la reacción del electrodo y a menudo la retarda. Algunas veces, los componentes electroinactivos de la solución también son adsorbidos, que provocan un cambio en la estructura de la doble capa eléctrica. Por consiguiente, esta modificación puede facilitar o dificultar el acceso de la sustancia electroactiva al interfase del electrodo (Koryta et al. 1993).

La adsorción específica es la adsorción de iones en la superficie del electrodo después de perder su solvatación parcial o completa. Los iones pueden tener la misma carga o carga opuesta al electrodo. Los enlaces formados con el electrodo en esta forma son más fuertes que en los iones solvatados. En la electroquímica empírica, la adsorción específica ocurre más con aniones que con los cationes. Esto está acorde con los modelos químicos de la región interfacial. El grado de recubrimiento de una superficie mediante adsorción específica de iones puede ser descrito por las isothermas de adsorción monocapa. Generalmente se consideran 3 tipos de isothermas: Langmuir, Temkin y Frumkin.

En la isoterma Langmuir se asume que no hay interacción entre las especies adsorbidas, que es lisa, y con el tiempo se produce la saturación en la superficie del electrodo. La isoterma Temkin considera que la energía de adsorción es una función del grado de recubrimiento. Por otro lado, la isoterma Frumkin establece que el valor de la energía de interacción entre las especies adsorbidas y la superficie del electrodo pueden surgir interacciones de atracción o repulsión. La adsorción se puede estudiar por muchos métodos electroquímicos, como la cinética de adsorción. Cuando se adsorben las especies electroactivas, los reactivos o productos (que reaccionan en el electrodo) pueden producir un cambio significativo en la respuesta electroquímica. La adsorción de las especies no electroactivas pueden inhibir la reacción del electrodo. Estos procesos dependen del material del electrodo y de la composición de la solución (Brett et al. 1994).

El electrodo que interviene en una reacción electrocatalítica suele encontrarse recubierto totalmente o parcialmente con átomos, moléculas o radicales

adsorbidos o electro-adsorbidos. El electrocatalizador que constituido por una fase metálica, cuya superficie está modificada por especies adsorbidas o electro-adsorbidas que pueden llegar a formar una monocapa. En este caso, la interfase está constituido por una fase metálica con adsorbato y la fase solución electrolito. Esto sucede, por ejemplo, con los metales nobles y sus aleaciones. Para un sistema dado, la naturaleza de la especie superficial depende del potencial aplicado a la interfase. Así, un electrodo de platino en una solución acuosa ácida, a 0 V con respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, está recubierto por una capa de átomos adsorbidos de hidrógeno, mientras que a 1 V, antes de producirse el desprendimiento de oxígeno molecular, está recubierto por átomos adsorbidos de oxígeno (Arvía et al. 1983).

1.3.3 Transferencia de carga

La velocidad en la que una reacción electroquímica ocurre en la superficie del electrodo es la velocidad en la que los electrones son liberados o consumidos (Barbir 2005). Así, la transferencia de carga que se genera en la interfase electrodo-electrolito, define la cinética. En una celda electroquímica la cinética representa la velocidad con que ocurren los procesos de intercambio entre el electrón e ión relacionado con las reacciones óxido-reducción de la interfase del electrodo de trabajo. La transferencia de un electrón en la interfaz electrodo-solución sin participar en ninguna otra etapa química es el modelo de transferencia electrónico más simple, como muestra la ecuación (1.5).



Donde O_x es la especie oxidada, R_e es la especie reducida, n es el número de electrones intercambiados entre O_x y R_e (para este análisis el valor de n es 1). El símbolo \leftrightarrow indica que la velocidad de reacción se lleva a cabo en ambos sentidos. k_f y k_b son las constantes de velocidad de reducción y oxidación (Zoski 2007, Rodríguez et al. 2010). Las velocidades de reacción en ambos sentidos están dadas por:

$$v_f = k_f C_o(0, t) = \frac{i_c}{nFA} v_b = k_b C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (1.6)$$

Donde $C_o(0, t)$ y $C_R(0, t)$ son las concentraciones de las especies reactivas en función de la distancia y el tiempo, i_c e i_a son corrientes catódicas y anódicas. Asumiendo que corresponde al electrodo un potencial 0 V en cualquier escala experimental. Por lo tanto, la corriente observada i estará dada por:

$$i = i_c - i_a = nFA \left(k_f C_o(0, t) - k_b C_R(0, t) \right) \quad (1.7)$$

Es un hecho experimental que la mayoría de las constantes de velocidad de las reacciones en fase de solución varían con la temperatura (T) de una manera común. Casi siempre $\ln k$ es lineal con $1/T$. Arrhenius fue el primero en reconocer la generalidad del comportamiento. Si las constantes de velocidad k_f y k_b se ajustan a una forma tipo Arrhenius, se puede expresar como (Bard et al. 2001):

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right) k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right) \quad (1.8)$$

Donde A_f y A_b son los coeficientes o factores de frecuencia basadas en la barrera de energía, ΔG_c^\ddagger y ΔG_a^\ddagger es la energía de activación estándar catódica y anódica, respectivamente. R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). La idea de energía de activación da lugar a una reacción en términos de energía potencial. Por consiguiente, cualquier especie participante en una reacción oxidación-reducción tendrá un comportamiento cinético que será fuertemente influenciado por la diferencia del potencial de interfase. Así, para reacciones de electrodo, en la que la diferencia de potencial (E) se puede controlar y predecir de forma precisa cuando k_f y k_b dependen del la E , entonces:

$$k_f = k^o \exp(-\alpha f(E - E^o)) k_b = k^o \exp(1 - \alpha) f(E - E^o) \quad (1.9)$$

Donde k^o es la constante de velocidad estándar. Cuando $E = E^o$ la interfase está en equilibrio con la solución y se cumple que $k^o = k_f = k_b$, α es el coeficiente de transferencia y $f = F/RT$. La inserción de la ecuación (1.9) en la ecuación (1.7) da

como resultado la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación relaciona la corriente con el potencial:

$$i = F A k^o \left[C_o(0, t) e^{-\alpha f(E-E^o)} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha)f(E-E^o)} \right] \quad (1.10)$$

En equilibrio, la corriente total es cero, y el electrodo adopta un potencial conocido basado en las concentraciones de masa de O_x y R_e , según dictado por las condiciones de equilibrio, de modo que:

$$F A k^o C_o(0, t) e^{-\alpha f(E_{eq}-E^o)} = F A k^o C_R(0, t) e^{(1-\alpha)f(E_{eq}-E^o)} \quad (1.11)$$

Dado que se aplica la condición de equilibrio, las concentraciones masa de O_x y R_e se encuentran también en la superficie, por lo que la ecuación (1.11) anterior se simplifica a:

$$e^{f(E_{eq}-E^o)} = \frac{C_o^*}{C_R^*} \quad (1.12)$$

La ecuación (1.12), no es más que una forma exponencial de la relación de Nernst:

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_o^*}{C_R^*} \quad (1.13)$$

A pesar de que la corriente total es cero en equilibrio, todavía existe un intercambio de electrones que puede ser expresado en términos de la corriente de intercambio, que es igual en magnitud a la corriente catódica o anódica:

$$i_o = F A k^o C_o^* e^{-\alpha f(E_{eq}-E^o)} \quad (1.14)$$

Así, la relación de corriente de intercambio entre los dos electrodos es,

$$i_o = F A k^o C_o^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (1.15)$$

de la relación de la ecuación (1.10) y la ecuación (1.15) se obtiene la ecuación (1.16),

$$i = i_o \left[\frac{C_o(0, t)}{C_o^*} e^{-\alpha f \eta} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha)f \eta} \right] \quad (1.16)$$

donde η es el sobrepotencial ($\eta = E - E_{eq}$). La expresión (1.16) se le conoce como la ecuación corriente-sobrepotencial. Es importante notar que el primer término

describe el componente de la corriente catódica a cualquier potencial y el segundo proporciona la contribución anódica. Cuando $C_o(0,t)/C_o^*$ y $C_R(0,t)/C_R^*$ son cercanas a la unidad, la ecuación (1.16) se reduce a:

$$i = i_o [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad (1.17)$$

A altos sobrepotenciales negativos, la componente anódica es despreciable, la corriente se atribuye a la reacción de reducción. Por el contrario, a altos sobrepotenciales positivos, el componente catódico es despreciable y la corriente total es dada por la corriente anódica (Wang 2000). Como el interés en este estudio se centra en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) la ecuación (1.17) se reduce a:

$$i = i_o e^{-\alpha f \eta} \quad (1.18)$$

La ecuación (1.18) se puede expresar en su forma semi-logarítmica que se describe en la ecuación (1.19) que se conoce como la ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log j_o - \frac{2.3RT}{\alpha F} \log j = a - b \log j_k \quad (1.19)$$

donde a es la intercepción y b es la pendiente de Tafel, α es el coeficiente de transferencia de electrones de la reacción en el electrodo que se está tratando. La corriente de intercambio se ha normalizado por unidad de área (A) para proporcionar la densidad de corriente de intercambio ($j_o = i_o/A$). La ecuación (1.19) establece una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente (Arvía et al. 1983). En la figura 1.5 se puede observar el diagrama de la gráfica de Tafel para la reacción de reducción.

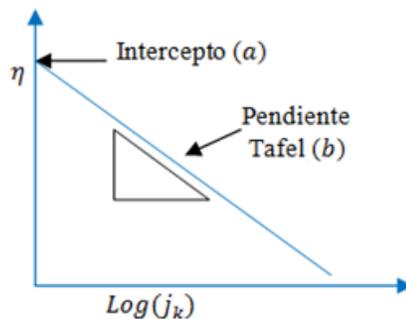


Figura 1.5 Gráfica de la pendiente Tafel.

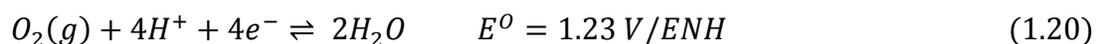
La pendiente de Tafel permite ser extrapolada al potencial de equilibrio ($\eta = 0$). De la intercepción (b) con las coordenadas se obtiene la densidad de corriente de intercambio (j_0). Aquí la j_0 representa el intercambio de electrones transferidos en la interfase del electrodo-electrolito en el equilibrio. Valores grandes de j_0 son deseables e implican una facilidad para alcanzar determinada corriente farádica con un mínimo de sobrepotencial aplicado, mientras que valores menores de j_0 indican que es necesario un mayor sobrepotencial para alcanzar esa corriente farádica. El parámetro α es una medida de la simetría de la barrera energética y es interpretada como la fracción de la energía transferida a la energía de activación, es decir, es la fracción de cambio en el sobrepotencial que lleva a un cambio en la constante de velocidad para la transferencia electrónica. El valor más común de α es de 0.5, lo que indica una simetría entre las barreras activación anódica y catódica. Los valores varían dependiendo de las reacciones de electrodo (Rodríguez et al. 2010, Bard et al. 2001).

1.4 Reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una de las reacciones electroquímicas que se lleva a cabo en la celda de combustible. Esta reacción es la cinética más lenta, que contribuye en gran medida a la pérdida global de eficiencia en la celda. Es por lo anterior que la RRO se ha convertido en objeto de diversos estudios con el fin de mejorar la cinética de la reacción catódica (López et al. 2014).

Tal como se ha analizado en las secciones anteriores, durante la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo existe un proceso de difusión de oxígeno desde el seno de la solución a la superficie del electrocatalizador (electrodo), seguido de un proceso de adsorción, una transferencia de carga y finalmente una desorción y difusión del producto a la solución. Generalmente, el proceso de RRO sobre un electrocatalizador incluye varias reacciones individuales. Dos procesos generales son los más examinados. El primero es la producción de agua (H_2O) a través de

un camino de cuatro electrones y el otro es la producción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a través del camino de dos electrones. Sus reacciones se describen en las ecuaciones (1.20) y (1.21) (Skoog et al. 2001, Alonso 2003):



La ruta deseable para una exitosa RRO es reducir las moléculas de oxígeno directamente a agua mediante el camino de cuatro electrones. En condiciones de equilibrio la molécula de oxígeno comienza a reducirse a 1.23 V/ENH, sin embargo, en la práctica el oxígeno empieza a reducirse a potenciales que son aproximadamente de 1 V/ENH (Bockris et al. 1980). Por otra parte, en la mayoría de los electrocatalizadores, la reducción ocurre vía 2 electrones. Esto se atribuye, en parte, a la alta energía de disociación del enlace O-O en la molécula de O_2 . La reducción incompleta del oxígeno a peróxido de hidrógeno no sólo conduce a la baja eficiencia de conversión de energía, sino que también produce reactivos intermedios que se pueden convertir en especies de radicales libres. Estas especies son perjudiciales para los electrocatalizadores. Por consiguiente, el mecanismo de RRO electroquímico es bastante complicado e involucra muchos intermediarios que depende principalmente de la naturaleza del material del electrodo, catalizador y electrolito (Zhang 2008, Alonso 2003, Lipkowski et al. 1998). Por lo anterior, la RRO es una reacción multielectrónica que incluye diferentes etapas elementales y un gran número de intermediarios de reacción. El conocer cuáles son los factores que potencian o suprimen cada uno de los procesos, nos permite diseñar nuevos materiales.

1.5 Estudios básicos con electrodos rotatorios

La técnica electroquímica más común para realizar estudios de reducción de oxígeno es el electrodo de disco rotatorio. Este método consiste en girar rápidamente el electrodo de disco sumergido en una solución. Se establece el

modelo de flujo mostrado por las flechas en la figura 1.6. En este caso el líquido en la superficie del disco se mueve hacia fuera horizontalmente desde el centro del dispositivo, lo que da lugar a un flujo axial hacia arriba para compensar el líquido desplazado (Skoog et al. 2001). En la figura 1.6 se observa que el electrodo actúa como una bomba centrífuga que atrae la solución hacia el disco en forma vertical y luego la lanza hacia fuera en dirección radial.

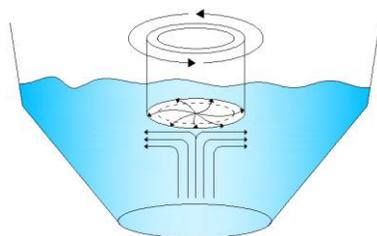


Figura 1.6 Patrones de flujo creados por el electrodo de disco rotatorio.

En estado estacionario en donde el electrodo de disco no gira, el transporte de los reactantes desde o hacia al electrodo por lo general proviene a través de la difusión y convección. La difusión es el proceso dominante para el transporte de las especies entorno a la superficie del electrodo inmerso en una solución con electrolito estacionario. Puede existir también algo de convección natural, que ocurre debido a impactos de vibración en sus alrededores y la distribución irregular de temperatura en el electrolito, pero su efecto es mínimo. En tales casos el transporte de masa ocurre únicamente por difusión. Sin embargo, la velocidad del transporte de masa aumenta significativamente cuando se introduce una convección forzada mediante el movimiento relativo del electrodo con respecto al electrolito.

Cuando el electrodo gira, el reactante es arrastrado a la superficie del electrodo y el producto es arrojado hacia fuera de la superficie del electrodo. Todavía hay una capa de reacción estancada que cubre la superficie del electrodo, por lo que el reactante se transporta a través de esta capa por difusión. El espesor de esta capa es controlado por la velocidad angular del electrodo. Una velocidad angular alta conduce a que la capa de difusión sea más delgada. La velocidad de rotación

del electrodo se controla en un intervalo, tal que el flujo del reactante a lo largo de la superficie del electrodo sigue un patrón laminar.

Tanto la difusión y la convección determinan la velocidad del transporte de masa neta de un reactante a la superficie del electrodo. La convección controla el espesor de la capa de difusión y la difusión controla la velocidad de transporte del reactante a través de la capa de difusión. El flujo normal de la superficie del electrodo debido a la difusión es dado por $D(\partial^2 C_O/x^2)$, y el flujo debido a la convección es dado por $v_x(\partial C_O/\partial x)$, donde D es el coeficiente de difusión de las especies, C_O es la concentración de volumen de las especies, v_x es la velocidad de la solución en la dirección x , que es normal a la dirección de la superficie del electrodo (Zhang 2008).

En un experimento de barrido lineal de potencial que se lleva a cabo en un electrodo de disco rotatorio, se aplica al electrodo de trabajo un potencial que varía linealmente con el tiempo y se registra simultáneamente la densidad de corriente que circula. El potencial del electrodo de trabajo se escanea desde un potencial donde no ocurre ninguna reacción hasta un potencial que provoca que ocurra una reacción. El barrido de potencial puede realizarse a diferentes velocidades y amplitudes. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema y se pone de manifiesto los procesos de transferencia de carga (Arví et al. 1983).

Así, se alcanza una densidad de corriente límite cuando el sobrepotencial es lo suficientemente alto, de modo que la velocidad de reacción se determina por la velocidad del transporte de masa del reactante a una velocidad de rotación del electrodo dado. Bajo estas condiciones, la concentración superficial del reactante cae a cero y se alcanza un perfil de transporte de masa constante, que se determina por la relación de concentración de las especies y el espesor de la capa de difusión (C_O/L). A una velocidad de rotación fija, la L no cambia y por lo tanto

C_o/L no cambia. Por consiguiente, se consigue una densidad de corriente controlada por difusión (j_d) en estado de equilibrio que se describe por la ecuación de Levich (Bard et al. 2001):

$$j_d = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o\omega^{1/2} \quad (1.22)$$

donde el 0.2 es una constante cuando los valores se expresan en rpm, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión de las especies, ν es la viscosidad cinemática en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ($\nu = \nu_i/d$, donde ν_i y d son la viscosidad y densidad de la solución del electrolito respectivamente), C_o es la concentración de las especies y ω es la velocidad angular del disco del electrodo. En los experimentos, la velocidad de barrido del potencial debe ser lo suficientemente lento con respecto a la velocidad de rotación del electrodo para lograr un perfil de concentración de reactante en estado estacionario. Por otro lado, existe una relación lineal entre j_d y $\omega^{1/2}$, y esta línea recta pasa a través del origen (0,0).

Antes de que la densidad de corriente alcance el valor límite, es afectada por la reacción cinética y la velocidad de transporte de masa. En la reacción de potencial inicial, la densidad de corriente es controlada por la reacción cinética y tiene poco que ver con la velocidad de transporte de masa. La densidad de corriente cinética (j_k) se estima mediante la ecuación de Koutecky (Bard et al. 2001):

$$j_k = nFk_fC_o \quad (1.23)$$

donde k_f es la constante de velocidad de la reacción de transferencia de carga y está en función del potencial aplicado. En toda la región de barrido del potencial, toda la corriente se relaciona a j_d y j_k de acuerdo a la ecuación de Koutecky-Levich (Zhang 2008):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1.24)$$

donde B es la pendiente de de Koutecky-Levich ($B = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o$). En una gráfica de j^{-1} contra $\omega^{-1/2}$ se obtiene una línea recta, en donde la pendiente

puede ser utilizada para determinar el número de electrones transferidos y el intercepto con la coordenada "y" a $\omega^{1/2} = 0$, es posible determinar la k_f . La ecuación (1.24) de Koutecky-Levich es la base para la determinación de los parámetros cinéticos en la reacción de reducción de oxígeno (Zhang 2008).

1.6 Curvas de polarización

El perfil de densidad de corriente y el potencial (j/E) se denomina voltamperograma o sencillamente voltograma. El voltograma de barrido lineal adquiere generalmente la forma de una curva sigmoidea o simplemente llamada curva de polarización. La curva de polarización que se obtiene de la gráfica de densidad de corriente contra potencial se muestra en la figura 1.7a en la que se muestra el voltograma típico para la reducción electroquímica del oxígeno molecular y en la figura 1.7b se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación. En el eje abscisa, los valores potenciales se expresan en Volts referidos al electrodo normal de hidrógeno (V/ENH) y en el eje de las ordenadas corresponde a los valores de la densidad de corriente expresado en mA cm^{-2} . En la curva de polarización de la figura 1.7a se puede identificar tres regiones: la zona de control difusional, la zona de control de transferencia de carga y la zona de control mixto.

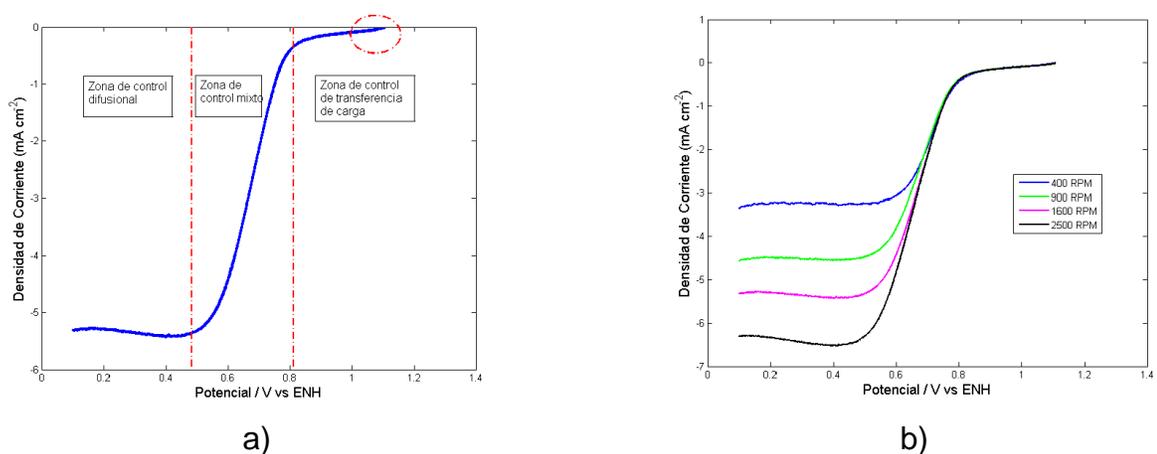


Figura 1.7 Curvas de polarización del 10% Pt/C en 0.5 M H_2SO_4 saturado con oxígeno con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , a) a 1600 rpm, b) a diferentes rpm.

Como muestra la figura 1.7b en la zona de control de transferencia de carga, la densidad de corriente no cambia con el aumento de la velocidad de rotación y la velocidad de transporte de masa no tiene ningún efecto en la densidad de corriente, por lo que, j es independiente de la velocidad de rotación (ω). Esto sugiere que la densidad de corriente en esta zona es dominada por la transferencia cinética del electrón. Un dato importante que se obtiene en esta zona es el potencial inicial de la RRO ($E_{ORR}^{j=0}$), que se obtiene cuando la $j = 0$. El potencial inicial máximo en la RRO no puede ser mayor al potencial de equilibrio ($E^0 = 1.23 \text{ V/ENH}$). Así, valores de $E_{ORR}^{j=0}$ cercanos al E^0 son deseables, porque de esa manera se reduce el sobrepotencial y por tanto menor la energía de activación para iniciar la RRO. Por otro lado, si el sobrepotencial aumenta, se requiere mayor energía de activación, y esto tendría un efecto negativo en la celda de combustible.

La zona de control difusional está controlada por la velocidad a la que llega el oxígeno a la superficie del electrodo. Como muestra la figura 1.7b, a mayores velocidades de rotación del electrodo, la densidad de corriente aumenta debido a un cambio de concentración entre la superficie del electrodo que está sin oxígeno y el flujo hidrodinámico de oxígeno. Por consiguiente, la reacción de reducción de oxígeno depende fuertemente de las condiciones hidrodinámicas debido a la baja solubilidad del oxígeno en la solución. Por lo anterior, la densidad de corriente en la zona difusional (j_d) depende de la velocidad de rotación del electrodo. La j_d se determina por la ecuación de Levich (López et al. 2014).

Por otro parte, la densidad de corriente constante que aparece después de la pendiente se llama densidad de corriente límite (j_L). Se denomina así, porque j_L alcanza una velocidad límite a la cual el reactivo puede llegar a la superficie del electrodo por un proceso de transporte de masa, es decir, el reactante se consume más rápido de lo que puede alcanzar la superficie del electrodo. Así, la densidad de corriente límite es la máxima densidad de corriente que puede alcanzarse. Esto significa, que la reacción no se producirá más rápido de lo que

corresponde a j_L porque que no hay reactantes en la superficie del catalizador, ya que el proceso de transporte en el seno del electrólito es incapaz de suministrar las especies (aceptor de electrones) en la interfase a mayor velocidad (Bockris et al. 1980, Skoog et al. 2001).

En la zona de control mixto, la densidad de corriente es determinada por la transferencia de carga y el transporte de masa, región conocida como región de control mixto (Rodríguez et al. 2010). En esta zona se determinan los parámetros cinéticos, como la pendiente de Tafel. Por lo que es necesario reducir la influencia del transporte de masa por difusión. Así la densidad de corriente cinética (j_k) se obtiene mediante el despeje de j_k de la ecuación (1.24) de Koutecky-Levich,

$$j_k = \frac{j \cdot j_d}{j_d - j} \quad (1.25)$$

donde j es la densidad de corriente de la RRO medida en el experimento y j_d es la densidad de corriente medida limitada por difusión. Los valores obtenidos de j_k para diferentes potenciales se grafican para determinar los parámetros cinéticos mediante la ecuación de Tafel.

1.7 Nanomateriales de carbono

Los materiales de carbono se clasifican en dos grandes grupos de acuerdo a su estructura: el carbono no estructurado y el carbono estructurado. El carbono no estructurado o carbono amorfo, generalmente consiste en planos (capas) de átomos de carbono unidos en una disposición hexagonal, que se apilan uno sobre otro con muchas distorsiones en su estructura. Por otra parte, el carbono estructurado se compone de capas de átomos de carbono altamente estructurados y por tanto, presenta varias formas alotrópicas, es decir, diferentes modificaciones estructurales (Wissler 2006).

Los primeros planteamientos de las formas del carbono estructurado se formularon en 1822 y se plantearon que el carbono se encontraba bajo formas muy curiosas: en grafito hexagonal y en diamante cúbico. Con el descubrimiento

de la difracción de rayos X en 1912, se identificaron esas dos fundamentales estructuras cristalinas. En 1985 se descubrieron una gran familia de moléculas esféricas, que tienen la forma de un balón llamadas fullerenos. En 1993 se descubrió (mediante el microscopio electrónico de transmisión) que el carbono también se presentaba en forma tubular, que más tarde fue denominada nanotubo de carbono (NTC). Y más recientemente en el año 2004 (Ying et al. 2013, Schaefer 2010) se logró obtener una monocapa de átomos de carbono dispuestos periódicamente y de manera uniforme llamado grafeno. Mediante este material es posible obtener nuevas estructuras cristalinas de carbono. Las dos últimas nanoestructuras (NTC y grafeno) cristalinas geométricas del carbono han tenido un enorme impacto en la física de estado sólido, la química y la ciencia de los materiales (Wissler 2006, Zhang & Wang 2009). Este trabajo de investigación está enfocado a los nanotubos de carbono para su aplicación como electrocatalizador en la celda de combustible.

1.7.1 Nanotubos de carbono

Se puede formar un nanotubo cuando se enrolla una lámina de grafeno a lo largo de un eje vertical. Como puede apreciarse en la figura 1.8 el grafeno es una sola capa plana de átomos de carbono densamente empaquetados en una red de dos dimensiones con un grosor aproximadamente de 0.34 nm (Basua & Bhattacharyya 2012). Además tiene una geometría especial, en la que cada átomo de C está enlazado con otros tres átomos vecinos. Estos enlaces son muy fuertes debido a que son enlaces covalentes, por hibridación sp^2 . De hecho, el grafeno forma la estructura básica de otros materiales a base de carbono. Así, se pueden obtener diferentes estructuras de nanotubos, construidas con láminas de grafeno, enrollado con diferentes orientaciones en la lámina. Cuando el vector circunferencial (que es perpendicular al eje del nanotubo) es paralelo a los enlaces C-C de los hexágonos de carbono se obtiene una estructura conocida como *armchair*. También presenta una helicidad igual a cero, es decir las capas de grafeno son paralelas al eje del nanotubo. Por otra parte, cuando se enrolla el grafeno alrededor de un eje vertical, que tenga diferentes orientaciones en el plano

con respecto al vector circunferencial, y que no son paralelas a los enlaces C-C, se obtienen estructuras que se denominan zigzag y quiral. Estas estructuras tienen la característica de que forman un ángulo quiral (helicidad) entre 30° y 45° con respecto al eje del nanotubo. La estructura quiral presenta una estructura peculiar, que presenta una fila de átomos de carbono en espiral a lo largo del tubo (Poole y Owens 2003 p. 114, Barros et al. 2006).

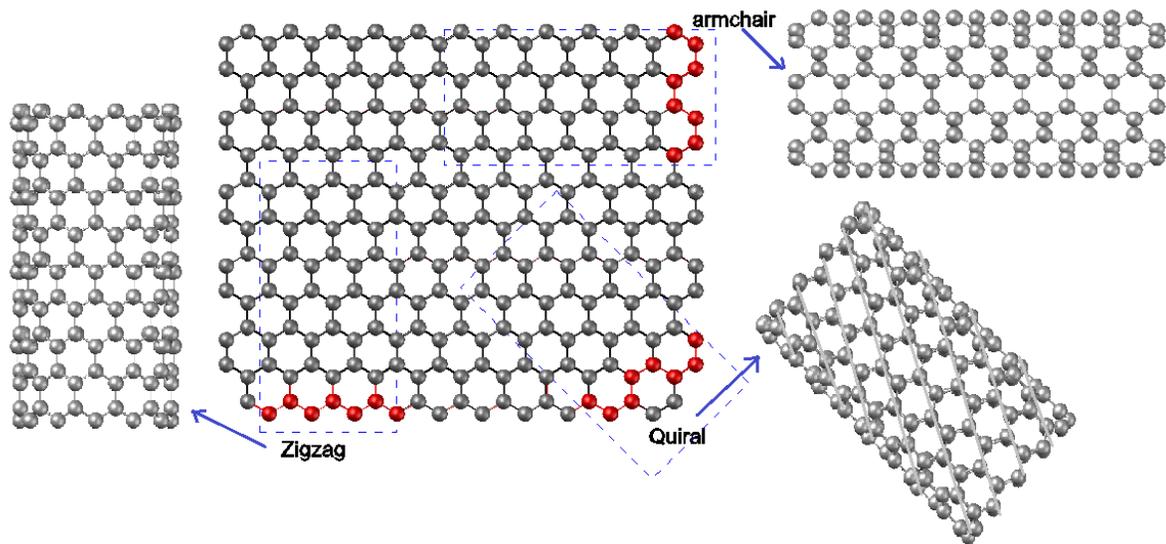


Figura 1.8 Diferentes tipos de estructura del NTC a partir del grafeno.

De acuerdo al número de capas, los nanotubos de carbono se dividen en dos tipos: nanotubos de carbono de pared simple (NTC-S) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC-M). El número de capas en los NTC-S está limitado entre 1-10 capas, mientras que para los NTC-M está estimado entre 10-100 capas (Schaefer 2010). Los NTC-M presentan mayores ventajas sobre los NTC-S. Por ejemplo, los NTC-S se producen a altas temperaturas y son difíciles de manipular sus configuraciones, por el contrario, los NTC-M se producen a temperaturas más bajas. En comparación con los NTC-S, el grosor de pared de los NTC-M es más grande, por lo que su diámetro también es mayor y presenta más alta rigidez y alta conductividad eléctrica (Sengupta et al. 2009).

1.7.2 Dopado de nanotubos de carbono

El dopaje es la situación en la que un material sufre un cambio de oxidación asociado a una alteración en las propiedades del material. Pequeñas cantidades de dopante (material que dopa) producen grandes cambios en las propiedades del material dopado. Es posible establecer una analogía del concepto de dopaje con los semiconductores inorgánicos como silicio y germanio, los cuales forman redes cristalinas en las que cada átomo comparte un electrón con cada uno de sus vecinos más cercanos, así al introducir una impureza con un electrón adicional reemplazando una fracción de esos átomos en la red, esos electrones extra estarán disponibles para la conducción eléctrica (Alonso 2003, Askeland et al. 2011). El dopaje en los materiales juega un papel muy importante en electrocatálisis, por ejemplo, en la década de los setenta el dopado de los bronce de tungsteno sodio con platino produjo un aumento de la velocidad de reacción de reducción de oxígeno comparable con el platino puro (Alonso 2003). Otro ejemplo, es el desprendimiento electrolítico de hidrógeno sobre hierro, que aumenta 10 veces cuando se agrega al metal 0.1% de carbono. De modo que, la adición de una pequeña cantidad de impurezas en los materiales puede acelerar la velocidad de reacción del reactante bajo estudio (Arvía et al. 1983). Por lo anterior, uno puede intuir que un cierto dopado en los NTC puede dar lugar a resultados favorables. Los NTC no presentan actividad catalítica en una celda electroquímica. Sin embargo, al modificarlo estructuralmente adquiere las propiedades de un electrocatalizador. Así, la modificación estructural de los NTC se puede lograr mediante el dopado con heteroátomos.

El dopaje heteroatómico en las redes del nanotubo de carbono con nitrógeno tiene un gran efecto en las propiedades físicas, mecánicas y químicas. En la figura 1.9 se plantea el modelo molecular de la estructura del nanotubo de carbono dopado con átomos de nitrógeno y se pueden identificar la formación de diferentes especies de grupos funcionales de carbono-nitrógeno que se generan durante la descomposición del precursor del carbono y nitrógeno en un proceso de alta temperatura. Se han identificado al menos cuatro especies a base de nitrógeno en

el NTC-N. Estos son: nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrólico, nitrógeno grafitico (o cuaternario), especies de óxido de nitrógeno (piridona-óxido-N) y moléculas de nitrógeno (Chizari et al. 2010).

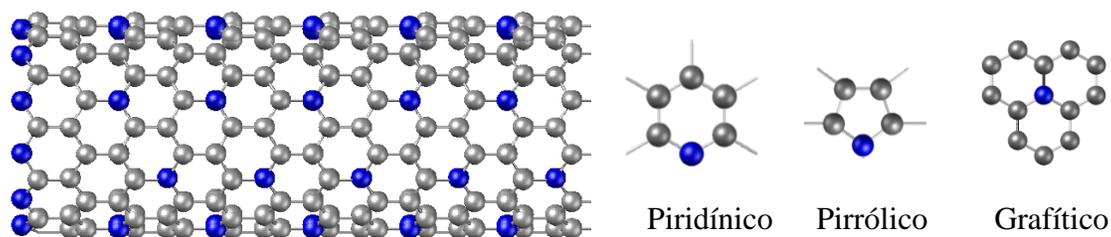


Figura 1.9 Modelo molecular de NTC-N y distintos especies de nitrógeno. Las esferas de color azul representan los átomos de nitrógeno.

Se denomina nitrógeno piridínico porque tiene su anillo similar a la de una piridina (C_5H_5N). La piridina es plana y tiene ángulos de enlace de 120° . Los cuatro enlaces carbono-carbono son de igual longitud, como también lo son las dos enlaces carbono-nitrógeno. La morfología superficial de nitrógeno piridínico se modela en la figura 1.9, que muestra el modelo molecular del NTC-N que contiene anillos piridínicos. El nitrógeno piridínico se distribuye en todo el plano del grafito del nanotubo. El nitrógeno pirrólico es similar al piridínico, solo que difiere en la estructura en forma de un pentágono, en vez de un hexágono. Su nombre también se debe a que tiene una estructura similar a la de un pirrol (C_4H_5N). En contraste, el nitrógeno cuaternario o nitrógeno grafitico, está enlazado a tres átomos de carbono dentro de un plano de grafito (basal). Respecto a la piridina óxido-N, tiene la estructura similar a la del nitrógeno piridínico pero además está enlazado con un átomo oxígeno. Por otra parte, las moléculas de nitrógeno (N_2) pueden intercalarse dentro de las redes del nanotubo (Wong et al. 2012, Chizari et al. 2010).

El dopaje de nanotubos de carbono con nitrógeno se puede clasificar en dos categorías (Shao et al. 2008, Wong WY et al. 2013, Maubane et al. 2012):

- A. El dopaje directamente durante la síntesis de materiales nanoestructurados de carbono, que puede ser llamado como dopaje *in situ*.
- B. Post-tratamiento de los materiales nanoestructurados de carbono sintetizados y después tratados con un precursor que contiene nitrógeno (N_2 , NH_3 , etc.), conocido como *post-dopaje* o *dopaje ex situ*.

1.8 Métodos de síntesis de N-CNTs

Varios métodos se pueden emplear para sintetizar nanotubos de carbono dopado con nitrógeno. Estos son similares a los usados para sintetizar nanotubos de carbono puros (sin dopaje). Los métodos más utilizados son:

- I. De alta temperatura, tales como descarga de arco y ablación con láser (Prasek et al. 2011).
- II. De baja temperatura, tales como deposición química en fase vapor (DQV) y otros métodos DQV modificados (DQV asistido por aerosol), plasma de microondas DQV. La pirolisis de tipo DQV podría ser la más popular y económicamente competitiva para producir nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (Kenneth et al. 2003).
- III. De solvothermal, que parece producir nanotubos estables de gran diámetro con contenidos muy altos de nitrógeno (Shao et al. 2008).

Para que las aplicaciones actuales previstas de la producción de los nanotubos de carbono se conviertan comercializables se requiere la producción de NTC-N en cantidades (gramos) considerables (Bhushan 2004). De la gran variedad de métodos que existen para la síntesis de NTC-N solo unos cuantos métodos son escalables a nivel semi industrial. El método de deposición química de vapor (DQV) es el más prometedor para producir nanotubos de carbono en grandes cantidades (Schaefer 2010, Szabó et al. 2010, Xiaolei 2006).

1.8.1 Deposición química de vapor

El proceso implica generalmente calentar un material catalizador en un horno y hacer que fluyan precursores de carbono-nitrógeno a través del tubo de reactor por un período de tiempo. Las especies catalíticas mayormente utilizadas son nanopartículas de metales de transición como el Hierro (Fe), Níquel (Ni), Cobalto (Co) principalmente. Las partículas metálicas sirven como semillas para nuclear el crecimiento de NTC-N. Ellos pueden ser depositados sobre el sustrato mediante la descomposición de un precursor metálico. El metal precursor es generalmente un compuesto organometálico como ferroceno, niqueloceno o cobaltoceno. El sustrato podría ser placa de cuarzo u obleas de silicio. La formación de los NTC-N típicamente ocurre entre los 700° C y 1200° C. Esta técnica puede llevarse a cabo por un proceso heterogéneo u homogéneo (Shao et al. 2008).

El proceso heterogéneo de DQV es básicamente simple y consiste en hacer pasar una corriente gaseosa que contiene una proporción determinada de un hidrocarburo sobre pequeñas partículas de metales de transición (Fe, Co, Ni) dentro de un horno calentado a la temperatura deseada. Las partículas previamente se depositan sobre un sustrato inerte, por ejemplo mediante el rociado de una suspensión de las partículas de metal en el sustrato. Por otro lado, el proceso homogéneo, también llamado método de deposición química en fase de vapor, se diferencia del método anterior, ya que utiliza sólo especies gaseosas y no requiere la presencia de una fase sólida en el reactor. El principio básico de esta técnica, es similar al proceso anterior, descomponer una fuente de carbono sobre partículas metálicas de transición nanométrica que se forman directamente en el reactor. El reactor típico utilizado en esta técnica es un tubo de cuarzo colocado en un horno al que se envía la materia prima gaseoso, que contiene el metal precursor, la fuente de carbono-nitrógeno y un gas de arrastre (N₂, Ar o He).

El compuesto organometálico se descompone en la primera parte del sistema para generarlas partículas metálicas nanométricas que pueden catalizar la formación de los nanotubos. En la segunda parte del reactor, la fuente de carbono se

descompone en carbono atómico que luego es responsable de la formación de los nanotubos. Con esta técnica es posible obtener nanotubos de pared simple y de pared múltiple. El principal inconveniente de este tipo de proceso es la dificultad de controlar el tamaño de las nanopartículas de metal y por lo tanto, la formación de nanotubos es a menudo acompañada por la producción de formas de carbono no deseados (Bhushan 2004).

Generalmente hablando, el método más prometedor para la síntesis de nanotubos alineados, están basados en los procesos de DQV, ya sea del proceso heterogéneo u homogéneo. Durante el crecimiento, los nanotubos pueden auto ensamblarse en grupos de nanotubos alineados perpendicularmente al sustrato si la película del catalizador sobre el sustrato tiene un espesor crítico. Las fuerzas impulsoras de esta alineación son las interacciones de van der Waals entre los nanotubos, lo que les permite crecer perpendicularmente a los sustratos. Varias aplicaciones requieren que los NTC-N crezcan como cúmulos altamente alineados, en matrices altamente ordenados (Bhushan 2004, Xiaolei 2006, Kenneth et al. 2003, Prasek et al. 2011).

1.9 NTC-N como electrocatalizadores

Se han realizado diversos estudios en cuanto a la síntesis de nanotubos de carbono dopados con átomos de nitrógeno utilizando diferentes precursores de carbono-nitrógeno mediante el método deposición química en fase de vapor (DQV). Se ha demostrado que estos materiales tienen alta actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno en electrolitos ácidos y alcalinos, que exhibe propiedades similares al Pt. Alexeyeva et al. (2010) sintetizaron NTC-N utilizando acetonitrilo como fuentes de carbono y nitrógeno. Los nanotubos de carbono sintetizados crecieron directamente sobre electrodos de carbón vítreo cubiertos con una película fina de catalizador utilizando el método DQV térmico. La capa catalítica se preparó mediante recubrimiento por rotación de una solución de etanol de sales de Co/Al directamente sobre la superficie del electrodo. La temperatura de reacción de 800°C resultó ser la óptima para la morfología e

impregnación de nitrógeno en los nanotubos. Estudiaron la reducción electrocatalítica de oxígeno en los electrodos de carbono vítreo con los nanotubos dopados y sin dopaje en soluciones de 0.5 M H₂SO₄ y 0.1 M KOH. Sus análisis revelan que el contenido de nitrógeno en las paredes de los nanotubos muestra significativamente más alta actividad de reacción de reducción de oxígeno que los nanotubos sin dopaje. Del análisis XPS (por sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*) en los NTC-N identificaron tres especies de nitrógeno, estos son: el piridínico, cuaternario y piridona-óxido-N. Ellos propusieron que las dos primeras especies de nitrógeno son los que facilitaron mayor actividad catalítica hacia la RRO.

Higgins et al. (2011) sintetizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante el método DQV utilizando tres diferentes soluciones precursoras de carbono-nitrógeno con diferentes longitudes de cadena de carbono. Estos son el Etilendiamina (ED), 1,3-diaminopropano (DAP) y 1,4-diaminobutano (DAB). El ferroceno lo disolvieron en la solución como catalizador para el crecimiento de los NTC-N y también actuó como fuente de carbono adicional. Los materiales sintetizados los trataron con ácido 0.5 M H₂SO₄ a 90°C durante 1 hora con el fin de eliminar las partículas residuales de hierro. Sus resultados mostraron que las soluciones precursoras que tenían una mayor proporción atómica de nitrógeno-carbono resultó en que los NTC-N tenían un mayor contenido de nitrógeno y también mejor reducción de oxígeno. Los NTC-N preparados con ED tenían un contenido de nitrógeno de 4.74 % at. y mostraron una actividad de RRO superior en comparación de DAP (2.48 % at. de N) y de DAB (1.20 % at. de N). Además, sus resultados indicaron que la muestra preparada con ED tenía mayor cantidad del nitrógeno piridínico (35 % at.) que el nitrógeno pirrólico/cuaternario (45.9 % at.) y el nitrógeno oxidado (19 % at.). Así, el aumento del mayor de desempeño del NTC-N por ED se atribuyó al mejoramiento de las propiedades electrónicas, estructurales y químicas como resultado de mayor contenido de nitrógeno y la presencia del nitrógeno piridínico con mayor grado de exposición en los bordes del plano del NTC-N.

Wong et al. (2013) obtuvieron NTC-N a través de la DQV utilizando otros precursores diferentes. Utilizaron el hierro (II) ftalocianina como catalizador para el crecimiento de los nanotubos. El proceso de síntesis se llevó a cabo usando tres diferentes precursores químicos como fuentes de nitrógeno. Estos son: anilina, dietilamina (DEA) y etilendiamina (EDA). Las soluciones precursoras consistieron de una relación 1:3 de volumen de etanol y el volumen de cada uno de los precursores de nitrógeno. Las soluciones las mezclaron previamente en un matraz de borboteo, entonces la solución en el matraz de borboteo se calentó hasta su punto de ebullición y fue transportado por el gas nitrógeno en el horno a 850°C. Los NTC-N sintetizados se trataron con 0.5M de H₂SO₄ a 80° C durante 6 horas para eliminar cualquier residuo sobre las NTC-N. Sus resultados demostraron que la actividad catalítica depende de los cambios en la estructura y morfología de los NTC-N. Los análisis XPS revelan que los NTC-N obtenidos a partir de EDA (6.58 % at.) fue la muestra electroquímicamente más activa en la RRO en medio ácido que la anilina (5.99 % at.) y DEA (4.33 % at.). Además, el NTC-N por EDA exhibió una RRO por la vía directa del proceso de transferencia de cuatro electrones. La mayor actividad de la muestra fue debido a que la estructura del NTC-N estaba altamente corrugada con muchos defectos en la superficie, junto con un alto porcentaje de configuraciones del nitrógeno piridínico y piridona-óxido-N en la superficie de los NTC-N.

Xiong et al. (2012) sintetizaron NTC-N vía DQV modificado usando melamina y urea como diferentes precursores de nitrógeno. El ferroceno se utilizó como catalizador y precursor de carbono. Las sustancias se colocaron en el horno de baja temperatura a 400°C, mayor que el punto de ebullición de ambos precursores para garantizar la plena evaporación de las sustancias. En la zona de alta temperatura se mantuvo a 800° C. Los NTC-N crecieron sobre el tubo cuarzo. Los productos se purificaron por ebullición en ácido nítrico durante 5 horas y se secaron a 60° C en un horno de vacío. Los análisis por XPS revela que los NTC-N obtenidos a partir de melamina se logró un dopaje de nitrógeno de 4.55 % at.

mientras que a partir de la urea fue de 2.20 % at. Además, se encontraron especies del nitrógeno piridínico, pirrólico y piridona-óxido-N en las muestras, sin embargo, el NTC-N preparado a partir de melamina presentó mayor contenido de nitrógeno cuaternario. Así, los NTC-N resultantes de la melamina presentaron mayor rendimiento en la RRO en cuanto a la densidad de corriente y al número de electrones transferidos. Por lo tanto, mayor contenido de nitrógeno y mayores defectos en los NTC-N conduce a un alto desempeño de RRO.

Por otra parte Chen Z. et al. (2010) sintetizaron NTC-N también por la técnica DQV. Utilizaron el ferroceno (Fc) y el hierro (II) ftalocianina (FeFc) como catalizadores y la piridina como precursor de carbono y nitrógeno. La caracterización estructural mostró más defectos formados en los NTC-N sintetizados a partir del ferroceno, comparado con los que se sintetizaron a partir de FePc. El análisis de composición elemental mostró el contenido de nitrógeno en los NTC-N utilizando Fc de 2.35 % at. y FePc de 2.48 % at. El NTC-N a partir de Fc presentó un ligero aumento en la RRO en medio alcalino. Este resultado se atribuyó al mayor grado de defecto superficial debido a la mayor exposición de especies de nitrógeno (piridínico y el porrólico) en los bordes del plano que podrían participar en la RRO a través del par de electrones libres. En otro de sus trabajos previos Chen Z. et al. (2009) demostraron que un alto contenido de nitrógeno y más defectos en los NTC-N con especies de nitrógeno piridínico conduce a un alto rendimiento de RRO. Estos estudios muestran el importante papel que juegan los precursores de nitrógeno en la estructura de los NTC-N. También, las diferentes especies que se forman en los nanotubos crean defectos en la superficie de los NTC-N el cual puede mejorar la actividad electrocatalítica de los NTC-N.

Por otro lado, también ha sido posible obtener NTC-N al tratar los nanotubos (sin dopaje) con reactivos que contienen nitrógeno. Wang et al. (2011) sintetizaron NTC-N a partir de nanotubos de carbono convencionales (sin dopaje) como catalizadores mediante DQV asistida por detonación. Melamina y ácido pícrico se

usaron como fuentes nitrógeno. Los estudios por XPS indicaron que los tubos sintetizados contenían alta concentración de nitrógeno (17.3 % at.), además reveló la presencia de especies de nitrógeno como el piridínico y el nitrógeno gráfico incorporado en la red estructural del nanotubo. Otros precursores de fuentes de nitrógeno que se han utilizado para la síntesis de NTC-N mediante DQV modificado son el amoníaco (NH_3) y 1,2-etilendiamina (Huang et al. 2012). Estos estudios muestran otra alternativa forma de dopar los nanotubos de carbono con nitrógeno. Sin embargo, otro parámetro que se debe tener en consideración en la síntesis nanotubos es la cantidad que se obtienen en cada corrida. A este respecto Chen C. et al. (2010) obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno mediante DQV. Utilizaron el líquido anilina como fuente de carbono y nitrógeno. Con esta técnica obtuvieron 1 g de NTC-N. Por otra parte, Nxumalo et al. (2008) sintetizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno por DQV. Utilizaron 4-ferrocenilanilina y la mezcla de concentraciones variables de ferroceno/anilina junto con tolueno como fuente de carbono. El rendimiento de producción de NTC-N sintetizados fue de 430 - 520 mg.

1.10 Caracterización de los materiales

En este trabajo los materiales que se sintetizaron se sometieron a una serie de caracterizaciones para confirmar que se alcanzaran los objetivos planteados. La caracterización física mediante la microscopía electrónica es una de las técnicas que se utilizó para estudiar la morfología y la estructura de los nanotubos de carbono. Es importante comprender el principio de funcionamiento del microscopio electrónico para realizar una buena interpretación de los resultados.

1.10.1 Microscopio electrónico

El principio básico de los microscopios electrónicos se basa en la interacción de los electrones con el espécimen (muestra). Esta interacción ocurre dentro de un volumen de excitación bajo la superficie de la muestra. La profundidad del volumen de interacción depende de la composición de la muestra sólida, la

energía del haz de electrones incidentes y del ángulo de incidencia. La interacción de haz de electrones se divide en dos categorías principales: la interacción elástica y la interacción inelástica.

La dispersión elástica resulta de la deflexión del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de la capa externa de energía similar. Este tipo de interacción se caracteriza por la pérdida de energía insignificante durante la colisión y por un cambio direccional de ángulo amplio del electrón dispersado. Los electrones incidentes que son dispersados elásticamente a través de un ángulo de más de 90° se denominan electrones retrodispersados, y producen una señal útil para obtener imágenes de la muestra. Por otro lado, la dispersión inelástica se produce a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones de la muestra, esto resulta en que el electrón del haz primario transfiera energía sustancial al átomo de la muestra. La cantidad de energía perdida depende de si los electrones de la muestra son excitados individualmente o colectivamente y en la energía de enlace del electrón al átomo. Cuando estos electrones incidentes de baja energía, que por lo general menos de 50 eV, escapan al vacío, se denominan electrones secundarios. Los electrones secundarios pueden ser excitados a través de la interacción del volumen, sin embargo, solo aquellos que están cerca de la superficie de la muestra pueden escapar en el vacío por su baja energía y la mayoría de ellos son absorbidos por los átomos de la muestra. En contraste, los electrones retrodispersados pueden provenir de mayores profundidades bajo la superficie del espécimen como se muestra en la figura 1.10.

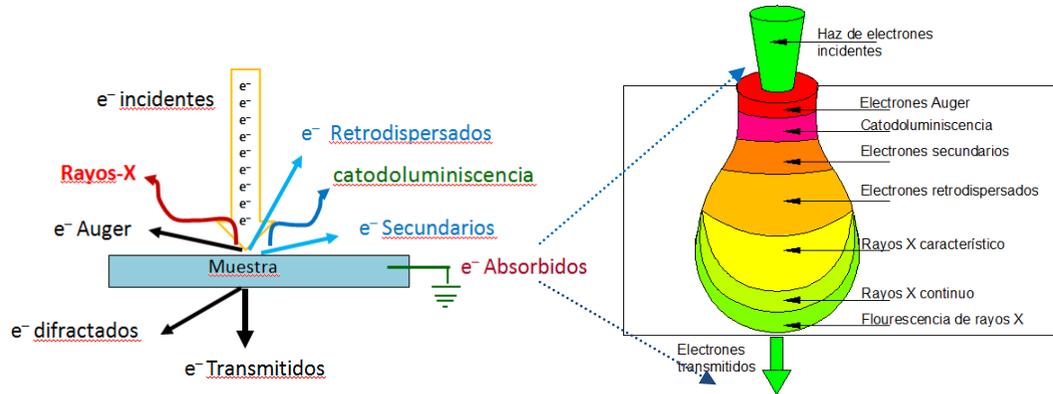


Figura 1.10 Ilustración de varias señales generadas por la interacción del haz de electrones sobre la muestra.

Además de electrones secundarios y electrones retrodispersados, se excitan otras señales cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, entre ellos están los rayos X, los electrones Auger, catodoluminiscencia y electrones de transmisión. Estas señales también se pueden utilizar para formar las imágenes o analizar las propiedades de la muestra. La figura 1.10 también muestra las regiones que se detectan las diferentes señales. En la mayoría de los casos, cuando un electrón incidente incide en la superficie de la muestra, en lugar de ser devuelto inmediatamente, los electrones energéticos penetran en la muestra por alguna distancia antes de que encuentren y colisionen con un átomo de la muestra. De este modo, el haz de electrones primaria produce lo que se conoce como una región de excitación primaria, a partir del cual se produce una variedad de señales (Weillie et al. 2007).

1.10.2 Microscopio Electrónico de Barrido

El Microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el análisis de microestructuras y caracterización de la composición química de los materiales sólidos. El MEB permite la observación y caracterización de los materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos en escala micrométrica (μm) y nanométrica (nm). La popularidad del MEB proviene de su capacidad de obtener imágenes de tres dimensiones de las superficies de una amplia gama de materiales. En MEB, un haz de electrones son acelerados por una

fuelle de cañón de electrones que pasan a través de un sistema de lentes electrónicas, en la que se magnifica la señal, así el haz de electrones inciden sobre la superficie de la muestra. Los electrones penetran la superficie y entonces ocurre una serie de interacciones que resulta en la emisión de electrones o fotones. Entonces varios electrones emitidos pueden ser colectados mediante detectores apropiados dentro de la cámara de muestra. Estos electrones recuperados se analizan en un tubo de rayos catódico (TRC) o en una cámara, que examina la forma de un objeto en función de cómo los electrones se reflejan. La intensidad del TRC se modula por una de las señales grabadas para formar una imagen. La imagen escaneada se forma punto por punto. Cada punto del haz que golpea la muestra se registra el punto correspondiente directamente en la pantalla. Un sistema de deflexión que controla el haz, lo mueve en una serie de posiciones discretas hasta formar una trama (raster) rectangular sobre la muestra. Simultáneamente, se forma una trama similar en la pantalla del TRC y por lo tanto, se crea una imagen en la pantalla. La magnificación de la imagen es proporcional de la longitud de la trama en la pantalla a la longitud correspondiente de la trama en la muestra (Goldstein et al. 2003).

En el MEB las señales de imágenes de gran interés son los electrones secundarios debido a que estos varían principalmente por la diferencia en topografía superficial, es decir, para la visualización de la textura superficial y rugosidad. La imagen topográfica depende de cuantos electrones secundarios realmente alcanzan el detector. La emisión del electrón secundario, confinado a un volumen muy pequeño cercano a la zona del impacto de haz permite obtener imágenes a una resolución aproximadamente igual al tamaño del haz electrón enfocado. La apariencia de imágenes de tres dimensiones es debido a la gran profundidad de campo del MEB (Reimer 1998). Otro método valioso para producir imágenes en el MEB es mediante las señales de electrones retrodispersados que proporciona información sobre la composición y topografía. Los elementos con mayor número atómico tienen más cargas positivas en el núcleo y como resultado más electrones son retrodispersados, por lo que resulta en que la señal

retrodispersada sea mayor. De esta manera, la señal de electrones retrodispersados produce un mejor contraste en relación con la variación de composición de la muestra (Weilie et al. 2007).

El MEB también se utiliza para obtener información de la composición química de las muestras sólidas mediante rayos X, para ello utiliza un detector espectrómetro de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés energy dispersive spectrometer). El EDS hace uso del espectro de rayos X emitida por una muestra sólida que es bombardeada por un haz de electrones para obtener un análisis químico. En principio, todos los elementos con número atómico de 4-92 se pueden detectar. Su capacidad de caracterización es debido a que la energía de rayos X emitido por elemento es característica de la diferencia de energía entre dos capas de un átomo y debido a que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite establecer los picos singulares en el espectro de emisión de rayos X. Así, el análisis cualitativo implica la identificación de las líneas espectro de rayos X. Por otra parte, en el análisis cuantitativo en la que se determina la concentración de los elementos presentes implica la medición de las intensidades de línea para cada elemento en la muestra (Goldstein et al. 2003).

1.10.3 Microscopio Electrónico de Transmisión

En este trabajo también se utilizó el microscopio electrónico de transmisión (MET) para examinar la estructura de los NTC-N. En MET, un haz de electrones enfocados se incide en una muestra delgada. Las señales se obtienen a partir de electrones dispersados y no dispersados que atraviesan el espesor de la muestra. Una serie de lentes magnéticos se encargan de enviar la señal a un detector, por lo general una pantalla fluorescente, una placa de película o una cámara de video. La transmisión de señal es una magnificación de la información espacial, que puede ser desde 50 veces hasta un factor de 10^6 . Este rango de aumento notable es facilitado por la pequeña longitud de onda de los electrones incidentes y es la clave para la capacidad exclusiva asociada con el análisis MET (Brundle et al. 1992).

La alta resolución espacial lateral en un instrumento MET es el resultado de varias características de la técnica. Primero, MET tiene una alta resolución espacial porque utiliza un haz de electrones altamente enfocadas. Este haz se centra en la muestra en un pequeño punto, a menudo un micrómetro de diámetro o menos. Más importante aún, la fuente del haz es un cañón de electrones diseñado para emitir un haz altamente coherente de electrones monoenergéticos de extremadamente pequeña longitud de onda. La longitud de onda (λ) de 100 keV de electrones es solo de 0.0037 nm, mucho más pequeña que la luz, rayos X o neutrones utilizados en otras técnicas analíticas. Teniendo longitudes de onda muy pequeños, los electrones en una sonda de MET están en fase al entrar en la muestra, sus relaciones de fase al salir se correlacionan con asociaciones espaciales entre los centros dispersos (átomos) dentro del material. Finalmente, una alta resolución espacial lateral se mantiene a través del uso de muestras muy delgadas. En la mayoría de los experimentos MET las muestras se adelgazan por lo general menos de 200 nm (Brundle et al. 1992).

MET no tiene capacidad intrínseca para distinguir especies atómicas. Sin embargo, la dispersión de electrones es extremadamente sensible al elemento objetivo. Los átomos pesados tienen grandes núcleos cargados positivamente, más eficaz dispersión de electrones y mayores ángulos de deflexión que los átomos ligeros. Los electrones interactúan principalmente con el campo potencial de un núcleo atómico y en cierta medida con la nube de electrones que rodea el núcleo. La dispersión de un electrón por un núcleo atómico ocurre por la interacción Coulomb conocido como dispersión de Rutherford. Este es equivalente a la dispersión elástica. La dispersión de un electrón por la nube de electrones de un átomo es a menudo una interacción inelástica. La pérdida de energía acompaña a la dispersión, que en este es debido a que un electrón en el haz incidente coincide con la masa del electrón en órbita de un núcleo atómico. Un ejemplo típico de dispersión inelástica en TEM es la ionización núcleo-corteza (core-shell) de un átomo por un electrón entrante. Tal evento de ionización

contribuye a que la señal sea medida en espectroscopia de pérdida de energía del electrón (EELS) y es el responsable de la característica de fluorescencia de rayos X que se mide en EDS y WDS. La magnitud de la interacción elástica *core-shell* se escala con la carga del núcleo y así con el número atómico Z. Esta propiedad se traduce en un contraste de imagen en una micrografía electrónica. A medida que la región Z es alta aparece más oscuro que el material de matriz de bajo Z en el campo de brillo del microscopio convencional (Brundle et al. 1992, Williams et al. 2009).

1.10.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que se utiliza para explorar los arreglos de los átomos o de los iones en distintos materiales. Más comúnmente se utiliza en cristalografía debido a que las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas que se observa tanto en materiales orgánicos e inorgánicos. La difracción de rayos X es un proceso en el que los rayos X inciden sobre una material cristalino son reflejados por los átomos, que están dispuestos en arreglos ordenados, cuando se cumplen ciertas condiciones geométricas. El patón de difracción de rayos X resultante es característico del material y se puede utilizar para identificar y dilucidar su geometría de la celda unitaria de su estructura cristalina (Bruker 2010, Askeland et al. 2011).

Los rayos X son fotones que se emiten cuando los electrones chocan un metal e interactúan con los electrones que orbitan alrededor del núcleo de los átomos de metal. Los rayos X también se denominan ondas electromagnéticas o radiación electromagnética con longitudes de 0.1-2 Å. El método más común para producir rayos X es mediante el tubo de rayos X, en la que los electrones son emitidos por un cátodo calentado, que acelera los electrones y estas chocan con un material ánodo, que consiste de un metal que produce una longitud de onda característica (algunos de los metales comunes son Molibdeno, Cobre o Cromo). Para la generación de rayos X se requieren altos voltajes de 20-50 kV. Mucha de la

energía que se suministra al tubo se transforma en calor, y menos de 1% es convertido en rayos X (Bruker 2010).

Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a éste, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos. Sin embargo, los rayos X que llegan a ciertos planos cristalográficos forman ángulos específicos y con ellos se refuerza, en vez de aniquilarse. Los rayos X se difractan o el haz se refuerza, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (Askeland et al. 2011).

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (1.26)$$

En donde el ángulo θ es la mitad del ángulo que forma el haz difractado y el haz original, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz. Cuando el material se prepara en forma de un polvo fino, siempre hay al menos algunos cristales diminutos o agregados de cristales diminutos cuyos planos (hkl) están orientados con el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. En consecuencia, se produce un haz difractado que forma un ángulo 2θ con el haz incidente.

Un analizador de difracción de rayos X se denomina difractómetro y cuenta con dos sistemas geométricos de medición de difracción de rayos X, el Bragg Brentano y el de haces paralelos que se describen en la figura 1.11. La geometría de Bragg-Brentano es una geometría de haz focalizado, en la que la distancia de la muestra-detector es constante para cualquier ángulo θ . Esta geometría utiliza un haz de rayos divergente que incide sobre una muestra generando rayos difractados que se analizan en un detector. El barrido simétrico $\theta/2\theta$ permite optimizar la focalización. Esta condición significa que el lugar geométrico de los puntos de enfoque sigue un patrón circular con la muestra en el centro. Por otra parte el de haces paralelos, en estos sistemas, el haz procedente de la fuente es difractado por una cristal doble (espejo Gobel). Este haz entonces irradia la

muestra y los haces difractados por la muestra son de nuevo difractada por un plano del cristal, antes de ser recogido por el detector, estos haces pasan por un analizador de cristal. Este analizador puede ser sustituido por un conjunto de rendijas compuestas de placas relativamente largos, paralelos. Los espacios entre estas placas y sus longitudes definen la abertura angular y por lo tanto la resolución angular del difractómetro. La principal ventaja de estos difractómetros es que es posible producir patrones de difracción con muestras que tienen superficies rugosas o irregulares (Guinebretière 2007).

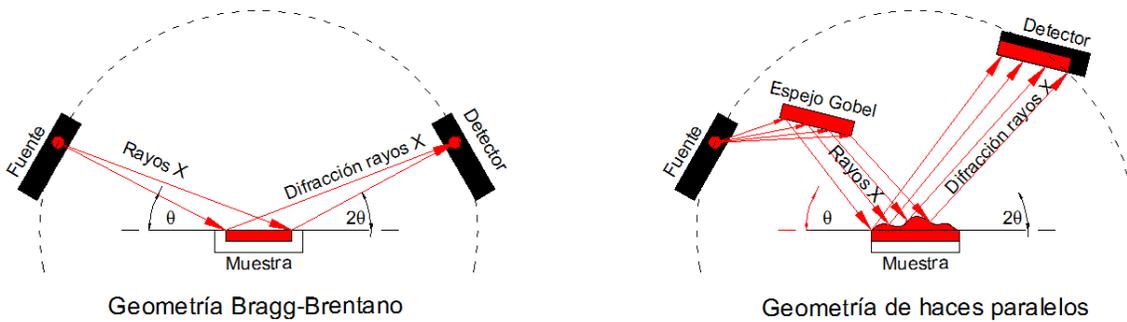


Figura 1.11 Principio de geometría de Bragg-Brentano y de haces paralelos.

El patrón de difracción es como la huella dactilar de cada sustancia cristalina. La ley de Bragg relaciona las posiciones de los picos con distancias interplanares de los planos de la red que dependen del tamaño de la celda unitaria y determinan la posición de los picos máximos del difractograma. La intensidad de cada pico se debe a la estructura cristalográfica, la posición de los átomos dentro de la celda y su factor térmico de vibración. El ancho y forma de los picos puede deberse a condiciones de medición y a propiedades de la muestra (Bruker 2010, Pecharsky et al. 2009).

1.10.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se ha convertido en una técnica analítica popular para la caracterización de los materiales. Proporciona información sobre la naturaleza y estructura de las moléculas. En este trabajo de investigación esta técnica se utilizó para evaluar el defecto estructural de los nanotubos, cuyo defecto fue causado por la incorporación de nitrógeno en el nanotubo de carbono. La espectroscopia

Raman se basa en la transición molecular de los materiales en la que la energía resultante es causada por la diferencia entre la energía de la radiación incidente y la de la radiación dispersada. Esta transición puede ser de traslación, vibratoria o electrónica. En electrocatálisis resultan de particular interés las transiciones vibratorias (Arví et al. 1983). El principio básico de la espectroscopia Raman se describe a continuación.

Cuando un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 incide sobre una muestra, parte de la luz que no es absorbida se dispersa en todas direcciones. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente, esta se conoce como dispersión Rayleigh. Pero una porción extremadamente pequeña tiene frecuencias distintas. Esta luz que experimenta un cambio en la frecuencia se llama dispersión Raman o efecto Raman. La dispersión Raman es causada por colisión inelástica entre las moléculas y fotones. En otras palabras, hay un intercambio de energía entre la molécula y fotón. Como consecuencia de la colisión de energía electrónica, vibratoria o rotacional de la molécula es cambiado por una cantidad de ΔE :

$$\Delta E = h \nu_0 - h(\nu_0 \pm \nu) = \pm h \nu \quad (1.27)$$

Donde h es la constante de Planck, y ν es la frecuencia de la vibración. La ecuación (1.27) se analiza mediante la figura 1.13 en la que muestra la dispersión de la luz por una molécula en un esquema de niveles de energía. El nivel más bajo es de la molécula en reposo y el más alto el de la molécula en vibración. Las flechas verticales indican las transiciones de la molécula al interactuar con la luz incidente. En el primer caso el fotón pierde la energía necesaria en crear la vibración molecular y su frecuencia queda reducida a $(\nu_0 - \nu)$. Tras el intercambio energético con el fotón (instante 2) la molécula pasa entonces de un estado de reposo (instante 1) a un estado de vibración con frecuencia ν (instante 3). En este proceso la molécula gana energía, por lo que ΔE es positivo, y entonces se produce la dispersión Raman Stokes. El segundo caso ocurre cuando la molécula

está ya vibrando en el instante 1 (debido, por ejemplo, a las vibraciones térmicas que existen en todo el material a temperaturas por encima del cero absoluto). Entonces el fotón incidente puede ganar la energía de la vibración y su frecuencia aumenta ($\nu_0 + \nu$). Después de ceder su energía vibratoria en el instante 2 la molécula queda en reposo (instante 3). Así la molécula pierde energía, por lo que νE es negativo, entonces se produce la dispersión Raman anti-Stokes. La espectroscopia Raman se basa en este cambio de frecuencia en la luz dispersada para obtener frecuencias de vibración moleculares y otras propiedades relacionadas (Albella et al. 1993, Mossoba 1999).

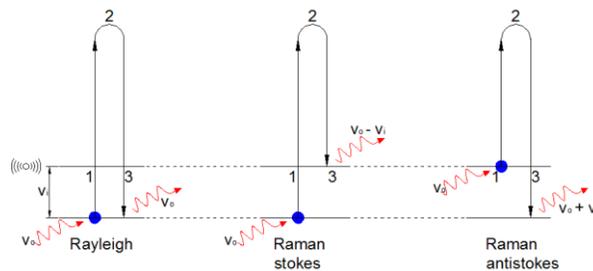


Figura 1.12 Dispersión de la luz monocromática.

Un espectro Raman consiste de la gráfica de la intensidad dispersada contra energía. Cada pico corresponde a un desplazamiento Raman dado de la energía de la luz incidente $h \nu_0$. Debido a que estos picos distintivos surgen de energía vibracional, rotacional o electrónica de la molécula excitada, proporcionan un medio viable para la identificación molecular tipo huella digital. En un espectro Raman el número de picos está relacionado con el número de átomos en la molécula y su simetría. Cuanto más átomos haya o menor sea la simetría mayor será el número de picos. La frecuencia de vibración es mayor cuanto mayor sea la rigidez de los enlaces o menor sea la masa de los átomos involucrados. Por otro lado, las intensidades Raman dependen de la naturaleza de los enlaces, aumentando con el carácter covalente de estos y de la simetría. En la abscisa del espectro se indica, a menudo, simplemente la frecuencia en cm^{-1} en lugar del número de onda del desplazamiento (Kumar 2012, Albella et al. 1993).

1.10.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termo-gravimétrico (ATG) es un método térmico que involucra la medición de pérdida de peso en función de temperatura o tiempo. Estas mediciones se utilizan para determinar la composición y estabilidad de los materiales. Muchos tipos de materiales se pueden caracterizar por esta técnica. En TG se coloca una muestra en un horno mientras queda suspendido un brazo de una microbalanza sensitiva. El cambio en la masa de la muestra se registra mientras la muestra se mantiene a una temperatura requerida o mientras se somete a secuencia de temperatura programado. La microbalanza puede detectar hasta $0.1 \mu\text{g}$ y la calibración se puede hacer utilizando masas estándares. El horno puede calentarse hasta 2800°C y la velocidad de temperatura se puede variar desde 0.1 hasta $300^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Es posible llevar a cabo tanto el calentamiento o enfriamiento de muestra. Las reacciones bajo estudio en la microbalanza puede llevarse a cabo bajo diferentes condiciones atmosféricas, tales como nitrógeno, argón, helio o oxígeno (Stuart 2002).

En ATG, la masa de una substancia se monitorea continuamente en función de la temperatura, en la que es sometido a un programa de control de temperatura. En la mayoría de los estudios, la pérdida de masa es registrada directamente por el instrumento en unidades de porcentaje en peso de la cantidad de la muestra original. Así, los datos obtenidos del experimento ATG se muestran en un curva térmica que tiene unidades en peso (o peso %) y la abscisa puede estar en unidades de temperatura o tiempo. Hay numerosas aplicaciones del ATG en la que se caracterizan los materiales mediante la pérdida de peso cuantitativo que ocurre en regiones de temperatura específicas de la curva térmica. Este tipo de aplicación es muy útil ya que permite realizar el análisis de composición de la muestra (Earnest 1988).

CAPITULO II. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

El desarrollo de energías limpias y tecnologías verdes es cada vez más demandante. Las celdas de combustible podrían contribuir a satisfacer dicha exigencia. Sin embargo, el platino que se utiliza como catalizador en la celda de combustible PEM es un material costoso y escaso, por tanto es importante sustituirlo con otros materiales de bajo costo. Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno presentan propiedades extraordinarias, capaces de presentar característica electrocatalíticas para la reacción de reducción de oxígeno en la celda de combustible. Sin embargo, a pesar de los avances en la síntesis de NTC-N, todavía es imprescindible evaluar algunos parámetros importantes que influyen en la morfología y estructura de los nanotubos de carbono, como son la temperatura de reacción, la velocidad de flujo del gas portador, la proporción óptima entre los precursores de nitrógeno y catalizador. Así mismo, varios estudios revelan que cuando aumenta el contenido de nitrógeno en las estructuras de los nanotubos de carbono conduce a la saturación de nitrógeno y da como resultado la inhibición de crecimiento de nanotubos (Wong et al. 2012, 2013, Chizari et al. 2010).

Durante el desarrollo de este proyecto se pretende sintetizar NTC-N mediante la técnica de deposición química en fase de vapor modificado utilizando piridina como precursor de nitrógeno y carbono. Se evaluará la variación de los parámetros para comprender el proceso de síntesis de los nanotubos con nitrógeno. Así mismo, la caracterización de estos materiales revelará algunas de sus propiedades catalíticas. Además, se planea evaluar el contenido de nitrógeno óptimo en la estructura de los nanotubos con el fin de encontrar la mejor actividad catalítica para las celdas de combustible. Con esto se comprenderá porque los átomos de nitrógeno intercalados en los nanotubos modifican sus propiedades y con esto posiblemente se logre determinar la forma de aumentar su actividad electroquímica.

2.2 Hipótesis

Se obtendrán nanotubos de carbono dopados con nitrógeno empleando el método de deposición químico de vapor utilizando ferroceno como agente catalítico y piridina como fuente de carbono y nitrógeno. La adición de átomos de nitrógeno a la estructura de los NTC modificará sus propiedades. Así, variando las concentraciones de los precursores de nitrógeno y ferroceno, y controlando los parámetros de temperatura del horno, temperatura del vaporizador, velocidad de flujo y concentración de piridina-ferroceno se obtendrán los materiales electroquímicamente activos para ser empleados como catalizadores en las celdas de combustible.

2.3 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para su aplicación como electrocatalizador en las celdas de combustible tipo PEM.

2.4 Objetivos específicos

- Sintetizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante la técnica de deposición química en fase de vapor modificada.
- Evaluar los factores que influyen en la síntesis de NTC-N.
- Caracterizar física y químicamente los NTC-N.
- Caracterizar electroquímicamente los NTC-N.

CAPITULO III. METODOLOGÍA

Para alcanzar el objetivo general planteado, la metodología consistió básicamente de las siguientes etapas:

1. Diseño experimental
2. Síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.
3. Limpieza de NTC-N para eliminar impurezas.
4. Caracterización física y química de los productos obtenidos.
5. Evaluación electroquímica de los NTC-N.

3.1 Diseño experimental

Acorde al análisis del marco teórico, en este trabajo se seleccionaron cuatro factores para la síntesis de NTC-N. Se asignaron distintos valores a las variables (o factores), con el fin de analizar los resultados y conocer las condiciones de síntesis más favorables que contribuyen en las propiedades de los NTC-N al ser empleados como catalizadores. Los factores que se analizaron son: la concentración de la solución piridina-ferroceno, la velocidad de flujo del gas de arrastre, la temperatura del vaporizador y la temperatura del horno. Estos factores se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Factores y niveles del diseño experimental

FACTORES	NIVEL			
	BAJO		ALTO	
	Valor	Símbolo	Valor	Símbolo
Concentración de piridina-ferroceno (g L^{-1})	18	Y	36	X
Velocidad de flujo de gas argón (L min^{-1})	0.5	B	1	A
Temperatura del vaporizador ($^{\circ}\text{C}$)	180	180	200	200
Temperatura del horno ($^{\circ}\text{C}$)	800	8	900	9

La concentración de la solución piridina-ferroceno consistió en la mezcla manual del ferroceno ($(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, Aldrich 98%) y piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Merck 99.5%) en un matraz aforado a 50 mL. La relación piridina-ferroceno fueron 1:1 y 1:2, para las muestras de baja y alta concentración respectivamente. La velocidad de flujo del

gas argón se varió en 0.5 y 1 L min⁻¹. La temperatura del vaporizador se mantuvo en 180°C y 200°C. La temperatura del horno también se varió en 800°C y 900°C.

En la tabla 3.1 también se muestran los factores del experimento con sus respectivos niveles. Los valores de los niveles se les asignaron símbolos para identificarlos fácilmente. Los valores de los niveles se han seleccionado tomando en consideración los resultados reportados en la literatura (Hussein et al. 2012, See et al. 2009, Chaisitsak et al. 2007, Dorjgotov et al. 2013). En este diseño experimental interviene el estudio de los efectos de cuatro factores con dos niveles cada uno denominados bajo y alto. En general, el diseño factorial es el más eficiente para este tipo de experimento, que consiste en que cada ensayo o réplica completa del experimento se investiga todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. En este estudio se utilizó el diseño factorial 2^k , donde 2 es una constante e indica el número de niveles y k es el número de factores (Kuehl 2001, Montgomery 2004, Montgomery et al. 2003).

Por lo tanto, el diseño experimental de la tabla 3.1 se trata de un diseño factorial de (2^4) cuatro factores, en el que los cuatro factores del diseño tienen dos niveles cada uno. Por consiguiente, para estudiar el efecto conjunto de los factores sobre el desempeño electrocatalítico de los NTC-N fue necesario llevar a cabo 16 experimentos. En la tabla 3.2 se muestra la matriz del diseño. Se ha utilizado la notación "-" y "+" para representar los niveles bajo y alto de los factores. Cada número de corrida del experimento consiste en la combinación de los niveles de los cuatro factores. A cada corrida experimental se le ha asignado una etiqueta alfanumérica que contiene los parámetros de síntesis de NTC-N. Cada etiqueta sigue esta nomenclatura: 000-N-N-0-0-0-0, que corresponde a la temperatura del vaporizador, nanotubos de carbono (N), nitrógeno (N) como dopante, flujo del gas, concentración de la solución piridina-ferroceno, temperatura del horno y limpieza respectivamente. La omisión de alguno de estos alfanuméricos en la nomenclatura indica la exclusión de dicho parámetro en el tratamiento del material.

Tabla 3.2 Matriz del diseño experimental

CORRIDA No.	FACTOR				Etiqueta
	Concentración	Flujo Ar	Temp. Vaporizador	Temp. horno	
1	-	-	-	-	180NNBY8L
2	+	-	-	-	180NNBX8L
3	-	+	-	-	180NNAY8L
4	+	+	-	-	180NNAX8L
5	-	-	+	-	200NNBY8L
6	+	-	+	-	200NNBX8L
7	-	+	+	-	200NNAY8L
8	+	+	+	-	200NNAX8L
9	-	-	-	+	180NNBY9L
10	+	-	-	+	180NNBX9L
12	-	+	-	+	180NNAY9L
11	+	+	-	+	180NNAX9L
13	-	-	+	+	200NNBY9L
14	+	-	+	+	200NNBX9L
15	-	+	+	+	200NNAY9L
16	+	+	+	+	200NNAX9L

Debido al tamaño del diseño experimental y debido a los recursos disponibles limitados, sólo es posible hacer únicamente una sola réplica del diseño experimental 2^4 , mostrado en la tabla 3.2. Un riesgo en este tipo de diseño que tiene una sola replica para cada combinación de prueba es que el modelo puede estar sujeto al ruido, es decir, si la respuesta "y" es sumamente variable, puede resultar en conclusiones engañosas del experimento (Kuehl 2001, Montgomery 2004, Montgomery et al. 2003). El uso de una sola replica es común en los experimentos de exploración cuando hay un número relativamente grande de factores bajo consideración. Debido a que en estos casos nunca puede tenerse la certeza absoluta de que el error experimental es pequeño, lo recomendable es separar los niveles de los factores lo más grande posible. Una forma de abordar este análisis de un diseño factorial no replicado consiste en suponer que algunas interacciones de orden superior son insignificantes y combinar sus cuadrados medios para estimar el error. Otra forma de resolver es utilizando el método de

gráfica de probabilidad normal. Los efectos que son insignificantes siguen una distribución normal, con media cero y varianza, y tenderán a localizarse sobre una línea recta en esta gráfica, mientras que los efectos significativos medias diferentes de cero no se localizarán sobre la línea recta. En el modelo preliminar se especificará de tal modo que contenga aquellos efectos que aparentemente son diferentes de cero, con base en la gráfica de probabilidad normal. En este trabajo los cálculos estadísticos se realizaron utilizando el programa MatLab R2012a, donde se implementaron los algoritmos correspondientes a los modelos estadísticos reportados en la literatura (Kuehl 2001, Montgomery 2004, Montgomery et al. 2003).

3.2 Instrumentación para la síntesis de NTC-N

Para la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se utilizaron los equipos y accesorios que se muestran en la figura 3.1 y se describen a continuación. El ensamblaje de los equipos y accesorios, así como la síntesis de los nanotubos se llevaron a cabo dentro de la campana de extractor. Inicialmente se colocó el horno tubular Lindberg/blue Mini-Mite, que soporta una temperatura máxima de 1,100°C. Dentro de este horno se colocó el tubo Vycor de 0.7 cm de diámetro interno, 0.9 cm de diámetro externo y 50 cm de longitud. El tubo Vycor es un material con un 96% de dióxido de silicio y ha sido desarrollado por su resistencia al calor, al choque térmico y al ataque químico. Puede usarse en temperaturas de hasta 1200°C y es transparente a las longitudes de onda desde ultravioletas hasta infrarrojos. El tubo Vycor se conectó con accesorios de conexión de acero inoxidable al vaporizador.

El vaporizador opera con una resistencia eléctrica a una temperatura máxima de 250°C. Este dispositivo se sujetó sobre un soporte universal del laboratorio. La temperatura del vaporizador se controló mediante un regulador de temperatura (Autonics), con la que se reguló la corriente de salida hacia la resistencia eléctrica. Por otra parte, el vaporizador tiene dos entradas: en la primera entrada (pequeña) se conecta una manguera que proviene de la bomba peristáltica (Cole-parmer

Masterflex) y la segunda entrada se conecta una manguera que transporta el argón. La bomba peristáltica es un tipo de bomba hidráulica de desplazamiento positivo usada para bombear una variedad de fluidos. La bomba succiona la solución piridina-ferroceno que está almacenada en el recipiente y bombea hacia el interior del vaporizador. El bombeo del fluido es controlado a una velocidad constante. Por otro lado, la manguera que conecta el vaporizador y el tanque de gas, pasa a través de un controlador de flujo volumétrico (Alicat Scientific), que consiste de una válvula de activación automática que regula el caudal de argón.



Figura 3.1 Instalación de los equipos y accesorios para el experimento de síntesis de NTC-N.

3.3 Proceso de síntesis de NTC-N

El proceso de síntesis de NTC-N se realizó mediante la técnica de deposición química en fase vapor modificada (DQVM). La configuración de esta técnica se muestra en la figura 3.2. Primero se acondicionan las temperaturas requeridas en el horno y el vaporizador. Cuando se satisfacen las condiciones de síntesis, entonces mediante la bomba peristáltica se introduce la solución piridina-ferroceno a 1.1 L min^{-1} al vaporizador, la solución se volatiliza en el vaporizador, entonces las partículas volátiles son arrastradas por el flujo de argón hacia el interior del horno. Los componentes de las partículas se descomponen químicamente. La mayoría de las partículas de hierro (Fe) se precipita en el sustrato del tubo Vycor, entonces los nanotubos de carbono comienzan a crecer en forma de tubos

alrededor del metal precursor. Al final de la reacción de síntesis se apagó el horno y se enfrió a temperatura ambiente bajo el flujo de argón. Este proceso de síntesis se realizó variando los 4 factores con dos niveles cada uno hasta completar la matriz experimental. Las muestras de NTC-N se recolectaron primeramente del centro longitudinal del tubo Vycor, donde se supuso que la temperatura se mantuvo constante y se realizó un análisis preliminar en el MEB para verificar la formación de nanotubos de carbono. Después se rasparon por completo las muestras NTC-N del tubo Vycor con una espátula y se registró el peso obtenido de cada muestra.

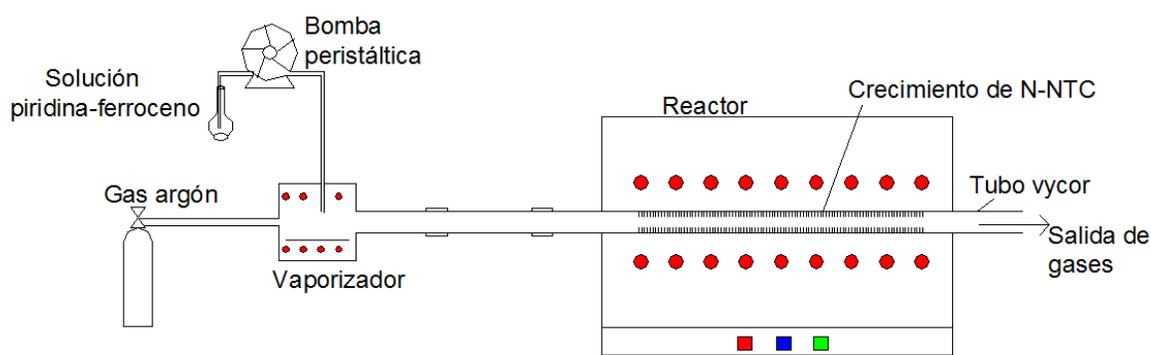


Figura 3.2 Representación esquemática de síntesis de NTC-N mediante DQVM.

3.4 Sistema de limpieza

El material obtenido en la síntesis se sometió a un proceso de limpieza para eliminar la mayor cantidad de hierro residual y carbono amorfo mediante un proceso químico denominado digestión ácida para obtener NTC-N con la mayor pureza posible. El proceso de limpieza se llevó a cabo colocando el producto en un matraz bola y se mezcló con ácido nítrico (HNO_3 , de J.T. Baker 66.5 %) en una relación de 1 g de NTC-N en 25 mL de HNO_3 . La mezcla resultante se sometió a ultrasonificación durante 60 min. Luego esta mezcla se mantuvo a una temperatura de 100°C con agitación continua en un sistema de reflujo durante 12 horas. El material resultante se filtró y lavó con agua tridestilada y después el material se secó en un horno a 100°C durante 12 horas.

3.5 Caracterización física y química

Los materiales obtenidos se caracterizaron física, química y electroquímicamente. A continuación se describen las técnicas utilizadas.

3.5.1 Microscopio electrónico de barrido

Se empleó el Microscopio electrónico de barrido (MEB) Vega 3 Tescan para estudiar la morfología y topología de los materiales. Las muestras fueron colocadas sobre cintas de cobre, soportado sobre el porta muestra del microscopio. Se empleó el detector de electrones secundarios para obtener imágenes. Las imágenes fueron adquiridas en diferentes áreas de la muestra, con el fin de obtener una representatividad de sus características. Las condiciones de operación fueron de 10 y 30 kV. Mediante las micrografías se midió la longitud de los nanotubos. Para obtener una longitud representativa de los NTC-N, se tomaron cinco mediciones aleatorias en cada muestra y se promediaron los datos.

El MEB también se utilizó para determinar la composición elemental de las muestras mediante la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Todas las mediciones fueron tomadas a 30 kV a una magnificación de 500 x. Los valores obtenidos en peso porcentual atómico (% at.) de cada muestra son el promedio de cinco mediciones aleatorias.

3.5.2 Microscopio electrónico de transmisión

Se estudió la morfología de los materiales con un microscopio electrónico de transmisión (MET) de alta resolución de la marca JEOL JEM-2200FS a 200 kV en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV). Para el análisis MET, las muestras se dispersaron en etanol y después se colocaron sobre soportes de rejillas. Mediante las micrografías MET se estimó el diámetro externo de los nanotubos, el número de capas y la distancia interplanar de los nanotubos usando el software Gatan Digital Micrograph. Para obtener datos representativos se consideraron cinco mediciones de cada muestra y se estimaron los promedios de los datos.

3.5.3 Difracción de rayos X

La identificación de la estructura cristalina de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), en un Difractómetro D8 Advanced Bruker, operado a 40 kV y 40 mA. Para obtener los difractogramas se empleó radiación $K\alpha$ de Cu con una longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Para el análisis se utilizó el método de Bragg-Brentano en un rango de 2θ de 10° hasta 85° con un tamaño de paso de 0.008640° con 2 segundos por paso.

Previo a la prueba de DRX, la muestra se molió en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Entonces la muestra resultante se depositó en el portamuestra evitando cualquier orientación preferencial, es decir lograr que el número de pequeños cristales esté orientado en todas direcciones posibles. Finalmente la portamuestra se colocó en el soporte del difractómetro para ser analizada. La asignación de las líneas de difracción a las fases cristalinas correspondientes se llevó a cabo mediante la comparación con las cartas cristalográficas del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

3.5.4 Espectroscopio Raman

Se evaluó la cristalinidad de los materiales mediante el espectrometro micro-Raman, modelo LabRam de alta resolución marca Horiba con un Laser He-Ne 632.8 nm con resolución de 1 cm^{-1} . Las pruebas fueron realizadas en CIMAV. Con esta técnica se determinó el defecto estructural de las nanoestructuras de carbono y el grado de grafitización. En cada muestra se realizaron seis mediciones de espectro Raman. Por consiguiente, se estimó la media de la relación de intensidad de cada muestra para obtener valores representativos.

3.5.5 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) se utilizó para estudiar la estabilidad térmica de los NTC-N. Para el análisis termogravimétrico se utilizaron dos equipos de la marca TA instruments del modelo TGA Q500 y TGA 2950. Se utilizó de 10 a 15 mg de muestra de NTC-N para la prueba ATG. Las muestras fueron calentadas de $0-900 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo atmosfera de aire.

3.6 Evaluación electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando una celda electroquímica típica que consta de tres electrodos sumergidos en una solución de 0.5 M H_2SO_4 . Los electrodos que se utilizaron son: un electrodo de trabajo de carbón vítreo con una área geométrica de 0.07 cm^2 , un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado en 3 mol L^{-1} KCl y un contra-electrodo de alambre de platino. El electrodo de trabajo se pulió con alúmina de $3 \mu\text{m}$ durante 5 minutos hasta obtener un acabado espejo. Seguidamente se lavó el electrodo con agua tridestilada y se secó durante 30 minutos. Entonces se depositó $20 \mu\text{L}$ de tinta catalítica preparada con 5 mg de NTC-N mezclado con $30 \mu\text{L}$ de solución Nafion (1 mL de Nafion y 3 mL de agua tridestilada) como soporte y 0.5 mL de etanol. La tinta se mantuvo en ultrasonido durante 1 hora para obtener una suspensión homogénea. Finalmente, la tinta depositada en el electrodo de trabajo se dejó secar durante 1 hora a temperatura ambiente.

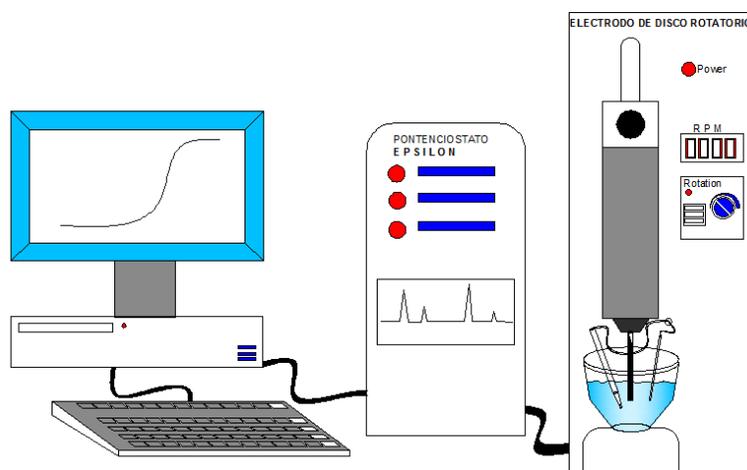


Figura 3.3 Equipo utilizado para la caracterización electroquímica.

La evaluación electroquímica se llevó a cabo en un electrodo de disco rotatorio marca BASi con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un potenciostato Epsilon, cuya respuesta se analizó en un computador con el software Epsilon EC-2000-XP (figura 3.3). Como electrolito se utilizó una solución 0.5 H_2SO_4 . Previamente a los experimentos electroquímicos, la solución electrolítica fue desoxigenada con argón (99.998 %) para la activación

electroquímica de la superficie del electrodo de trabajo a través de sucesivas voltamperometrías cíclicas. Este proceso de oxidación-reducción de la superficie del electrodo es para eliminar impurezas, oxígeno absorbido y capas de óxidos, con el fin de aumentar las propiedades electrocatalíticas de los materiales (López et al. 2014). Se llevaron a cabo barridos cíclicos, en una ventana de potencial de -0.2 a 1 V/(Ag/AgCl). Se aplicaron 10 ciclos a una velocidad de 100 mV s^{-1} . Posteriormente a este procedimiento, se saturó la solución electrolítico con oxígeno durante 5 minutos para las prueba de disco rotatorio. Los experimentos de disco rotatorio se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} utilizando la técnica de voltametría de barrido lineal en la ventana de potencial de -0.2 a 1 V vs Ag/AgCl. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($22 \pm 1^\circ\text{C}$). Para obtener los datos representativos de los análisis se realizaron al menos dos experimentos en cada muestra de NTC-N.

La figura 3.4 muestra la comparación de los potenciales de los electrodos de referencia. El primero es el electrodo normal de hidrógeno (ENH). El segundo es el electrodo de plata cloruro-plata (Ag/AgCl). En este trabajo se utilizó el electrodo de referencia de Ag/AgCl para todos los experimentos electroquímicos, sin embargo todos los potenciales son referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

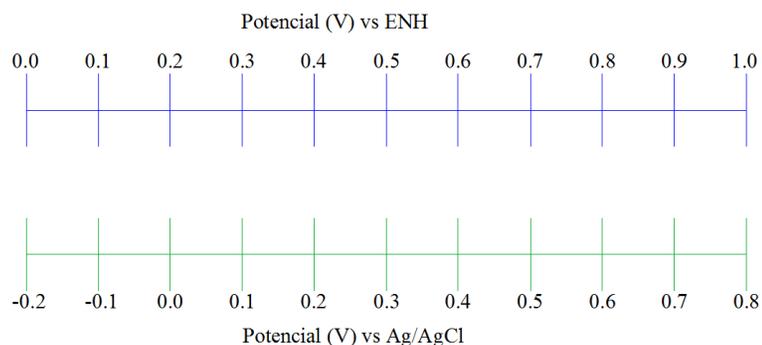


Figura 3.4 Comparación de potenciales de los electrodos de referencia ENH y Ag/AgCl.

3.7 Consideraciones de la caracterización

En este trabajo se llevaron a cabo todas las pruebas electroquímicas para los NTC-N. Sin embargo, debido a que el número de muestras es una cantidad considerablemente grande, sólo se eligieron algunas muestras de mayor interés para su caracterización física y química. Las muestras se seleccionaron en base a los resultados de reacción de reducción de oxígeno para averiguar qué factores influyen en la actividad catalítica de los materiales. En los resultados de caracterización se incluyó una muestra del NTC prístino (180NAY9L) para efectos de comparación.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las muestras de NTC-N fueron estudiadas primeramente por MEB. Mediante esta técnica se obtuvo información cualitativa sobre la morfología de los NTC-N. Del análisis de las micrografías de las 16 muestras se dilucidó la morfología de los NTC-N y como se distribuye el hierro y los cúmulos de carbono amorfo (Fe/C) en los bloques de los nanotubos de carbono. La figura 4.1a muestra la morfología de la muestra 200NNBY9 en donde las grandes partículas de Fe se acumulan tanto en la base, como en la parte superior de los nanotubos. Esta misma característica también se presentó en la muestra 180NNAY9 (micrografía no presentada).

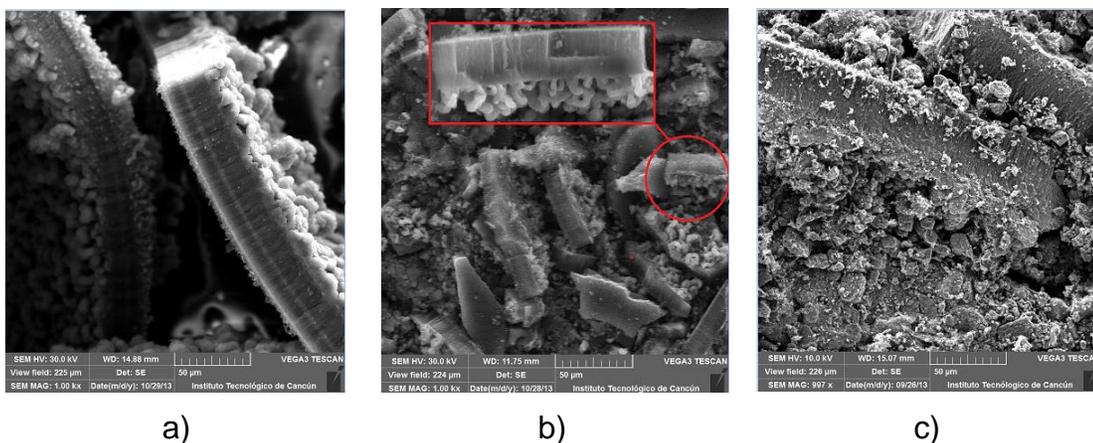


Figura 4.1 Micrografías de las muestras de NTC-N a) 200NNBY9, b) 200NNBY8 y c) 180NNBX9.

En la figura 4.1b se observa la morfología de la muestra 200NNBY8 en la que se ha realizado una amplificación sobre el bloque de nanotubos (marcado con un rectángulo de color rojo) en la que se puede observar que en la base de crecimiento hay gran cantidad de Fe/C acumulado. Sin embargo, en la superficie superior de los bloques de los nanotubos están parcialmente libres de las partículas de Fe/C. Estas características similares también se presentaron en las muestras 200NNBX9 y 180NNBY8 (micrografías no presentadas). La figura 4.1c

se presenta la muestra 180NNBX9, de esta micrografía se observa mucho Fe/C disperso sobre los bloques de nanotubos. La muestra 200NNBX8 (micrografía no presentada) también presentó estas condiciones con un poco menos de Fe/C dispersado.

De estas siete muestras analizadas seis fueron sintetizados con una velocidad de flujo del gas argón de 0.5 L min^{-1} . Por lo que la velocidad de flujo del argón podría ser el responsable de la mayor acumulación de Fe/C en los bloques de NTC-N. Esto podría ser causado por la velocidad de enfriamiento del substrato o por el largo tiempo que permanece el catalizador en el reactor debido a que la velocidad de flujo es bajo (Chaisitsak et al. 2007). Por otra parte, las demás muestras que no siguieron esta tendencia se podría atribuir a que existen otros parámetros que influyeron en las condiciones de síntesis. Esta cuestión se analiza a continuación.

Se observaron nueve muestras (de las dieciséis) que presentaron una característica común. Los bloques de nanotubos están soportados sobre una capa delgada de partículas de Fe/C (base de crecimiento) y en la cima del bloque no se aglomera tanta Fe/C. Las micrografías típicas de los NTC-N con estas características se muestran en la figura 4.2. Para efectos de comparación todas las micrografías que se presentan aquí fueron tomadas a un magnificación de 1 kx. Se observa que los NTC-N están alineados verticalmente y distribuidos uniformemente sobre el soporte. Otra característica que se observó, fue que las muestras de NTC-N que fueron sintetizados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (figura 4.2 d-e) presentan bloques de nanotubos con más grandes volúmenes que los bloques de NTC-N que fueron sintetizados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Chizari et al. (2014) encontraron que la agrupación (de nanotubos) y la longitud de los NTC-N aumentan considerablemente con el incremento de la temperatura de síntesis ($850\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$). Así, del análisis de las micrografías resultó que a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron nanotubos densamente empaquetados y con mayor longitud de los bloques de nanotubos. De las nueve muestras que presentaron estas características siete fueron sintetizados con velocidad de flujo de 1 L min^{-1} . Por lo tanto, la velocidad de flujo

afecta la longitud los NTC-N. Esto será discutido más adelante en la sección 4.1.1.

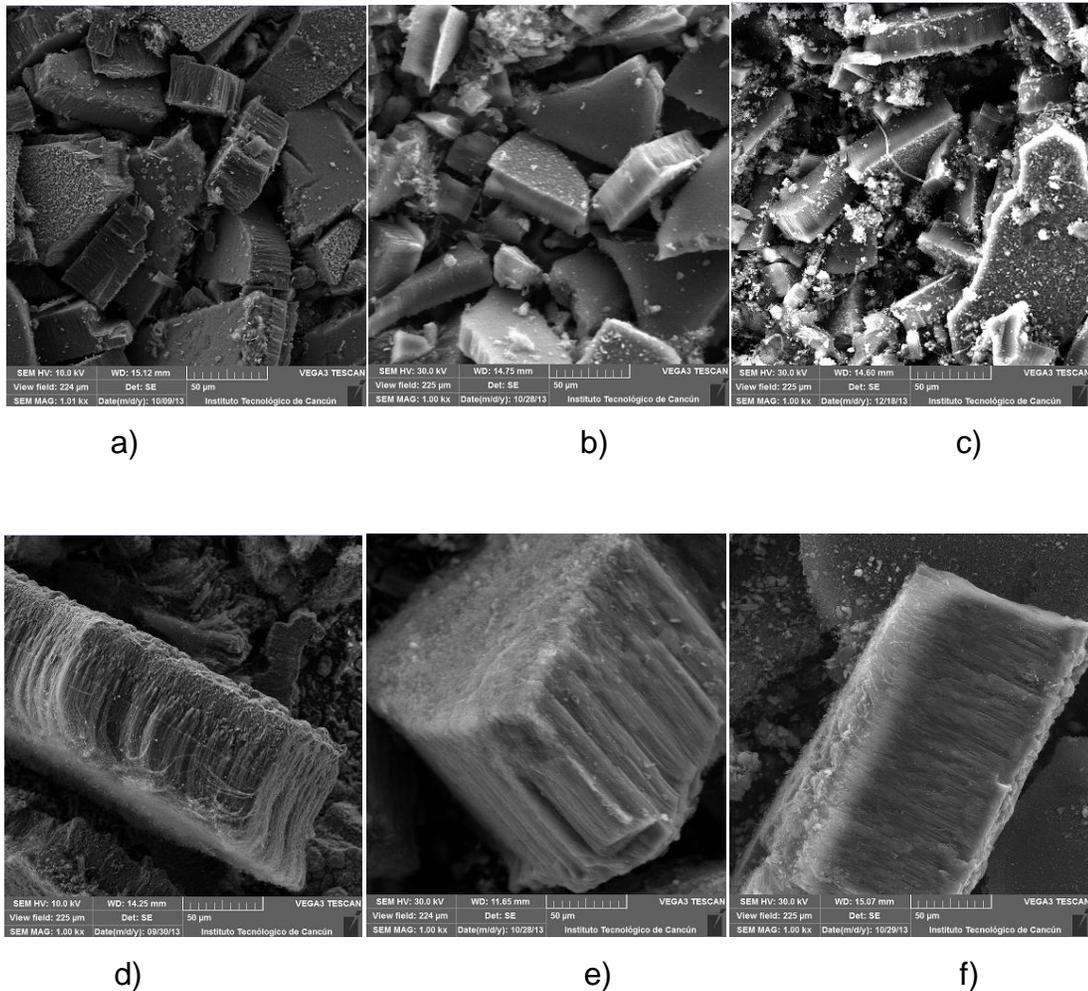


Figura 4.2 Micrografías de las muestras de NTC-N a) 180NNAY8, b) 200NNAY8, c) 200NNAX8, d) 180NNBY9, e) 180NNAX9 y f) 200NNAX9.

La figura 4.3 presenta las micrografías de la muestra 180NNBX8 a diferentes magnificaciones. La figura 4.3(a) y (b) muestra las micrografías a una magnificación de 3 kx y 5 kx respectivamente, en la que se puede apreciar los bloques de NTC-N y la distribución uniforme de los nanotubos. La figura 4.3c muestra una micrografía usando la técnica de electrones dispersados a una magnificación a 50 kx en la que se puede apreciar mejor el grosor de los nanotubos y que en los terminales de los nanotubos presentan puntos brillosos de

diferentes tamaños, que por la técnica usada significa que un elemento (metal) más pesado está presente en la muestra. Esta característica se atribuyó a las partículas de Fe que permanecen atrapados en las puntas de los nanotubos y es observada en la mayoría de las muestras.

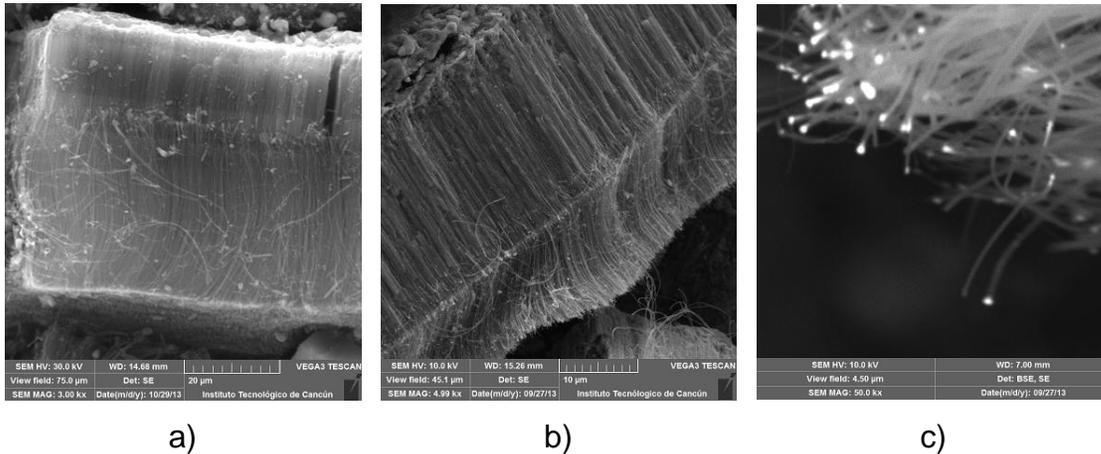


Figura 4.3 Morfología de la muestra 180NNBX8, obtenido a altas magnificaciones.

La figura 4.4 muestra las micrografías de la muestra 200NNAY9 a diferentes magnificaciones. La figura 4.4a muestra los nanotubos de diferentes tamaños de diámetro externo. La figura 4.4b es aumento de magnificación de la figura 4.4a, en la que se aprecia claramente el nanotubo de carbono formado. La figura 4.4c exhibe los NTC-N a una magnificación más alta (39.1 kx), en la que se observa mejor la punta de los nanotubos. La particularidad de esta muestra indica que la mayoría de las puntas de los nanotubos son huecas (la muestra 200NNAX9 también exhibió estas características similares, micrografías no presentadas). Las imágenes de esta muestra revelan claramente que se obtuvieron nanotubos de diferentes tamaños. El diámetro externo del tubular midió 220 ± 64 nm. El espesor de los nanotubos solo se obtuvo en esta muestra particular. Es probable que la interacción entre los factores (como la temperatura del reactor y la velocidad de flujo) pueda influir en la estructura de estas muestras particulares. La interacción de los parámetros de síntesis será analizada detalladamente más adelante con otras técnicas de caracterización.

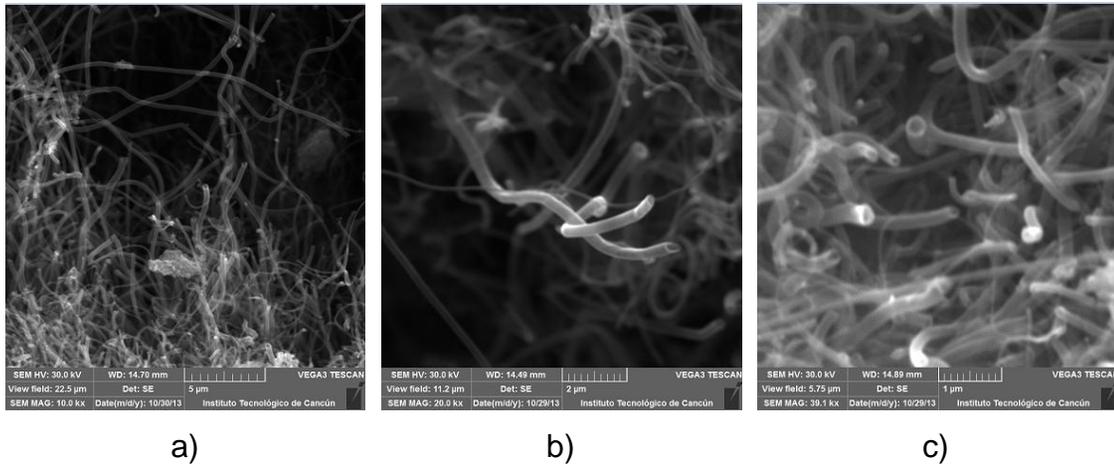


Figura 4.4 Micrografías de la muestra 200NNAY9 a diferentes magnificaciones.

Acorde a las micrografías analizadas es posible deducir como se distribuye el Fe/C en los bloques de NTC-N. En el proceso de síntesis las partículas de Fe se precipitan en el sustrato, prácticamente en toda la circunferencia del tubo (Vycor) interno. Sin embargo, por gravedad las partículas de Fe tienden a depositarse en la parte inferior. Entonces las partículas de Fe actúan como soporte para formar nanotubos. Por lo tanto, los nanotubos crecen sobre el sustrato hacia al centro de la circunferencia. Así, la parte del nanotubo que crece sobre el sustrato se le denomina base (soporte) y el otro extremo que va hacia el centro de la circunferencia se denomina terminal o punta (figura 4.5a). Este planteamiento ha sido confirmado con la técnica de electrones retrodispersados que se muestra en la figura 4.7a-b en la que se observan partículas de Fe irregulares con mayor contraste, que además fue confirmado con el análisis EDS (entre los valores de 7-10 % at. de Fe). Este resultado sugiere que la mayoría de las partículas de Fe se acumulan preferentemente sobre el soporte a partir del cual se forman los nanotubos. Sin embargo, algunas partículas de Fe que no se precipitan sobre el sustrato se quedan atrapadas en las puntas de los nanotubos como muestra la figura 4.5b. Bajo ciertas condiciones las partículas de Fe siguen precipitándose sobre las terminales de los nanotubos hasta formar una capa de Fe, que cubre completamente las puntas de los nanotubos (figura 4.5c), por lo que los cúmulos de Fe/C inhibe el crecimiento de los nanotubos. Este resultado también ha sido

confirmado con las micrografías que se muestran en la figura 4.6b-c en la que se muestra que el bloque de nanotubo está cubierto de partículas de Fe/C en ambos lados y que ha sido corroborado por EDS. Otro aspecto importante que se observó es que en algunas muestras, el espesor de los cúmulos de Fe/C sobre el sustrato del tubo Vycor es más delgado que otros (figura 4.5d).

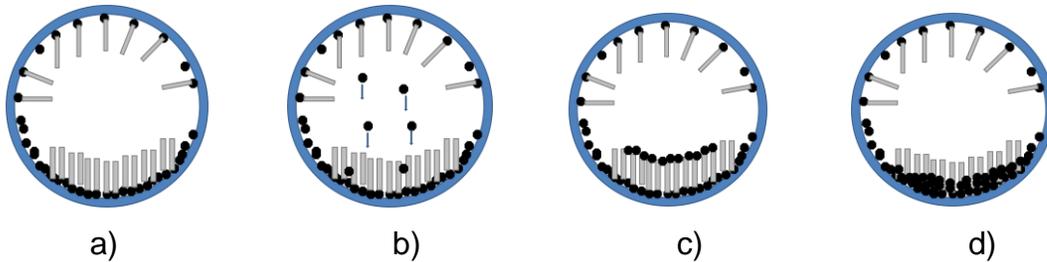


Figura 4.5 Distribución del Fe/C sobre los nanotubos.

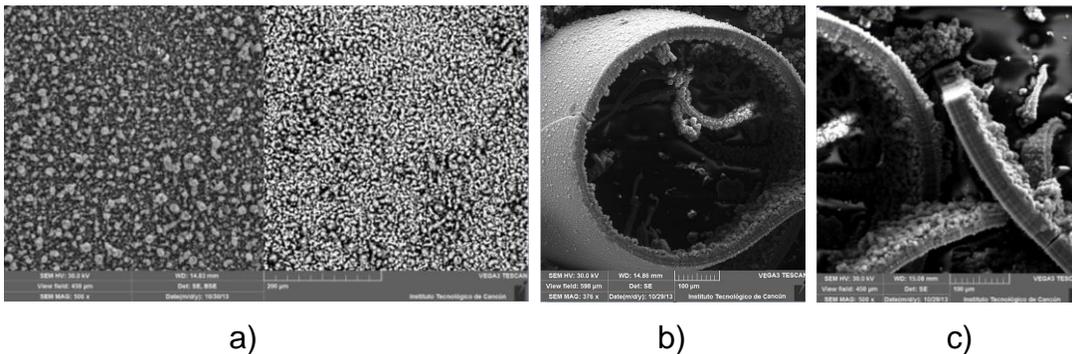


Figura 4.6 Micrografía para las muestras que corresponden a) 180NNAY9, y b-c) 200NNBY9.

La mayoría de las muestras analizadas indican que los NTC-N se formaron como se muestra en la figura 4.5a. Las partículas de Fe/C sirven como base, sobre el cual se depositan los átomos de carbono y se forman las estructuras de grafito alrededor de las partículas, por lo tanto, los nanotubos crecen de una forma unidireccional para crear nanotubos de carbono. Debido a la proximidad de las partículas de Fe/C, se induce una disposición ordenada entre los NTC-N y por lo tanto se forman nanotubos densamente empaquetados (Wong et al. 2013). En esta sección sólo se ha analizado como se distribuye el Fe/C sobre los bloques

de nanotubos a partir del MEB. Los mecanismos de crecimiento de los NTC-N se proponen más adelante a partir de las observaciones mediante MET.

4.1.1 Evaluación de longitud de los bloques de NTC-N

La longitud de los bloques de NTC-N se evaluó a partir de las micrografías MEB; la figura 4.7 muestra las figuras típicas en donde se midieron la longitud de los bloques de los nanotubos. Por otro lado, en la tabla 4.1 se han incluido los valores promedio de longitud de estos materiales. Se puede observar que las longitudes de los NTC-N a 900 °C son mayores que los de 800 °C. Del análisis de la tabla 4.1 se observó que uno de los factores que influye en la síntesis de los materiales es la temperatura del horno. A mayor temperatura exhibieron mayor longitud. Chizari et al. (2014) estudiaron el efecto de la temperatura en la longitud de los nanotubos. Conforme aumenta la temperatura de 500-850 °C aumenta la longitud de los nanotubos. A temperaturas mayores entre 850 -950 °C la longitud ya no aumenta, sino que se mantiene constante. Por lo que la longitud de crecimiento de los NTC-N llega a cierto límite. Así que la temperatura elegida a 900 °C podría estar cercana a la temperatura optima de crecimiento de los nanotubos, para la síntesis propuesta en este trabajo.

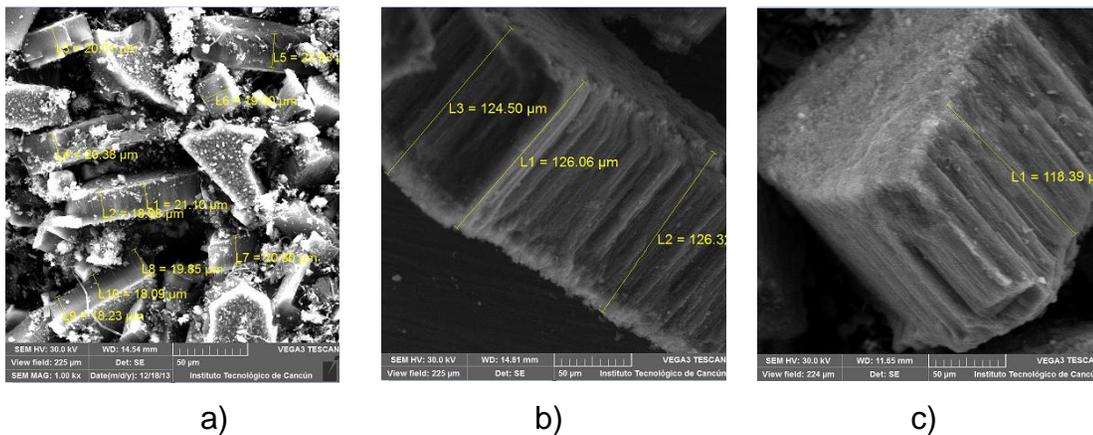


Figura 4.7 Lectura de longitud de los bloques de NTC-N en el MEB para las muestras a) 200NNAX8, b) 200NNAY9 y c) 180NNAX9.

Tabla 4.1 Longitudes de los bloques de NTC-N.

NTC-N a 800 °C		NTC-N a 900 °C	
Muestra	Longitud, μm	Muestra	Longitud, μm
180NNBY8	24.6 \pm 4.88	180NNBY9	100 \pm 7.91
180NNBX8	58.6 \pm 4.87	180NNBX9	46.2 \pm 3.83
180NNAY8	29.8 \pm 1.64	180NNAY9	75.8 \pm 3.56
180NNAX8	12.8 \pm 0.55	180NNAX9	132.8 \pm 11.08
200NNBY8	14 \pm 2.2	200NNBY9	38.8 \pm 3.96
200NNBX8	20.2 \pm 1.48	200NNBX9	38 \pm 2.06
200NNAY8	21.8 \pm 2.41	200NNAY9	126.72 \pm 5.06
200NNAX8	20.5 \pm 1.36	200NNAX9	110.85 \pm 5.31

Puesto que se cuenta con el registro de todas las mediciones de longitud de los NTC-N es posible analizar los factores que contribuyen en el crecimiento de los bloques de nanotubos. Este consiste en estimar el promedio de los niveles de cada uno de los factores. En la figura 4.8 se grafican los cuatro efectos principales. Las representaciones de los efectos principales son los promedios de las respuestas marginales para los niveles de los cuatro factores. De la figura 4.8a se observa que la concentración de la solución piridina-ferroceno no influye en la longitud de los nanotubos. El flujo de argón es significativo (figura 4.8b). Para obtener mejores rendimientos de respuesta se debe elegir el nivel alto (1 L min^{-1}). La temperatura del vaporizador influye muy poco en la respuesta, sin embargo, con el nivel bajo (180°C) mejora el rendimiento (figura 4.8c). Por otro lado, como muestra la figura 4.8d la temperatura del horno es altamente significativa y es evidente que en el nivel alto (900°C) se obtienen mayores longitudes de los bloques de NTC-N.

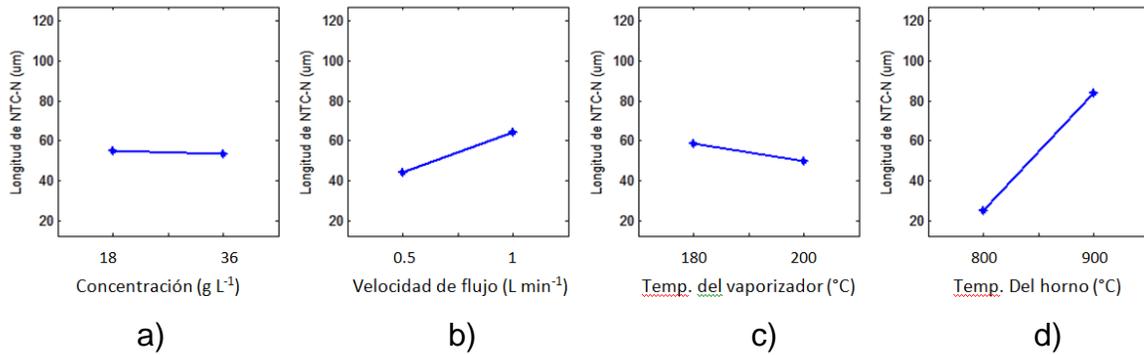


Figura 4.8 Gráficas de los efectos principales para la longitud de los bloques de NTC-N a) concentración de piridina-ferroceno, b) velocidad de flujo de argón, c) temperatura del vaporizado y d) temperatura del horno.

Tal como se ha señalado anteriormente mediante MEB, la temperatura del horno contribuye considerablemente al mayor crecimiento de los nanotubos. Sin embargo, el análisis de la estimación de los efectos evidenció que el flujo de argón también contribuye en la longitud de los nanotubos. Normalmente en un proceso de DQV, el gas portador se utiliza para alimentar las fuentes de precursor y catalizador en el reactor. Por lo que se ha realizado poca investigación en el efecto de la velocidad de flujo del gas portador en la formación de los NTC-N. El efecto de velocidad de flujo en los NTC prístinos ya se ha reportado. Chaisitsak et al. (2007) sintetizaron nanotubos de carbono vírgenes de pared simple (sin dopaje) y encontraron que la variación de la velocidad del flujo de gas cambió las propiedades físicas de los nanotubos, entre ellos, la variación de la longitud. Estudiaron la influencia de velocidad del flujo de gas en la formación de los nanotubos en el rango de 0.5-3 L min⁻¹ y encontraron que a arriba de 2.5 L min⁻¹ sólo se forman partículas de Fe/C. Esto podría ser causado por la velocidad de enfriamiento del substrato o por el corto tiempo que permanece el catalizador en el reactor. La velocidad de flujo optimo que obtuvieron para la formación de nanotubos fue en el rango de 0.5-2.5 L min⁻¹. Barreiro et al. (2007) encontraron resultados similares. Ellos sintetizaron NTC de pared simple con velocidad de flujo entre 0.3-1.5 L min⁻¹ y descubrieron que la densidad de NTC aumenta con baja velocidad de flujo. Otros estudios también han mostrado el efecto de la velocidad de flujo en la longitud de los nanotubos prístinos (Srivastava et al. 2006, See et al.

2009). Es evidente que la variación de velocidad de flujo modifica las propiedades físicas de los NTC-N. Su efecto se explicará con más detalle con el apoyo de las otras técnicas de caracterización.

4.1.1 Evaluación de rendimiento de NTC-N

Para aplicaciones prácticas en electroquímica es necesaria la purificación de las muestras. En la tabla 4.2 se observan los resultados de los pesos obtenidos de las muestras antes y después de la purificación con HNO₃. El rendimiento promedio de los nanotubos de 800 °C es de 50 ± 7%, mientras que los de 900 °C es de 67 ± 5%. Estos resultados revelan que hubo pérdidas de muestras de nanotubos durante el proceso de purificación debido a la eliminación del Fe y el carbono amorfo residual después de la síntesis. Las pérdidas de muestra durante el manejo fueron despreciables, por lo tanto no son considerados en el peso final. Es notable que se obtuvieron mayores rendimientos en los NTC-N sintetizados a 900 °C que a 800 °C. Este resultado está acorde con lo que se analizó en el MEB y los resultados de la tabla 4.1.

Tabla 4.2 Rendimiento obtenido en las muestras de NTC-N después del tratamiento con HNO₃.

NTC-N a 800 °C				NTC-N a 900 °C			
Muestra	Sucios (mg)	Limpios (mg)	Rendimiento	Muestra	Sucios (mg)	Limpios (mg)	Rendimiento
180NNBY8	48.28	21.8	45%	180NNBY9	244.39	151.88	62%
180NNBX8	66.44	32.97	50%	180NNBX9	323.15	199.21	62%
180NNAY8	89.36	36.48	41%	180NNAY9	614.42	480.37	78%
180NNAX8	115.5	58.17	50%	180NNAX9	608	395.64	65%
200NNBY8	98.53	58.57	59%	200NNBY9	461.61	310	67%
200NNBX8	37.71	15.79	42%	200NNBX9	371.45	242	65%
200NNAY8	104.81	59.37	57%	200NNAY9	575	386.48	67%
200NNAX8	111.42	61.92	56%	200NNAX9	473.2	316.6	67%

El efecto de la temperatura en el mayor rendimiento de muestra de NTC-N ya sido reportado. Chizari et al. (2010) sintetizaron nanotubos de carbono mediante

DQV en la que usaron amoníaco como fuente de nitrógeno en un rango de temperatura de 600-850 °C. Sus resultados revelan que el rendimiento en peso de los NTC-N es proporcional a la temperatura de síntesis. A mayor temperatura aumenta el rendimiento de los nanotubos. La estimación del rendimiento de las muestras de nanotubos es útil para conocer la cantidad real obtenida y el efecto de las variables, pero sobre todo para explorar la idea del escalamiento del proceso de síntesis.

De las tablas 4.1 y 4.2 se pudo observar que cuando la longitud del nanotubo aumenta, también se incrementa la cantidad de muestra de nanotubos. De este análisis resultó que la longitud de los nanotubos es un parámetro que puede asociarse con la cantidad. Por otro lado, la longitud y peso de los NTC-N a 800 °C fue muy baja, lo que indica que a esta temperatura no es suficiente para el efectivo crecimiento de los nanotubos, el cual podría atribuirse al hecho de que hay menos energía a bajas temperaturas para la descomposición del precursor (piridina) de carbono-nitrógeno para el crecimiento de los NTC-N. Chizari et al. (2014) mencionan que esto podría estar relacionado con la formación otros tipos de alótopos de carbono, como el carbono amorfo. Estos alótopos de carbono pueden cubrir y desactivar el catalizador resultando en un rendimiento bajo. La desactivación del catalizador (Fe) también puede estar relacionada con la formación de carburos metálicos estables que no desempeñan el papel de catalizador para el crecimiento de los nanotubos (Yadav et al. 2009).

4.2 Análisis de composición elemental

El análisis de composición elemental mediante EDS reveló los siguientes elementos presentes en las muestras: Carbono (C), Hierro (Fe), Nitrógeno (N) y Oxígeno (O). Estos son los cuatro elementos principales del que componen las muestras, que provienen de la piridina (C_5H_5N) y ferroceno ($\{C_5H_5\}_2Fe$).

Al contrastar los análisis de composición elemental de las muestras sucias con las muestras limpias se pueden notar algunas diferencias. La composición del

carbono antes de la limpieza estaba entre el valor promedio de 81.39 ± 4.75 % at. Después de la limpieza el valor obtenido es de 84.42 ± 2.55 % at. Después del tratamiento, la composición del carbono varió ligeramente. La causa podría ser debido a la compensación de la composición de cada uno de los elementos presentes en las muestras. Esta pequeña variación del porcentaje atómico del carbono indica que la composición del carbono se mantuvo constante. Por otro lado, la composición del hierro disminuyó considerablemente. Antes de la limpieza de las muestras, la composición del Fe estaba entre el valor promedio de 4.83 ± 1.30 % at. Después del tratamiento, el Fe disminuyó entre valor de 0.38 ± 0.18 % at. Esto indica que se removió la mayor cantidad de Fe residual. Por otra parte, la composición del nitrógeno varió ligeramente después de la limpieza. Antes del tratamiento el contenido era de 6.96 ± 1.21 % at. Después del tratamiento cambió al valor de 4.97 ± 0.58 % at. Estos datos muestran que el contenido de nitrógeno disminuyó levemente después del tratamiento.

Por último, los valores del contenido del oxígeno estaban en 2.06 ± 0.62 % at. Después del tratamiento cambió al valor de 8.69 ± 2.21 % at. Es evidente que el porcentaje atómico del oxígeno aumentó considerablemente. Cuando los NTC-N se limpiaron con ácido nítrico para quitar las impurezas del metal, se generó la oxidación química del carbón, por consiguiente se generaron grupos que contienen oxígeno en la superficie del carbón. Esto es atribuido a la presencia de grupos tipo quinona en los nanotubos (Verde et al. 2004, Subramanian et al. 2009, Nxumalo et al. 2010). Finalmente el ligero cambio en la composición de los cuatro elementos químicos se puede deber a la compensación de los componentes, es decir, algunos aumentaron su cantidad y otros la disminuyeron.

En la tabla 4.3 se lista la composición elemental de cada una de las especímenes después del tratamiento con HNO_3 . Las unidades se expresan en porcentaje atómico (% at). Del análisis de la tabla 4.3, el elemento dominante es el carbono, el cual es componente principal del nanotubo. El Fe se encontró en proporciones muy pequeñas; estas son las partículas de Fe que quedan atrapados dentro de

los nanotubos y que no se logró eliminar después del tratamiento. El nitrógeno y el oxígeno se encontraron en proporciones menores. La presencia de nitrógeno en las muestras indica que quedó incorporado en las estructuras de los nanotubos. La presencia del oxígeno indica que la muestra se oxidó durante la manipulación y durante el tratamiento con HNO₃. En general, la desviación estándar de cada elemento se mantiene cercana a la media, lo que sugiere que los datos no están muy dispersos.

Tabla 4.3 Composición química elemental en % atómico de los NTC-N después del tratamiento de purificación.

Muestra	Carbono % at.	Hierro % at.	Nitrógeno % at.	Oxígeno % at.
180NNBY8L	79.14 ± 1.31	0.55 ± 0.14	4.95 ± 0.79	13.12 ± 1.69
180NNBX8L	85.43 ± 0.59	0.30 ± 0.05	5.10 ± 0.71	7.83 ± 0.23
180NNAY8L	82.70 ± 0.66	0.28 ± 0.04	4.62 ± 0.76	10.93 ± 0.35
180NNAX8L	82.82 ± 0.41	0.23 ± 0.02	4.29 ± 0.48	11.75 ± 0.13
200NNBY8L	80.48 ± 3.86	0.18 ± 0.06	5.43 ± 2.11	7.88 ± 1.27
200NNBX8L	83.66 ± 0.74	0.16 ± 0.01	5.45 ± 0.54	9.45 ± 0.62
200NNAY8L	87.97 ± 0.48	0.42 ± 0.02	4.29 ± 0.39	6.42 ± 0.72
200NNAX8L	82.03 ± 0.50	0.30 ± 0.06	4.17 ± 0.47	12.48 ± 0.31
180NNBY9L	86.31 ± 0.86	0.25 ± 0.02	4.86 ± 0.49	7.20 ± 0.27
180NNBX9L	86.22 ± 0.56	0.34 ± 0.04	5.53 ± 0.41	6.90 ± 0.18
180NNAY9L	84.63 ± 0.55	0.60 ± 0.13	5.25 ± 0.65	8.19 ± 0.48
180NNAX9L	84.57 ± 0.59	0.87 ± 0.24	5.01 ± 0.58	8.13 ± 0.70
200NNBY9L	87.49 ± 0.54	0.55 ± 0.09	4.91 ± 0.47	5.94 ± 0.27
200NNBX9L	87.97 ± 0.35	0.30 ± 0.05	3.99 ± 0.18	7.16 ± 0.26
200NNAY9L	84.55 ± 0.63	0.36 ± 0.04	5.60 ± 0.28	8.55 ± 0.25
200NNAX9L	84.79 ± 0.72	0.48 ± 0.07	6.09 ± 0.70	7.15 ± 0.36

El interés en este estudio es el contenido de nitrógeno en los nanotubos, por consiguiente se hace un análisis sobre este elemento químico. El valor promedio del contenido de nitrógeno en los NTC-N a 800°C es de 4.78±0.78 % at. En tanto que en los NTC-N a 900 °C es de 5.15±0.47 % at. Los datos promedios indican que se obtuvo ligeramente mayor contenido de nitrógeno en los NTC-N a 900 °C que a 800°C. Estos resultados están acorde con lo que se ha reportado en la

literatura. Choi et al. (2011) sintetizaron NTC-N a partir de dicianidamida a diferentes temperaturas (700-900 °C). Sus resultados muestran que el contenido de nitrógeno aumenta con el incremento de la temperatura de pirolisis. Igualmente Chizari et al. (2014) demostraron que se obtiene mayor contenido de nitrógeno en los NTC-N a mayores temperaturas. Acorde a las micrografías MEB, es probable que a mayor tamaño del nanotubo, este exhiba una mayor área superficial para la incorporación de átomos de nitrógeno.

Acorde al análisis de los efectos de los factores en la longitud de los NTC-N mediante MEB, el efecto de la velocidad del flujo en el análisis elemental es digno de consideración. A continuación se estiman los valores promedio del porcentaje atómico del nitrógeno contra los niveles de velocidad de flujo. En este análisis se mantiene constantes todos los parámetros excepto la velocidad de flujo. El valor promedio de la composición del nitrógeno es 5.02 ± 0.71 % at. bajo la velocidad de flujo de 0.5 L min^{-1} , mientras que se obtiene 4.91 ± 0.53 % at. a 1 L min^{-1} . Los valores indican que el % at. del nitrógeno varía ligeramente con el cambio de velocidad de flujo. Es probable que durante el proceso de síntesis se formen moléculas de N_2 y se escapan apresuradamente de la zona de reacción sin participar en la formación de los NTC-N debido a una velocidad de flujo alto (1 L min^{-1}) conduciendo a una menor concentración de nitrógeno (Liu et al. 2005).

Ahora se analiza el efecto del flujo manteniendo constante la temperatura. A temperatura de 800 °C y con velocidad de flujo de 0.5 L min^{-1} el % at. del nitrógeno es de 5.23 ± 1.03 % at. mientras que a 1 L min^{-1} es de 4.34 ± 0.52 % at. De modo que a 800 °C y con velocidad de flujo a 0.5 L min^{-1} el % atómico del nitrógeno es mayor que con 1 L min^{-1} . Por otro lado, manteniendo constante la temperatura a 900 °C y con 0.5 L min^{-1} se obtiene 4.82 ± 0.38 % at. de nitrógeno, en tanto que, con 1 L min^{-1} se obtiene 5.48 ± 0.55 % at. de nitrógeno. La comparación de valores promedio de los NTC-N a 900 °C indican que los nanotubos sintetizados con flujo de 1 L min^{-1} presentaron mayor contenido de nitrógeno que con flujo de 0.5 L min^{-1} . Los datos revelan que el contenido de

nitrógeno podría estar afectada por la interacción entre temperatura del horno y la velocidad de flujo, tal como se evidenció con la longitud de los bloques de nanotubo (Hussein et al. 2012). En las siguientes secciones se analizará el papel que desempeña el contenido de nitrógeno en los NTC-N.

4.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)

La morfología de los nanotubos de carbono fue estudiada por MET. Las figuras 4.9 y 4.10 muestran las micrografías de alta resolución de los N-NTC bajo diferentes condiciones de síntesis. Se observan tubulares de diferentes tamaños de diámetro externo. Los nanotubos presentan estructuras muy peculiares, con diversas formas de rugosidad en la superficie externa y varios compartimientos en su interior. Además se evidencia claramente que se trata de nanotubos de carbono de pared múltiple. La figura 4.9 presenta micrografías características de las muestras antes del tratamiento de limpieza. La figura 4.9a muestra el Fe atrapado dentro del tubular, que sirvió como catalizador para el crecimiento del NTC-N. De la figura 4.10(a, d, g) se evidencia que después del tratamiento del proceso de purificación, las nanoestructuras fueron alteradas físicamente, es decir quedaron abiertos por un proceso de fracturación y rompimiento del "*tip*" de estos. Es probable que la alteración física de estos materiales sea debido al tratamiento de ultrasonificación o también podría ser debido a la agitación magnética continua en HNO₃ durante 12 horas a una temperatura de 100 °C.

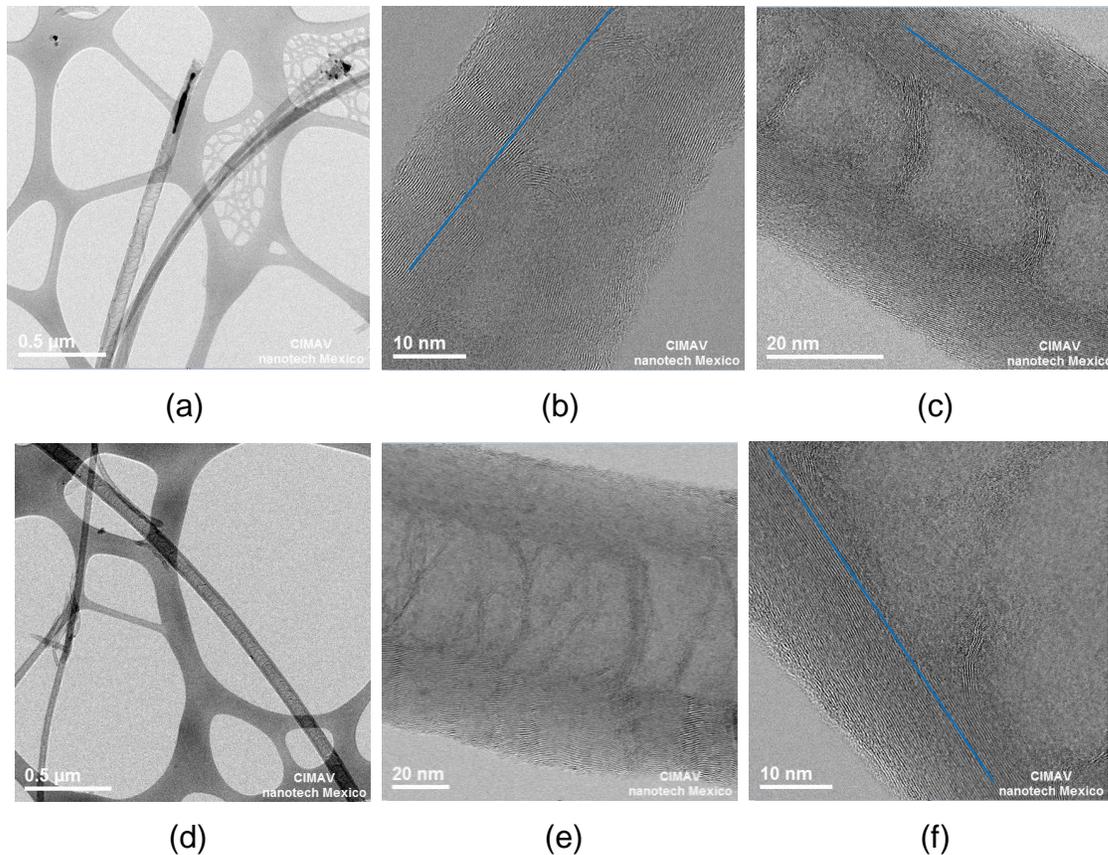


Figura 4.9 Micrografías MET de la muestra (a-c) 180NNBY8 y (d-f) 180NNBY9 antes del tratamiento de limpieza.

Por otro lado, como lo señala (el círculo amarillo) en la figura 4.10d, no fue posible la remoción del Fe atrapado dentro de los nanotubos; es por ello que el análisis EDS (tabla 4.3) mostró pequeñas cantidades de concentración de Fe correspondientes a estas partículas dentro de los NTC-N. Este resultado muestra que en algunos tubulares se aglomera Fe en sus puntas, mientras que en otros no se acumula Fe, tal como lo evidencia la figura 4.10 (b, d, f e i), que además muestran que las puntas de los nanotubos tienen la forma de una semiesfera. Este comportamiento ya ha sido observado en trabajos previos (Jung et al. 2001, Nuxmalo et al. 2008, Srivastava et al. 2006). Estos resultados están acorde con las micrografías MEB, en la que se observaron puntos brillosos en las puntas de los NTC-N, el cual fue atribuido a los cúmulos de Fe.

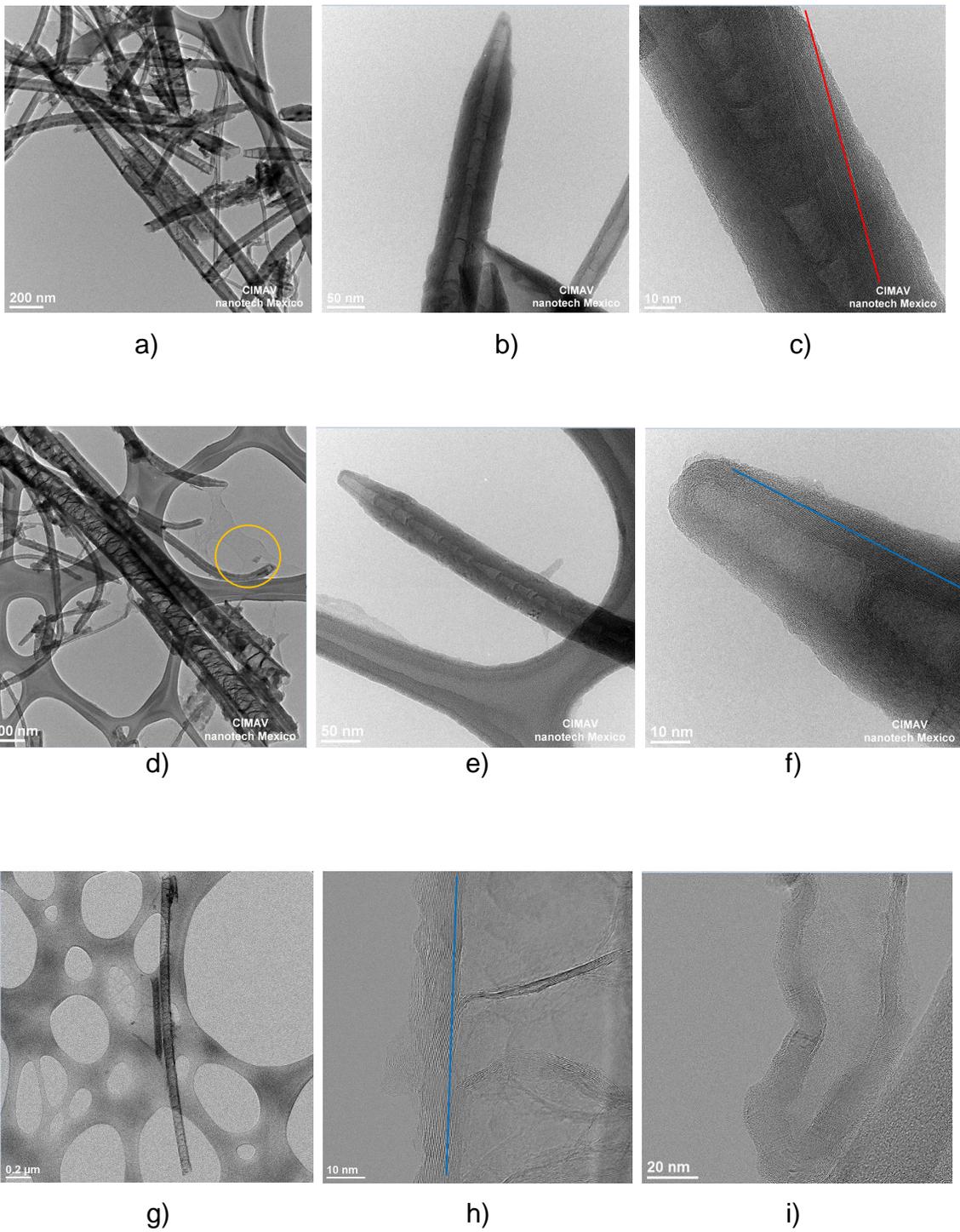


Figura 4.10 Micrografías MET de las muestras (a-c) 200NNAY8L, (d-f) 200NNAY9L y (g-i) 180NNAX9L después del tratamiento de limpieza.

Un estudio detallado de la morfología de los NTC-N revela que los nanotubos presentan estructuras de tipo *armchair* y quiral. En las figura 4.9 y 4.10 se trazaron las líneas rectas sobre el tubular de los nanotubos. Se puede observar que los enlaces C-C de los hexágonos de carbono (línea recta de color azul) son paralelos al eje del cilindro, por tanto los NTC-N presentan estructura tipo *armchair*. Por otra parte, en las rectas de color rojo, se observa que los enlaces C-C no son paralelos con respecto al eje del nanotubo, sino que presentan una orientación diferente en el plano. La intersección entre la orientación del enlace C-C con el eje del nanotubo forma un ángulo entre 30° y 45°. De acuerdo al tipo de orientación que presenta, se obtiene una estructura que se denomina quiral. La estructura quiral presenta una estructura peculiar, presentan una fila de átomos de carbono en forma helicoidal a lo largo del cilindro. Es normal encontrar este tipo de estructuras en el proceso de síntesis de NTC-N (Galina et al. 2012, Rao et al. 1988).

La morfología tubular del NTC-N es muy diferente a la de un NTC prístino. Normalmente, los nanotubos prístinos presentan su estructura con forma de un cilindro, en la que las capas del NTC se encuentran paralelas y sus paredes externas e internas no presentan rugosidad. Sin embargo, las capas de los NTC-N presentan paredes corrugadas y con muchas distorsiones en sus paredes internas y externas. En la figura 4.11 se aprecia muy bien la morfología de los NTC-N. La figura 4.11c exhibe (con círculo amarillo) claramente el tipo de distorsión que se producen en la capa externa de los tubulares. La figura 4.11f señala (con círculo morado) la discontinuidad de las capas del NTC-N. Lo que sugiere, que a medida que crece el nanotubo en forma longitudinal se van formando capas nuevas sobre las paredes de la nanoestructura a ciertos intervalos de longitud. Es evidente que las distorsiones que se forman en la pared externa del tubular son causadas por los bambús que se forman dentro del nanotubo.

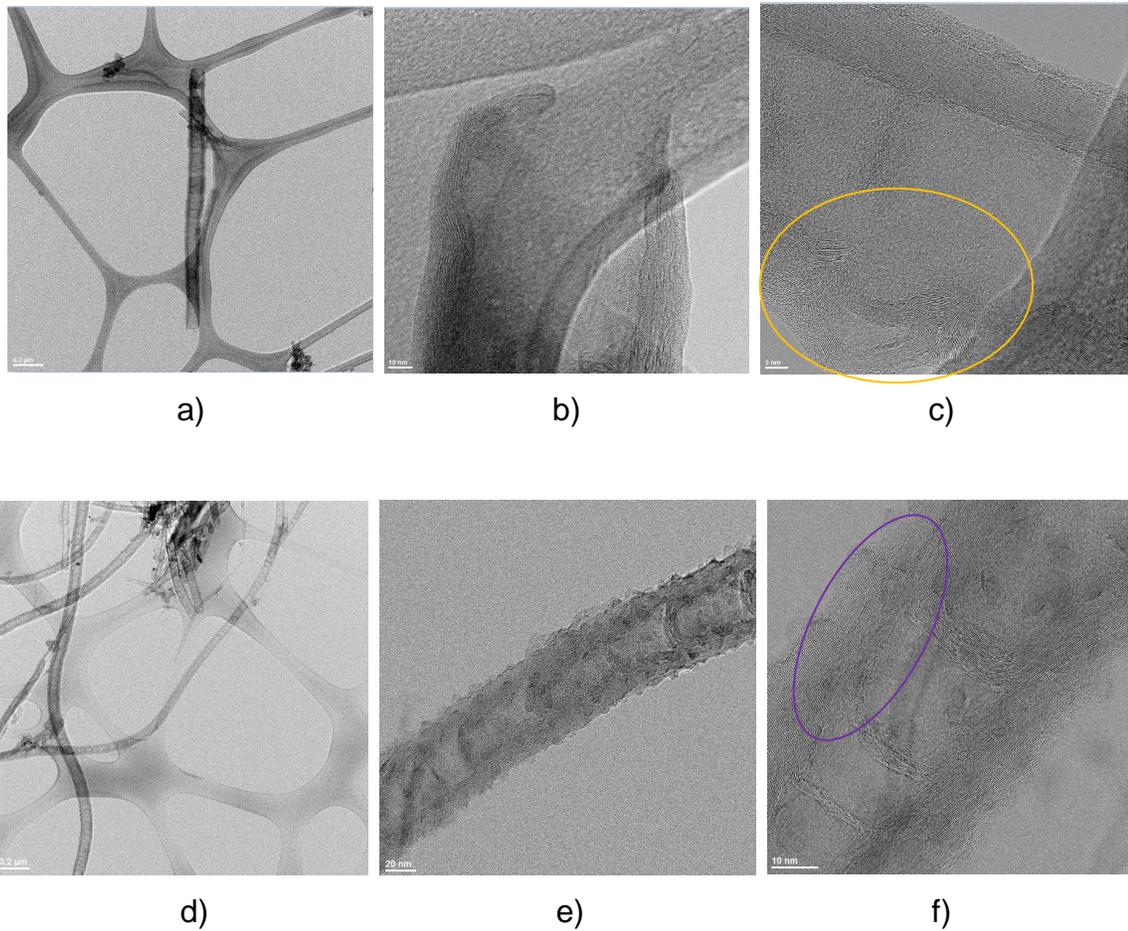


Figura 4.11 Micrografías MET de la muestras (a-c) 200NNBY9L y (d-f) 200NNAX9L después del tratamiento de limpieza.

Una característica comúnmente observada después de la incorporación de nitrógeno en la red del NTC-N son las estructuras de forma bambú que se observaron en el interior del tubo. Esto permite identificar fácilmente la presencia de átomos de nitrógeno en los NTC-N (Maubane et al. 2012). Como se observó en las figuras 4.9 y 4.10 la distancia entre cada compartimiento es muy variada. En algunos nanotubos los bambús presentan un patrón ordenado, mientras que en otros los bambús son muy desordenados. La longitud entre cada compartimiento en un nanotubo es afectado por la concentración de nitrógeno. Un aumento de cantidad de nitrógeno disminuye la longitud entre cada compartimiento (Eryang et al. 2010, Chen et al. 2009). Es notable que el número de capas de grafeno en los bambús es inferior que en las paredes de los NTC-N. Lo valores promedio se

encuentran entre 6 ± 1 y 15 ± 5 . La variación del número de capas en los bambús también es atribuida a la concentración de nitrógeno. En resumen, los resultados obtenidos de las micrografías MET están acorde con los datos obtenidos del análisis elemental, debido a que todos los NTC-N sintetizados presentaron bambús en su estructura, lo cual confirma que todas las muestras sintetizadas están dopadas con átomos de nitrógeno.

En la tabla 4.4 se presenta un resumen de las características morfológicas de las muestras de NTC-N que fueron analizadas para determinar los tipos de estructuras que presentan los nanotubos. El análisis consistió en estimar el total de micrografías (*a una magnificación entre 1000-3000kx) y observar cuantas presentan tipo *armchair* y quiral. Como revelan los datos de la tabla 4.4 la estructura tipo *armchair* es el que predomina en la mayoría de las muestras. Las estructuras tipo quiral también están presentes en las muestras, sin embargo, no se sabe qué tipo de quiralida predomina (Hong et al. 2004). Independientemente el tipo de estructura que presente el NTC-N, no es alterado por el número de capas que contiene en su estructura. Los valores promedio del número de capas fueron estimados entre 34 ± 9 y 73 ± 27 capas. Los datos indican que las paredes de los nanotubos son muy anchas. Valores similares se han reportado en la literatura (Zaiyong et al. 2012).

Tabla 4.4 Resumen de las características morfológicas de los NTC-N obtenidas con los resultados del MET.

Muestra	<i>Armchair</i>	Quiral	Paredes	Bambú	Diámetro	Interplanar
	No. Micrografías*		No. capas	No. Capas	nm	Å
180NNBY8	2	1	45 ± 5	7 ± 2	53.6 ± 21.11	3.37 ± 0.07
200NNAY8L	2	7	61 ± 7	6 ± 1	64 ± 13.42	
200NNAX8L					62.3 ± 3.6	
180NNBY9	4	2	63 ± 17	11 ± 9	96.4 ± 11.81	3.37 ± 0.09
180NNAY9L	12	3	34 ± 9	8 ± 4	67.1 ± 12.49	3.44 ± 0.04
180NNAX9L	8	7	37 ± 10	8 ± 2	75.5 ± 13.89	3.43 ± 0.03
200NNBY9L	20	2	36 ± 8	9 ± 3	83.9 ± 20.43	3.43 ± 0.04
200NNBX9L	20	13	44 ± 7	10 ± 3	72 ± 8.74	3.47 ± 0.04
200NNAY9L	7	6	73 ± 27	9 ± 2	80 ± 33.17	
200NNAX9L	18	16	44 ± 12	15 ± 5	86 ± 38.52	3.37 ± 0.05

La tabla 4.4 presenta además, los valores promedio del diámetro externo de los NTC-N medido en las diferentes micrografías. El diámetro externo de los nanotubos sintetizados a 800°C está entre los valores de 53.64 ± 21.11 nm y 64 ± 13.42 nm. En tanto, que los nanotubos a 900°C están entre los valores de 71.96 ± 8.74 nm y 96.36 ± 11.81 nm. Estos datos revelan que a mayor temperatura aumenta el diámetro externo de los nanotubos, esto está acorde con lo que se ha reportado en la literatura (Zaiyong et al. 2012, Bao et al. 2013). Por ejemplo, Zaiyong et al. (2012) obtuvieron NTC-N a partir de imidazol, en la que obtuvieron nanotubos con diámetros de 100 nm.

Se ha postulado que la diferencia del diámetro de los nanotubos a diferentes temperaturas se atribuye a la aglomeración del Fe metálico. A más altas temperaturas de reacción se forman más grandes y no uniformes cúmulos (aglomerados) de Fe. Esto podría suponer que a mayor temperatura, la colisión de partículas metálicas aumenta, resultando en un aumento del diámetro de la partícula de Fe. Como consecuencia, el diámetro de los nanotubos de carbono es mayor. Así, se acepta que los nanotubos son formados por la disolución, difusión y precipitación de los átomos de carbono a través de los cúmulos de Fe (Dorjgotov et al. 2013, Chizari et al. 2014, Chaisitsak et al. 2007). La estimación del diámetro de los NTC-N revela que el factor influyente en el tamaño de los NTC-N es la temperatura del horno. Congruente a las imágenes MEB, a 900 °C se obtuvieron NTC-N con mayor longitud y mayor diámetro.

Otra característica obtenida fue la distancia interplanar (d_{hkl}) de los NTC-N. Los datos promedio de la d_{hkl} de los NTC-N está entre los valores de 3.37 ± 0.07 Å y 3.47 ± 0.04 Å. Por otra parte, en un NTC multipared prístino la d_{hkl} estimada teóricamente y experimentalmente corresponde al valor de 3.4 Å (Dresselhaus et al. 2001, Sengupta et al. 2009, Palser 1999). Los datos evidencian que la distancia interplanar del NTC-N está ligeramente desviada del valor estimado del NTC prístino. La variación de la d_{hkl} podría ser causada por la introducción de impurezas en la estructura del NTC-N. En este caso, la introducción de átomos de

nitrógeno en la red del nanotubo causa que los espacios entre las capas varíe ligeramente (Li et al. 2012). Algunos estudios muestran que los nanotubos de pared múltiple con una separación mayor que el valor típico de 3.4 Å tenderán a deformarse conforme se acerca hacia la sección transversal poligonal para maximizar la interacción de dispersión entre los casquillos de carbono (semi-fullereno) y de este modo minimizar la energía total (Palser 1999). Esta postulación está acorde con las micrografías MET, en la que se observaron bambús con muchas irregularidades y distorsiones.

4.3.1 Mecanismo de crecimiento del NTC-N

En base al análisis realizado por MET, es posible proponer el mecanismo de crecimiento de los NTC-N. Se ha propuesto que los NTC-N se forman a través de un mecanismo que implica la interacción de los cúmulos (aglomerados) de Fe, C y N que contiene iones/radicales/átomos/cúmulos ('fragmentos') en fase gaseosa (Nxumalo et al. 2010). En la figura 4.12a se presenta el modelo de crecimiento de un NTC-N que ha sido propuesto por varios trabajos previos (Galina et al. 2012, Chizari et al. 2014, Choi et al. 2011, Nxumalo et al. 2010). A altas temperaturas, el ferroceno se descompone para formar átomos de Fe que se agrupan para formar partículas. Al mismo tiempo, la piridina se descompone sobre la superficie de las partículas de metal hasta formar una envoltura de C/N. Los fragmentos C/N podrían estar disueltos en el metal o difundirse sobre la superficie del metal. En cualquier caso, estos forman una capa sobre la partícula de Fe que contiene átomos de C y N, por consiguiente, las capas tipo grafito de C/N toman la forma de la partícula de Fe tal como se observa en la micrografía de la figura 4.13a. La partícula oscura que se observa en la imagen MET, podría ser Fe o carburo de hierro o nitruro de hierro (Kaushik et al. 2010).

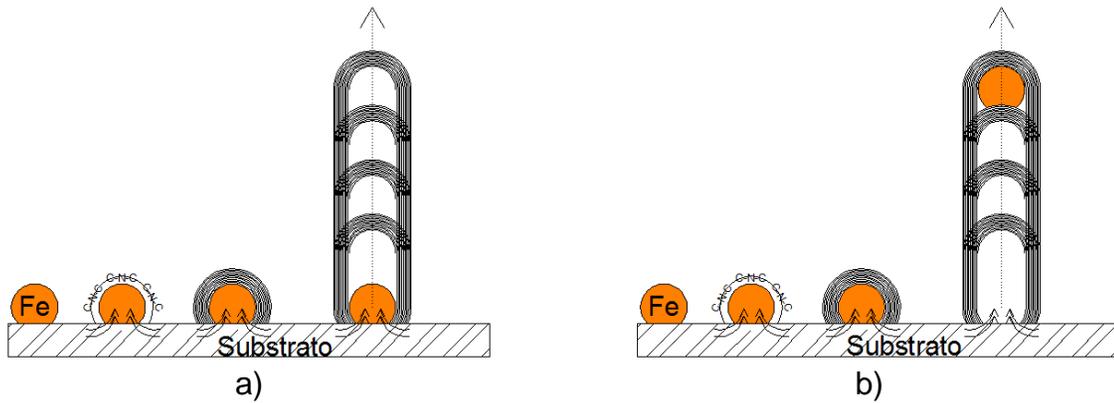


Figura 4.12 Propuestas del modelo de mecanismo de crecimiento del NTC-N.

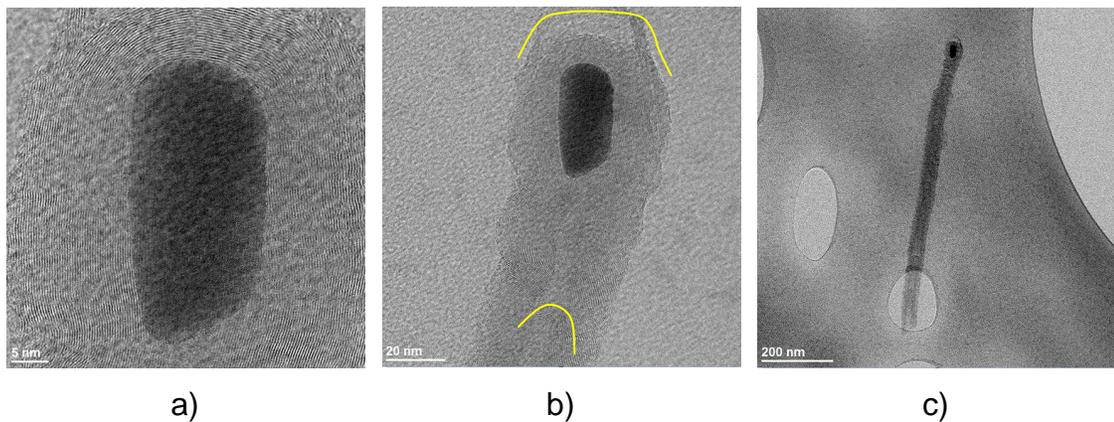


Figura 4.13 Micrografías de la muestra 180NNAX9L que revela el cúmulo de Fe cubierto de capas de grafeno.

Referente a la figura 4.12a, la envoltura de carbono gradualmente se eleva debido al mayor suministro de carbono a través de las áreas expuestas de la superficie de Fe y a la alta temperatura. La envoltura C-N se expulsa periódicamente de la partícula de metal debido a la tensión resultante de la presencia de átomos de nitrógeno que se quedan atrapados adentro, entre la envoltura de carbono y la partícula de metal. Este proceso se repite una y otra vez hasta que se forman los NTC-N con bambú. La curvatura de las capas de carbono y la formación de arcos internos posiblemente son inducidos por los anillos pirrólicos, que aparecen en los fragmentos de los nanotubos debido a la incorporación de nitrógeno (Galina et al. 2012, Chizari et al. 2014, Choi et al. 2011).

Una evaluación más detallada de las micrografías de la figura 4.13 (b-c) podría incluir otro modelo diferente al planteado para el mecanismo de crecimiento de los NTC-N. La figura 4.13b revela que la partícula de Fe está encapsulada en la punta del nanotubo. Esto se evidencia por la forma en que se direccionan los bambús dentro del nanotubo. Esto podría sugerir que la partícula de metal se eleva durante el crecimiento del NTC-N y se queda atrapada en la punta del nanotubo cuando termina el proceso de crecimiento. Así, el modelo de crecimiento postulado para los NTC-N podría seguir este otro modelo que se muestra en la figura 4.12b.

Varias investigaciones postulan estas dos teorías para describir el mecanismo de crecimiento de los NTC prístinos. El principio consiste en que primero se forman las partículas del metal catalizador sobre un sustrato, seguidamente, en condiciones de alta temperatura, los átomos de carbono libres se difunden en la superficie de las partículas de metal. Por último, los tubos de carbono crecen rápidamente hacia arriba en forma de barras, alrededor de las partículas. Las partículas catalizadores pueden permanecer en el sustrato de soporte o dejar el sustrato en función de la interacción entre las partículas de metal y el sustrato (Prasek et al. 2011, Bhushan 2004, Xiaolei 2006, Kenneth et al. 2003).

Los mecanismos de crecimiento de los nanotubos de carbono todavía no están claros, una de las razones principales es porque los fenómenos son muy rápidos y son difíciles de observar in situ. Sin embargo, el modelo más aceptado es que la partícula catalítica permanece en el sustrato. Esta hipótesis ha sido verificada in situ por Fotopoulos y Xanthakis (2010). Este estudio reciente tipo vídeo MET in situ revela que el crecimiento de los nanotubos prístinos de pared simple por deposición de vapor químico térmico va acompañado de una deformación considerable de la partícula catalítica (Ni) y se crea una capa de carbono debajo de la superficie de la partícula, que se produce por la adsorción durante la pirolisis. Ellos concluyeron que los nanotubos prístinos de pared simple son producidos solamente por crecimiento de base, es decir, se forma primero la partícula envuelta de capas de grafito y luego por un proceso de elevación se forma el

nanotubo mediante la adición de átomos de carbono en la base. Estos modelos de crecimiento también pueden aplicarse a los NTC-N, el cual concuerda con las imágenes MEB y las micrografías MET. Los resultados mostraron que algunos NTC-N no quedan cerrados en sus extremidades mientras que otros forman una semi-fullereno en su extremo, y en algunos casos encapsulan partículas de Fe en sus puntas, debido a la precipitación continua de las partículas de Fe durante la pirolisis.

4.3.2 Producción de Grafeno

Un análisis escrupuloso de las micrografías MET de alta resolución de los NTC-N revela la presencia de grafito y grafeno. La figura 4.14 presenta las imágenes de algunas muestras que destacan la disposición de grafeno expuesto sobre los tubulares. Por otro lado, la figura 4.15 presenta las micrografías de algunas muestras en la que se evidencia claramente el grafito y capas de grafeno. Es probable que durante el proceso de síntesis de los NTC-N, algunos nanotubos no se lograron formar debido a la forma en que se incorporan los los átomos de nitrógeno en su estructura, dando como resultado la producción del grafito o grafeno.

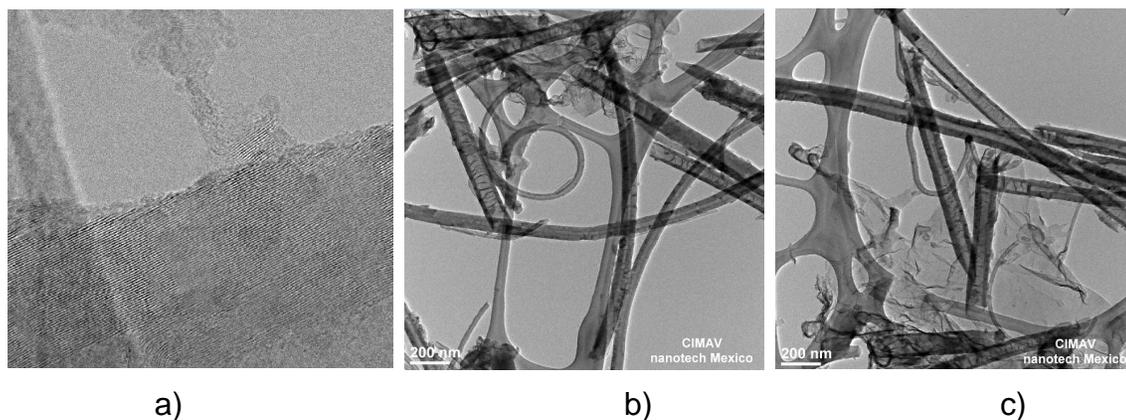


Figura 4.14 Micrografías MET que muestran los nanotubos y grafeno. Muestras de a) 200NNBX9L y (b-c) 200NNAY8L.

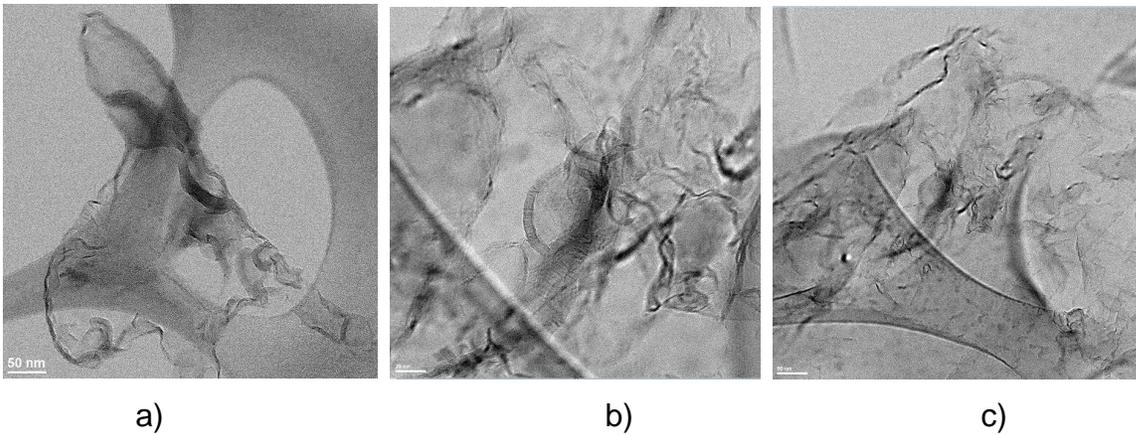


Figura 4.15 Micrografías MET que muestra el grafeno obtenido durante el proceso de síntesis. Muestras de a) 180NNAX9L y (b, c) 180NNAY9L.

En la tabla 4.5 se muestra el número de micrografías que presentan grafito/grafeno sobre las muestras de NTC-N, la mayoría de los materiales analizados muestran la exhibición de grafeno. Del total de las imágenes analizadas de cada muestra, el 12 ± 7 % de las micrografías mostraron vestigios de la presencia parcial del grafeno. Este detalle importante se observó tanto en las muestras a 800°C como a 900°C . Por lo que, la temperatura no podría ser el responsable de este fenómeno.

Tabla 4.5 Análisis de grafito/grafeno obtenidas con los resultados MET.

Muestra	Imágenes	Grafeno
	No. de micrografías	
180NNBY8	22	0
200NNAY8L	37	9
200NNAX8L	14	1
180NNBY9	28	2
180NNAY9L	88	10
180NNAX9L	70	8
200NNBY9L	77	12
200NNBX9L	55	7
200NNAY9L	33	5
200NNAX9L	92	17

Algunos estudios teóricos plantean que es probable que los átomos de nitrógeno pudieran alinearse en dos filas paralelas al eje del tubo cuando más y más átomos de nitrógeno se introducen en el NTC-N, lo que eventualmente podría conducir a la apertura de la pared lateral de ese tubo para formar una hoja de grafeno. Los nanotubos de *armchair* son más fácilmente sujetos a la apertura de las hojas tubulares que los tubos de zigzag (Hong et al. 2004, Fujimoto et al. 2011, Tang et al. 2011). Por consiguiente, es probable que el principal responsable de este comportamiento de los NTC-N sea debido a la forma en que se introducen los átomos de nitrógeno en la red estructural del nanotubo. El análisis MET evidenció que las muestras están compuestas mayormente de NTC-N y parcialmente de capas de grafeno. De modo que en este documento se seguirá haciendo referencia a las muestras como NTC-N, no obstante se valorará el desempeño del grafeno en la evaluación electroquímica.

El grafeno forma la estructura básica de otros materiales a base de carbono, como el grafito (grafenos apilados), los nanotubos de carbono (varias láminas de grafeno enrollados a lo largo de un eje vertical) y fullerenos (grafeno envuelto). Aunque el grafeno se ha estudiado teóricamente hace 60 años, sólo se ha preparado recientemente, el cual fue descubierto por Geim y Novoselov en 2004 (Ying et al. 2013, Schaefer 2010, Basua & Bhattacharyya 2012). Es relevante que en este estudio experimental se obtuviera grafeno por la técnica DQVM. Pero además, es probable que el grafeno ya tenga incorporada en su estructura átomos de nitrógeno, lo que lo convertiría en un material versátil para aplicaciones electroquímicas. Es probable que un estudio más detallado del método de síntesis de NTC-N mediante DQVM se pueda obtener mayor cantidad de grafeno. Sin embargo, este análisis se limita al estudio de NTC-N.

4.4 Difracción de rayos X

Se llevó a cabo la prueba de difracción de rayos X (DRX) en las muestras de NTC-N. La figura 4.16 y 4.17 muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos de los NTC-N a 900 °C. También se ha incluido el NTC prístino para hacer comparaciones. Los patrones de difracción exhiben la intensidad del grafito fase 2H, la cual se asocia con la formación de NTC-N multipared. El primer pico localizado a 26° corresponde al carbono (002) que constituye la forma hexagonal del grafito. Por otro lado, los demás picos menos intensos localizados a 42.5°, 44.5° y 53.9° pertenecen a los otros planos del grafito (100), (101) y (004) respectivamente (Higgins et al. 2012, Fu et al. 2014). Cada dígito dentro de los paréntesis corresponden a los índices de Miller (h k l) en una celda unitaria. A partir de estas coordenadas se pueden determinar los planos cristalográficos de los materiales sólidos (Askeland et al. 2011). Así, la intensidad de cada pico del grafito variará de acuerdo a sus planos cristalográficos.

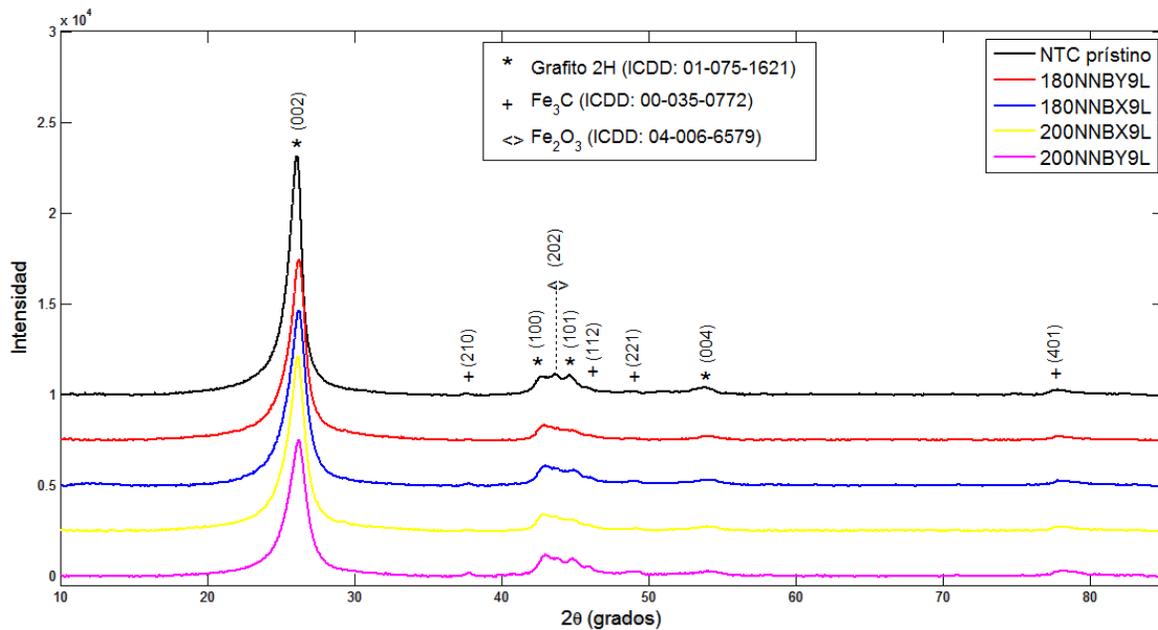


Figura 4.16 Patrones de DRX de los NTC-N sintetizados a 900 °C bajo la velocidad de flujo de 0.5 L min⁻¹.

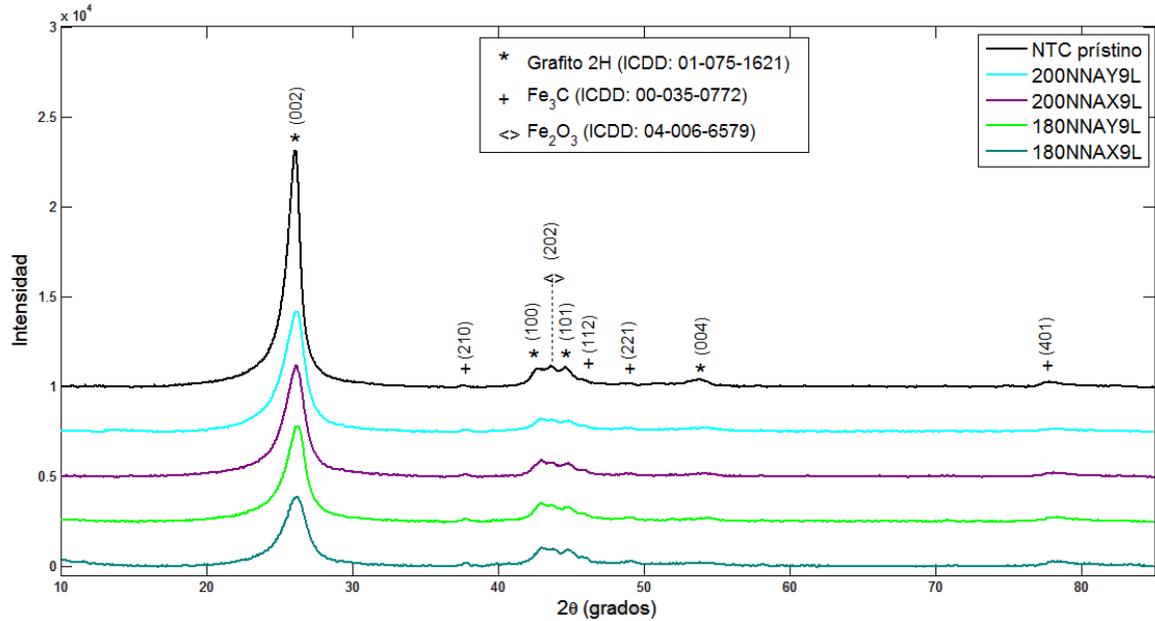


Figura 4.17 Patrones de DRX de los NTC-N sintetizados a 900 °C bajo la velocidad de flujo de 1 L min⁻¹.

Los picos marcados con una cruz (+) corresponden al carburo de hierro (Fe₃C), localizados a 37.7°, 45.8°, 49.1° y 77.9° que corresponden al (210), (112), (221) y (401) respectivamente (Choi et al. 2011). Las partículas de carburo de hierro que se detectaron en el espectro de DRX son las partículas que se quedaron atrapadas dentro de la estructura de los NTC-N. Acorde a las micrografías MET, el carburo de hierro se formó durante el proceso de síntesis y sirvió como soporte para el crecimiento de los NTC-N (Kaushik et al. 2010). En el patrón de DRX también se encontró óxido de hierro III (Fe₂O₃) localizado a 43.5° (<->), que corresponde al plano (202). El Fe₂O₃ proviene del agente catalítico (hierro residual) que no reaccionó y se oxidó durante el manejo de la muestra (Valenzuela et al. 2008, Alonso et al. 2006). Así, es probable que algunos compuestos de Fe₂O₃ también se quedaran atrapados dentro de los nanotubos de carbono.

Por otra parte, la figura 4.18 muestra los patrones de difracción de los NTC-N a 800°C. Aparecen los mismos picos de difracción que en los NTC-N a 900°C. En estas muestras aparece un pico adicional alrededor de 18° (x), el cual corresponde al óxido de silicio (SiO₂), que proviene de los residuos del tubo Vycor. La

presencia del SiO_2 en las muestras de NTC-N a 800°C fue debido a que los bloques de NTC-N estaban fuertemente adheridos sobre el substrato, por lo tanto los bloques de NTC-N fueron raspados con mayor fuerza para extraerlos dentro del tubo Vycor, por lo que algunas partículas de SiO_2 también fueron extraídos junto las muestras de NTC-N. Por otra parte, las muestras de NTC-N a 900°C no mostraron un pico (18°) de DRX en el espectro. Esto es porque los bloques de NTC-N no estaban muy adheridos sobre el soporte, por consiguiente no se rasparon rigurosamente los bloques de NTC-N del substrato.

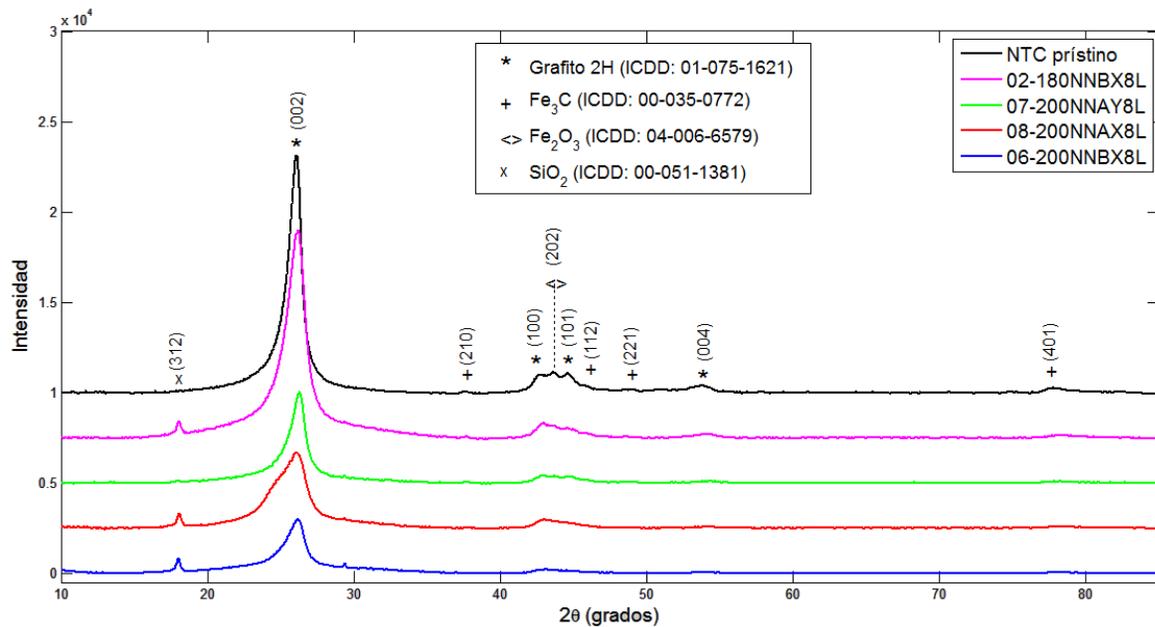


Figura 4.18 Patrones de DRX de los NTC-N sintetizados a 800°C .

En la tabla 4.6 se describen los datos de la intensidad del grafito (002) de las muestras de NTC-N. La difracción de los picos de los NTC-N a 800°C y 900°C son ligeramente desplazados a la derecha con respecto a la difracción de NTC prístino, el cual se le atribuye a la distorsión en su estructura y a las vacancias causadas por la introducción de átomos de nitrógeno en las redes de carbono. Por otro lado, es evidente que la intensidad de difracción de los picos de los NTC-N en el plano (002) son obviamente más débiles que el de NTC prístino. Esto es debido a que en el plano del NTC prístino sus planos son más ordenados y presentan poco defecto estructural. Mientras que en los NTC-N presentan más defecto

estructural en las capas gráficas (Chen et al. 2009, Zaiyong et al. 2012). El pico de difracción (004) localizado a 53° también disminuye en proporción al plano (002). Las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 muestran que el plano (004) casi desaparece conforme disminuye el pico de difracción (002). Posiblemente el dopaje con átomos de nitrógeno causen esta distorsión en la estructura de NTC-N.

Tabla 4.6 Datos del plano (002) del grafito de las muestras de NTC-N.

NTC-N a 900°C		NTC-N a 800°C	
Muestra	2θ	Muestra	2θ
NTC prístino	26.09	NTC prístino	26.09
180NNBY9L	26.27	180NNBX8L	26.23
180NNBX9L	26.18	200NNBX8L	26.19
200NNBX9L	26.15	200NNAY8L	26.33
200NNBY9L	26.19	200NNAX8L	26.21
200NNAY9L	26.27		
200NNAX9L	26.18		
180NNAY9L	26.25		
180NNAX9L	26.24		

Sólo se presentaron cuatro muestras de NTC-N a 800°C para la DRX porque en algunas no hubo suficiente material para ser analizada. No obstante, se obtuvieron todas las DRX de los nanotubos de carbono a 900°C. Por lo tanto, sólo se pudo analizar el efecto del contenido de nitrógeno en los NTC-N a 900°C. Los nanotubos que fueron sintetizados con velocidad de flujo de argón a 0.5 L min^{-1} (B) presentaron picos más intensos que los que fueron sintetizados a 1 L min^{-1} (A). Por consiguiente, la velocidad de flujo afectó las propiedades físicas de los materiales y que posiblemente esté relacionada con la concentración de nitrógeno. Esto está acorde con los resultados EDS. Los NTC-N sintetizados bajo la velocidad de flujo alto presentaron mayor contenido de nitrógeno ($5.48 \pm 0.55 \%$ at.) que con velocidad de flujo bajo ($4.82 \pm 0.38 \%$ at.). Así que es probable que a mayor concentración de nitrógeno en las muestras, los picos sean menos intensos debido a mas defecto estructural en el nanotubo (Chen et al. 2009, Zaiyong et al. 2012).

4.5 Análisis de espectroscopia Raman

Para obtener información acerca de la cristalinidad de los NTC-N, se llevó a cabo el análisis de espectroscopia Raman. En las figuras 4.19 y 4.20 se presentan los espectros de los NTC-N. También se ha incluido el NTC prístino para establecer contrastes con los NTC-N. El espectro Raman muestra dos picos principales alrededor de $1,344\text{ cm}^{-1}$ y $1,588\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la banda *D* y la banda *G*, respectivamente. La banda *D*, también se conoce como la banda del desorden y es originada por el desplazamiento atómico y por las características de desorden causado por defectos de red, distorsión o tamaño de partículas. Mientras que la banda *G* indica la formación de nanotubos bien grafitizados (Liu et al. 2011). La banda *G* es debida al modo de vibración de E_{2g} y es observada en todos los enlaces sp^2 en la estructura del grafito, como resultado del estiramiento del C-C en la red del carbono (Xiong et al. 2012, Higgins et al. 2011). La banda *D* corresponde al enlace sp^3 , así como defectos del nanotubo tales como pentágonos y heptágonos (Hsun et al. 2004). La relación de intensidad entre la banda *D* y la banda *G* (I_D/I_G) proporciona información cualitativa del grado de defecto en los nanotubos (Chen et al. 2009). La relación I_D/I_G cercano a cero sugiere que el carbono tiene una estructura muy ordenada (Mhlanga et al. 2011). Mientras que una relación alta indica más defectos presentes en los nanotubos de carbono (Xiong et al. 2012).

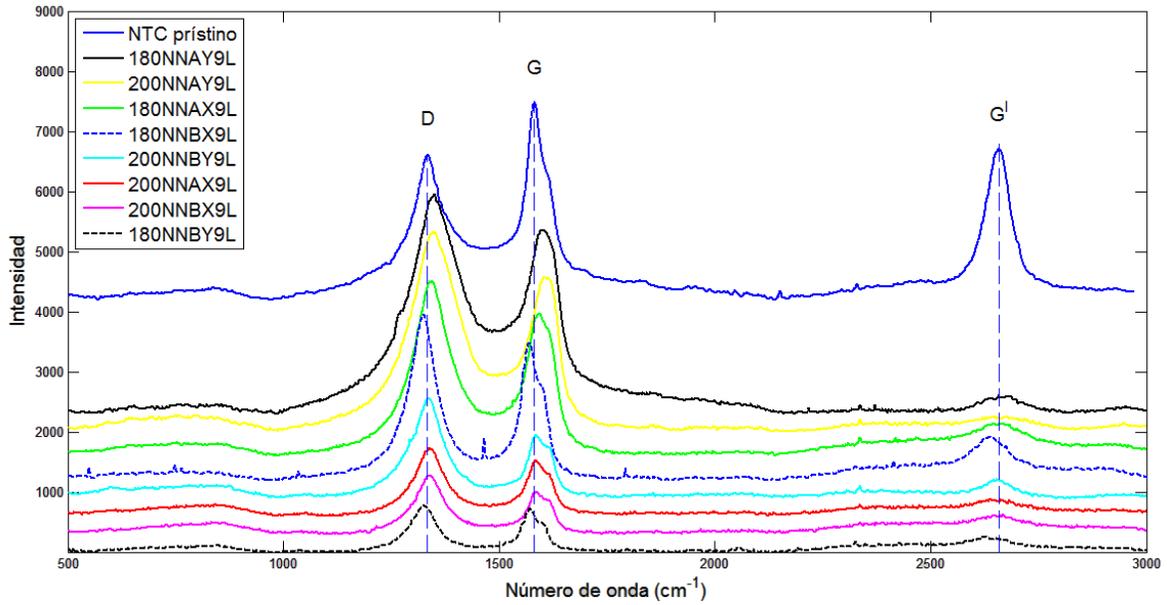


Figura 4.19 Espectros Raman de las muestras de los NTC-N a 900 °C.

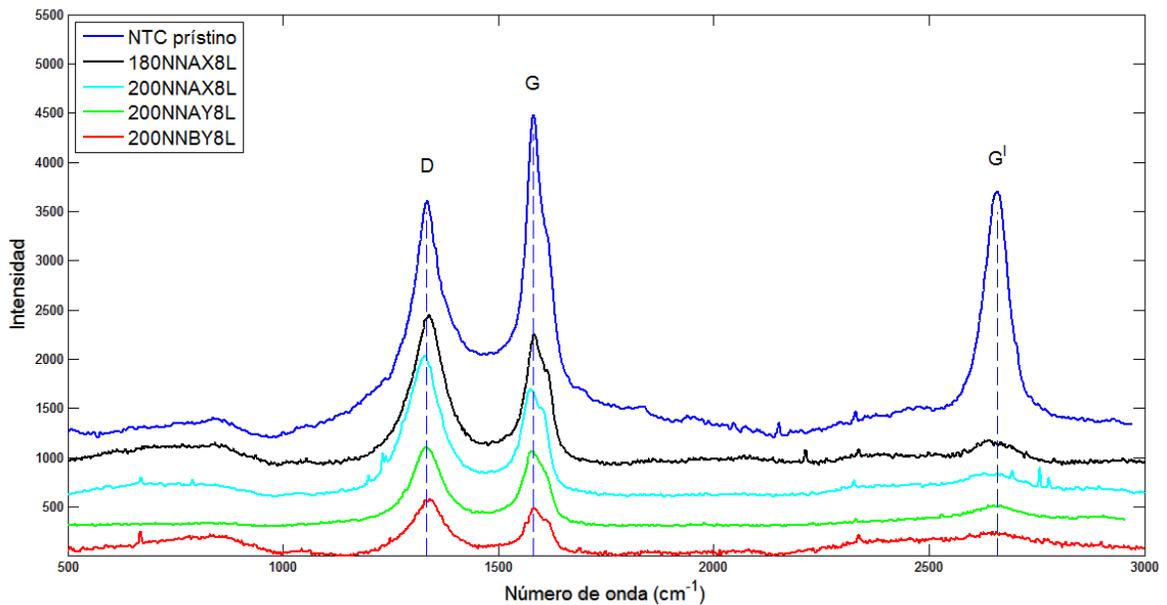


Figura 4.20 Espectros Raman de las muestras de los NTC-N a 800 °C.

En la tabla 4.7 se presentan los valores promedio de la relación I_D/I_G de los NTC-N. En el NTC prístino (sin dopaje) la intensidad de la banda I_D disminuye ligeramente, mientras que la intensidad de la banda I_G aumenta. Lo que indica que el NTC prístino presenta cierto grado de grafitización o pocos defectos. El valor

promedio de la relación I_D/I_G del NTC prístino es 0.7 ± 0.04 , es un claro indicativo de que el NTC prístino está ordenado (Sengupta et al. 2009). Por otra parte, en los NTC-N de 800 °C y 900 °C la intensidad de la banda D es mayor que la banda G . Como se esperaba, cualquier distorsión en la red hexagonal del carbono puro dará lugar a un aumento en la intensidad de la banda D (Kaushik et al. 2010). Los datos muestran un claro aumento en la relación I_D/I_G para los NTC-N comparado con el NTC prístino (sin dopaje), lo que indica mayor defecto en la estructura de los NTC-N. Este fenómeno se puede explicar por la integración de los átomos de nitrógeno en la estructura de los nanotubos, el cual disminuye el ordenamiento de la red gráfrica. La incorporación de nitrógeno en los anillos hexagonales de carbono puede perturbar su estructura. Esta perturbación en las hojas de grafeno puede conducir a la formación de pentágonos y heptágonos o sustitución de nitrógeno en los anillos hexagonales de carbono (Chizari et al. 2014), como consecuencia cambia la propiedades electrónicas de los nanotubos modificados. Estos cambios en la estructura electrónica pueden impartir un carácter metálico al NTC-N proporcionando estados donantes de electrones cerca de la banda de conducción (Czerw et al. 2001).

Tabla 4.7 Estimación de la relación de intensidades I_D/I_G de los NTC-N.

MUESTRA	I_D/I_G	I_G'/I_G
200NNBY9L	1.44 ± 0.11	0.4 ± 0.12
200NNBX9L	1.34 ± 0.01	0.47 ± 0.02
180NNBX9L	1.27 ± 0.08	0.25 ± 0.08
180NNAY9L	1.25 ± 0.06	0.18 ± 0.07
200NNAX9L	1.25 ± 0.04	0.37 ± 0.05
200NNAY9L	1.24 ± 0.05	0.14 ± 0.02
180NNAX9L	1.19 ± 0.03	0.21 ± 0.03
180NNBY9L	1.1 ± 0.09	0.34 ± 0.09
NTC prístino	0.7 ± 0.04	0.83 ± 0.07
200NNAX8L	1.34 ± 0.02	0.27 ± 0.09
200NNBY8L	1.29 ± 0.17	0.42 ± 0.1
180NNAX8L	1.15 ± 0.02	0.28 ± 0.09
200NNAY8L	1.07 ± 0.08	0.22 ± 0.02

De los espectros Raman de las figuras 4.19 y 4.20 revelan que en todas las muestras de NTC-N, la intensidad de la banda *D* aumentó, mientras que la intensidad de la banda *G* disminuyó ligeramente como consecuencia del menor grado de grafitización y mayores defectos en la estructura del carbono. Al comparar los valores promedio de la relación I_D/I_G de los NTC-N a 800 °C con los NTC-N a 900 °C, cuando la temperatura es la única variable, se puede notar que la mayoría de las muestras de los NTC-N a 900 °C presentan mayor relación I_D/I_G que el de los NTC-N a 800 °C. Por lo tanto, se puede proponer que los nanotubos sintetizados a 900°C presentan mayor defecto estructural que los de 800° C. Los resultados obtenidos a partir del análisis Raman concuerdan con los resultados derivados del análisis elemental. A mayor temperatura (900 °C) se obtuvo mayor concentración de nitrógeno (mayores defectos) que a menor temperatura (800 °C).

El comportamiento de esta relación I_D/I_G como una función de dopaje de nitrógeno en los NTC-N está bien documentado en la literatura. Maldonado et al. (2006) sintetizaron NTC-N vía DQV a una temperatura fija de 800 °C. Utilizaron piridina como fuente de carbono y amoníaco (NH_3) como fuente de nitrógeno. Ellos estudiaron el efecto del contenido de nitrógeno en NTC-N mediante la relación I_D/I_G . Sus resultados muestran que cuando la concentración de nitrógeno aumenta en los NTC-N también incrementa la relación I_D/I_G . Por lo tanto, la relación I_D/I_G es directamente proporcional a la concentración del nitrógeno en los NTC-N.

Por otra parte, Chizari et al. (2014) sintetizaron NTC-N vía DQV utilizando etano como fuente de carbono y amoníaco como fuente de nitrógeno. El rango de temperatura de síntesis fue estudiado entre 550-950 °C. Respecto al estudio de espectroscopia Raman, la relación I_D/I_G es alto a baja temperatura (con una concentración de nitrógeno ~5.5 % at.), pero la relación I_D/I_G disminuye conforme aumenta la temperatura, por lo que también disminuye la concentración de nitrógeno. Sin embargo, esta tendencia se detiene a 850 °C (con ~2.5 % at. de

nitrógeno). A partir de esta temperatura la relación I_D/I_G se invierte, es decir, a mayor temperatura (950 °C) la relación I_D/I_G aumenta porque la concentración de nitrógeno también incrementa (~4 % at). Otros estudios muestran resultados similares (Huang et al. 2012, Sharifi et al. 2012).

El espectro Raman de la figura 4.19 muestra que la intensidad de los picos de la mayoría de los NTC-N a 900 °C con velocidad de flujo alto (1 L min⁻¹) son más débiles que con flujo bajo (0.5 L min⁻¹). Asimismo, en la tabla 4.7 los valores promedio de la relación I_D/I_G de los NTC-N a 900 °C se han ordenado de mayor a menor. Se puede notar que las muestras sintetizadas con flujo de 1 L min⁻¹ presentan la relación I_D/I_G entre los valores 1.19±0.03 y 1.25±0.06. Los valores promedio de la relación I_D/I_G no varían mucho. En cambio los NTC-N sintetizados con flujo de 0.5 L min⁻¹ presentan los datos muy dispersos. Además la mayoría de estas muestras (con flujo 0.5 L min⁻¹) presentan mayor relación I_D/I_G que con el flujo de 1 L min⁻¹. Acorde a los resultados del espectro Raman se intentará relacionar con los resultados del análisis elemental.

La concentración de nitrógeno es ligeramente mayor con velocidad de flujo bajo (5.02±0.71 % at.) que con velocidad de flujo alto (4.91±0.53 % at.) cuando solo se varía el flujo y se mantienen constantes los demás parámetros. Lo cual concuerda con los valores del espectro Raman, menor contenido de nitrógeno, menor relación I_D/I_G . Sin embargo, cuando se mantiene constante la temperatura a 900 °C y se varía solo la velocidad de flujo de bajo a alto, resulta que la concentración de nitrógeno es menor con velocidad de flujo bajo (4.82±0.38% at.) que con velocidad de flujo alto (5.48±0.55% at.). Parece que existe discrepancia acerca de la concentración de nitrógeno y la relación I_D/I_G con respecto a la velocidad de flujo. No obstante, el análisis de manera general, indica que con velocidad de flujo alto la relación I_D/I_G tiende a ser menor que con velocidad de flujo bajo. Así, el cambio de relación I_D/I_G con respecto a la velocidad de flujo (bajo o alto) podría explicarse por la variación del contenido de nitrógeno.

Es evidente que el resultado de análisis elemental (EDS) no es suficiente para explicar el efecto de la velocidad de flujo en la variación de la relación I_D/I_G , debido a que existen otros parámetros que interaccionan con los resultados. Además, con la introducción de átomos de nitrógeno en la red gráfica del nanotubo se crean diferentes especies de nitrógeno, como el nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrólico y el grafitico. Por lo que se necesita realizar más investigación de la influencia de la velocidad de flujo en la relación I_D/I_G para NTC-N.

Algunos estudios reportan el efecto de la velocidad de flujo en la relación I_D/I_G , pero en NTC prístino. Khatri et al. (2010) estudiaron el efecto del flujo de gas nitrógeno ($1-2 \text{ L min}^{-1}$) en la formación de los NTC prístino. Ellos encontraron que la banda G aumenta con el incremento de la velocidad del flujo de gas portador. Por otra parte, Chaisitsak et al. (2007) estudiaron el efecto flujo entre $0.5-2 \text{ L min}^{-1}$. Sus resultados revelan que la intensidad de los picos de las bandas *D* y *G* disminuye con la velocidad de flujo alto, y por tanto la relación I_D/I_G disminuye con el aumento del flujo de gas. Estos estudios analizados corresponden a los NTC prístinos (sin dopaje), lo cual concuerda con nuestros resultados obtenidos de los NTC-N, que a mayor velocidad de flujo aumenta el ordenamiento de los NTC.

De las figuras 4.19 y 4.20 se muestra que las bandas *D* y *G* de algunas muestras de NTC-N están ligeramente desplazados hacia la derecha con respecto a las bandas del NTC prístino. En los NTC-N a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ este desplazamiento es más notable. Incluso algunas muestras de NTC-N están ligeramente desplazados hacia la izquierda con respecto al NTC prístino. La mayoría de las muestras sintetizadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y con flujo de 1 L min^{-1} son los que mostraron mayor desplazamiento hacia la derecha. Otra vez se pone de manifiesto el efecto de la velocidad de flujo en los NTC-N. Estos resultados concuerdan con los resultados derivados del análisis DRX, en la que los picos de difracción (002) de los NTC-N también mostraron un ligero desplazamiento hacia la derecha con respecto al NTC prístino.

Acorde a los resultados de análisis elemental y MET, la incorporación de átomos de nitrógeno en los nanotubos crea defectos en las capas de carbono que conduce a cierto aumento en la exposición de los bordes de los planos. Las distorsiones y las curvaturas irregulares en el apilamiento de las capas de grafeno en los NTC-N están relacionadas a la propensión del nitrógeno incorporado que forma defectos pentagonales en las hojas de grafeno. La introducción de pentágonos en los planos basales perturba la estructura del plano hexagonal de átomos de carbono que se encuentran en el grafito, con lo que provoca el pandeo de las hojas de grafeno. Esto resulta en que la distancia interplanar oscile entre distancias más amplias o más cortas que el que se encuentra normalmente en el grafito original. Por lo tanto, el desplazamiento se puede explicar por la contracción de la distancia de las redes, causado por la formación de los enlaces de C-N (Pacula et al. 2014, Shao et al. 2008).

En el espectro Raman se encuentra otra banda alrededor de 2698 cm^{-1} y esta es normalmente referida G' (o $2D$). Esta banda G' es un trasfondo (o matiz) de la D . La banda D es sensible a los cambios en la estructura electrónica de la capa del grafito y además se puede utilizar para evaluar el grado de dopaje en los nanotubos. Además, la posición y la intensidad de esta banda es altamente dependiente de la excitación de la frecuencia laser (Al-Youbi et al. 2014, Chaisitsak et al. 2004). La relación $I_{G'}/I_G$ representa el grado de perfección cristalina, que se utiliza para mediciones que implican cambios en las propiedades electrónicas de los nanotubos como resultado del dopaje con nitrógeno. En principio, la generación de defectos aumenta la relación I_D/I_G pero disminuye la relación $I_{G'}/I_G$ (Escobar et al. 2013, Al-Youbi et al. 2014). La relación $I_{G'}/I_G = 0.83 \pm 0.07$, cuyo valor corresponde al NTC prístino indica que el material es altamente cristalino. No obstante, como se describió en la tabla 4.7 los datos de la relación $I_{G'}/I_G$ disminuye significativamente para los NTC-N. Lo que significa que el grado de cristalinidad disminuye en estos materiales. Estos datos confirman los resultados obtenidos de la relación I_D/I_G .

4. 6 Análisis termogravimétrico (ATG)

El ATG se llevó a cabo para evaluar la estabilidad térmica de los NTC-N. Las curvas de ATG se muestran en la figura 4.21, en la que se presentan las curvas termogravimétricas de los NTC-N no tratados y tratados con HNO₃. La figura 4.21a muestra que los NTC-N son estables alrededor de 360 °C, después de esa temperatura los NTC-N comienzan a descomponerse. En la mayoría de los materiales aparece una inflexión única a los 430°C y entonces el peso de los NTC-N se pierde drásticamente debido a la combustión de carbón en atmósfera de aire. La temperatura de descomposición térmica observada es baja comparado con el NTC prístino reportado (Maubane et al. 2012). Esto es debido a que los NTC-N son mucho más fáciles de ser oxidados que los nanotubos no dopados debido a la existencia de más desorden y mayor exposición de bordes en los tubulares (Liu et al. 2012).

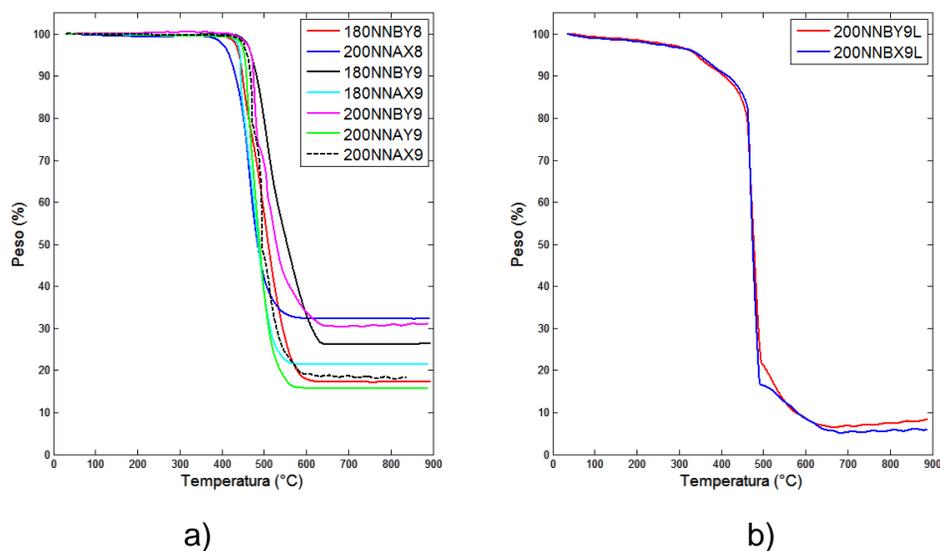


Figura 4.21 Análisis termogravimétrico de los NTC-N a) no tratados y b) tratados con HNO₃; de 0-900°C a 10 °C min⁻¹ bajo atmosfera de aire.

Por otro lado, se estimó en porcentaje en peso (% wt.) del material residual después de la oxidación de las muestras no tratadas. Los valores del peso porcentual oscila entre los valores 15.78-32.33 %. La masa residual permanente

después de la combustión de los NTC-N corresponde a la fase oxidada del Fe utilizado durante su preparación (Al-Youbi et al. 2014).

La figura 4.21b muestra el termograma de los NTC-N tratados con HNO_3 . Es notable que las muestras se descomponen a diferentes intervalos de temperatura. Las curvas ATG revelan una pequeña pérdida de peso alrededor de $100\text{ }^\circ\text{C}$, esto es atribuido a la remoción del agua adsorbida durante el proceso de purificación. A $350\text{ }^\circ\text{C}$ ocurre otro declive en la curva. La descomposición alrededor de esta temperatura se ha atribuido a la remoción de algunos de los elementos presentes en la muestra. Esto es debido a que las muestras de los NTC-N tratados contienen componentes atómicos de carbono, hidrógeno y oxígeno. A temperaturas superiores de 350°C estos materiales se degradan y se generan especies atómicas. De hecho, el proceso implica muchas rutas secuenciales que incluye la deshidratación, fusión, descomposición, carbonización, entre otros (Nxumalo et al. 2013, Maubane et al. 2012, Nxumalo et al. 2010).

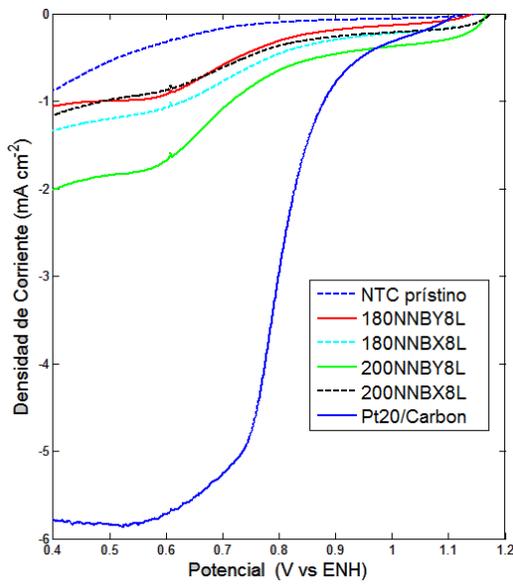
Por otra parte, la pérdida de peso principal comienza a $460\text{ }^\circ\text{C}$ y se estabiliza alrededor de $680\text{ }^\circ\text{C}$, esto es debido a la descomposición NTC-N. El peso del material residual (Fe) fue de 5.03-6.43 % en peso, el cual es debido a la presencia de Fe_2O_3 y probablemente carburo de hierro en los nanotubos, el cual fue evidencia por DRX. Es notable que en las muestras tratadas, el peso residual fue muy bajo comparado con las muestras no tratadas. Esto indica que el tratamiento químico en medio ácido removi6 la mayor cantidad de impurezas en los NTC-N.

4.7 Evaluación electroquímica

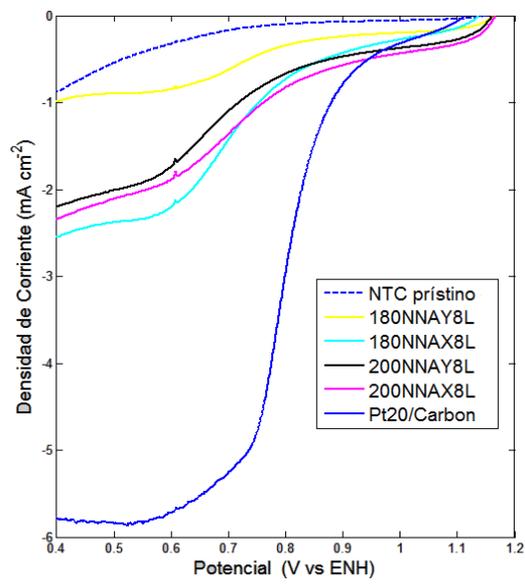
Se utilizó la voltametría de barrido lineal para evaluar el desempeño electroquímico de los NTC-N. Las figuras 4.22 y 4.23 muestran los voltagramas típicos registrados para la reacción de reducción electroquímica del oxígeno molecular. Las gráficas exhiben la densidad de corriente (j) en función de la diferencia de potencial aplicado (V vs ENH). Estas voltagramas de barrido lineal también se denominan curvas de polarización. Las curvas de polarización fueron obtenidas a 1600 rpm en 0.5M H₂SO₄ a 5 mV s⁻¹, saturados con oxígeno. Las curvas de polarización se han seccionado en dos categorías para obtener una mejor evaluación. La figura 4.22 exhibe a los NTC-N que fueron sintetizados a 800 °C y la figura 4.23 muestra a los NTC-N que fueron sintetizados a 900 °C. Para efectos de comparación se ha incluido la curva de polarización del NTC prístino y la del 20% Pt/C (comercial). El rango potencial fue estudiado entre los valores de -0.4 y 1.2 V vs ENH.

Para conocer la actividad catalítica de los materiales a través de las curvas de polarización se establecieron dos pautas que determinaron el desempeño electrocatalítico de los NTC-N, estos son: el potencial inicial ($E_{ORR}^{j=0}$) de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la densidad de corriente límite.

De las figuras 4.22 y 4.23 se observa que el potencial inicial del 20% Pt/C es $E_{ORR}^{j=0} = 1.1$ V vs ENH. Este valor está muy cercano al rango de 0.9 - 0.94 V vs ENH que se ha reportado en la literatura, bajo las mismas condiciones de evaluación electroquímicas que se describen en este documento (Yin et al. 2013, Paulus et al. 2001, Rahsepar et al. 2013). Además, la densidad de corriente límite del 20% Pt/C comienza a establecerse a partir de 5.4 V/ENH y se mantiene fijo hacia potenciales menores.

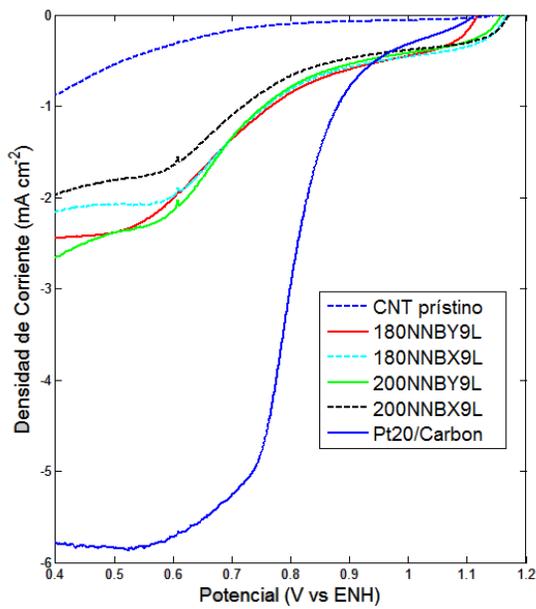


a)

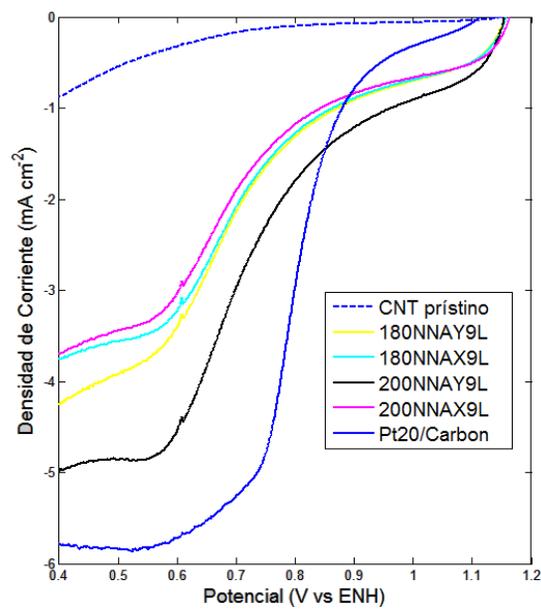


b)

Figura 4.22 Curvas de polarización de los NTC-N a 800°C presentadas a 1600 rpm en 0.5 M H₂SO₄ a 5 mV s⁻¹. Con velocidad de flujo Ar a) 0.5 L min⁻¹ y b) 1 L min⁻¹.



a)



b)

Figura 4.23 Curvas de polarización de los NTC-N a 900°C presentadas a 1600 rpm en 0.5 M H₂SO₄ a 5 mV s⁻¹. Con velocidad de flujo Ar a) 0.5 L min⁻¹ y b) 1 L min⁻¹.

Por otro lado, las figuras 4.22 y 4.23 muestran la curva de polarización del NTC prístino. El potencial $E_{ORR}^{j=0}$ inicia a 1.1 V/ENH, sin embargo, la densidad de corriente no aumenta hacia potenciales menores sino hasta alrededor de 0.8 V/ENH. Además la meseta de la densidad de corriente límite no se formó en el intervalo de potencial estudiado. Estos datos revelan que el NTC prístino no es un catalizador activo para la RRO. Se ha demostrado por mucho tiempo que los materiales de NTC no modificados no son efectivos electrocatalizadores para RRO (Alexeyeva et al. 2010). En contraste, las curvas de polarización de los NTC-N evidencian la actividad catalítica de estos materiales. En la tabla 4.8 se tabulan los valores del potencial inicial de los NTC-N. El potencial inicial de la RRO fue obtenido en densidades de corriente igual a cero ($j = 0$). Juzgando los materiales por su potencial inicial se descubre que la mayoría de los N-CNT comienzan a reducirse alrededor de $E_{ORR}^{j=0} = 1.15 \pm 0.02$ V/ENH, el cual es un valor superior al valor $E_{ORR}^{j=0} = 1.1$ V/ENH que corresponde al comercial 20% Pt/C. Existe un valor de ventaja de 0.05 V/ENH. Esto se traduce en la disminución del sobrepotencial para la energía de activación, lo que indica que los NTC-N poseen buena actividad electrocatalítica para la RRO con respecto al potencial inicial. Si los datos del $E_{ORR}^{j=0}$ presentaran valores menores, entonces tendrían un efecto negativo estos electrocatalizadores como cátodos en las celdas PEM, en términos de sobrepotencial catódico (Rodríguez et al. 2010).

Es notorio que el potencial inicial de los NTC-N no cambia con la variación de la temperatura del horno. Conjuntamente, el valor de potencial inicial obtenido en esta prueba experimental es un valor ligeramente mayor al que se ha reportado en la literatura. Los siguientes estudios que se discuten a continuación, todos los valores de los potenciales son referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH) y las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en 0.5M H₂SO₄. Zaiyong et al. (2012) sintetizaron NTC-N a diferentes temperaturas (750-950°C) utilizando Imidazol como fuente de carbono y nitrógeno. Demostraron que la temperatura de síntesis de los NTC-N influye ligeramente en el potencial inicial. El potencial

máximo que obtuvieron fue de $E_{ORR}^{j=0} = 0.75$ V. Alexeyeva et al. (2010) estudiaron la RRO de los NTC-N sintetizados a 800°C a partir de acetonitrilo, el potencial inicial que registraron fue $E_{ORR}^{j=0} = 0.74$ V. Igualmente, Vikkisk et al. (2013) prepararon NTC-N a 750 °C a partir de urea con fuente de nitrógeno, obteniendo un potencial inicial de $E_{ORR}^{j=0} = 0.59$ V. Qiu et al. (2013) trataron los nanotubos de carbono (no dopados) con amoníaco (NH₃) y encontraron que la reacción de reducción de oxígeno inicia en $E_{ORR}^{j=0} = 0.72$ V. Por otro lado, Dorjgotov et al. (2013) sintetizaron NTC-N a partir de etilendamina a diferentes temperaturas (600-900 °C) y sus resultados mostraron el potencial inicial ($E_{ORR}^{j=0} = 0.83 \pm 0.01$ V) varía muy ligeramente.

Estos estudios revelan que las condiciones de síntesis de NTC-N (por ejemplo la temperatura) no altera el potencial inicial de los materiales. No obstante, el tipo de precursor de nitrógeno y carbono que se eligieron para la síntesis de NTC-N si afectó considerablemente el cambio de potencial inicial. Esto podría atribuirse a las propiedades en la estructura molecular de cada reactante. Así, dependiendo del reactante se generan diferentes tipos de especies (o enlaces) de nitrógeno dentro de la estructura de los NTC-N, como el piridínico, pirrólico y gráfico(o cuaternario) (Chizari et al. 2010). Así, cada precursor genera determinados especies de nitrógeno en los NTC-N con proporciones variables de cada especie. Por consiguiente, determinados enlaces de nitrógeno podrían ejercer un efecto en la actividad catalítica del material.

Los valores del potencial inicial de los NTC-N obtenidos en este trabajo fueron ligeramente superiores a los valores ya reportados en la literatura. La respuesta favorable para la RRO de estos materiales se le puede atribuir a la forma de la estructura molecular de la piridina, que generó determinados especies de nitrógeno en la estructura de los NTC-N y que favorecieron al incremento del potencial inicial. Por lo anterior, es imprescindible determinar estos tipos de

especies de nitrógeno para entender como favorecen en la disminución de los valores sobrepotenciales para la RRO.

Tabla 4.8 Valores del potencial inicial y densidad de corriente de los NTC-N estimados a partir de las curvas de polarización de las figuras 4.22 y 4.23.

Corrida	Muestra	Potencial $E_{ORR}^{j=0}$ (V/ENH)	Densidad de corriente límite (mA cm ⁻²)
<u>1</u>	180NNBY8L	1.14	0.99 ± 0.02
<u>2</u>	180NNBX8L	1.11	1.06 ± 0.20
<u>3</u>	180NNAY8L	1.16	0.85 ± 0.07
<u>4</u>	180NNAX8L	1.14	2.22 ± 0.23
<u>5</u>	200NNBY8L	1.17	1.58 ± 0.38
<u>6</u>	200NNBX8L	1.17	0.95 ± 0.05
<u>7</u>	200NNAY8L	1.16	1.68 ± 0.47
<u>8</u>	200NNAX8L	1.17	2.06 ± 0.07
<u>9</u>	180NNBY9L	1.12	2.01 ± 0.53
<u>10</u>	180NNBX9L	1.17	2.09 ± 0.01
<u>11</u>	180NNAY9L	1.16	3.72 ± 0.88
<u>12</u>	180NNAX9L	1.16	3.12 ± 0.63
<u>13</u>	200NNBY9L	1.16	2.12 ± 0.38
<u>14</u>	200NNBX9L	1.17	1.69 ± 0.18
<u>15</u>	200NNAY9L	1.16	4.24 ± 1.11
<u>16</u>	200NNAX9L	1.16	2.87 ± 1.16
	NTC-prístino	1.10	0.38 ± 0.17
	20%Pt/C	1.10	5.16 ± 0.95

En la figura 4.23b puede observarse que los NTC-N presentan un ligero desplazamiento (entre -0.8 y -1 mA cm⁻²) hacia abajo con respecto al comercial 20% Pt/C en el rango potencial de 0.9-1.15 V/ENH, que corresponde a la zona en donde la reacción es controlada por transferencia de carga. En las muestras sintetizadas a 900 °C y con velocidad de flujo de 1 L min⁻¹, este desplazamiento es más notable. Este fenómeno no es comúnmente observado en las gráficas de reducción de oxígeno. Zhang H. et al. (2010) obtuvieron curvas de polarización similares a este comportamiento (desplazamiento de la curva) con metales de transición de quelatos de trietilentetramina soportados en carbono. Zhang supuso que este comportamiento no afectó la actividad catalítica para la RRO, sino todo lo contrario. De hecho realizaron un análisis detallado de la actividad catalítica al probar los catalizadores en una celda de combustible real. Los resultados

mostraron un desempeño con alta actividad catalítica en la celda de combustible. Por lo tanto, se asume que este desplazamiento en la curva de polarización de los NTC-N no altera la actividad catalítica del material. Así, los NTC-N que presentaron este comportamiento posiblemente podrían presentar un desempeño relevante para la RRO en la celda de combustible PEM. En trabajos futuros se propone dilucidar este fenómeno.

Además de la evaluación del potencial inicial, la densidad de corriente límite (j_L) es otro parámetro que debe ser evaluado. La evaluación de la densidad de corriente límite es un parámetro importante porque también determina el desempeño de los materiales catalíticos para la RRO. En la tabla 4.8 también se han incluido los valores promedio de la j_L de los NTC-N. Estos valores promedio fueron estimados a un potencial fijo de 0.5 V/ENH, donde se formó la meseta de la j_L . Los datos promedio muestran que la j_L de los NTC-N aumenta considerablemente con respecto al NTC prístino. Por otro lado, los NTC-N no superaron el valor ($5.15 \pm 0.95 \text{ mA cm}^{-2}$) del 20% Pt/C, sin embargo, algunas muestras de los NTC-N mostraron una j_L cercana a este valor. Por consiguiente, los nanotubos dopados presentaron propiedades electrocatalíticas relevantes porque no utilizan metales activos para llevar a cabo la RRO. Estos resultados demuestran que la incorporación de nitrógeno en la estructura del nanotubo incrementó la actividad catalítica de los materiales.

La densidad de corriente de los NTC-N a 800°C fluctúa entre los valores promedio de 0.85 ± 0.07 a $2.22 \pm 0.23 \text{ mA cm}^{-2}$. Mientras que la j_L de los NTC-N a 900 °C está en el rango de $1.69 \pm 0.18 \text{ mA cm}^{-2}$ y $4.48 \pm 0.54 \text{ mA cm}^{-2}$. La comparación de los NTC-N a 800 °C con los NTC-N a 900 °C muestra claramente que los NTC-N a 900 °C presentan una densidad de corriente límite más alta. Es evidente que durante la síntesis de NTC-N, la temperatura del horno desempeña un papel muy importante en la RRO. Los resultados MEB, MET, análisis elemental y análisis Raman ya habían revelado que la temperatura del horno afecta considerablemente las propiedades físicas y químicas de los nanotubos. Ahora,

las curvas de polarización de RRO revelan que la temperatura también cambia las propiedades electroquímicas de los NTC-N. Esto es debido a que a mayor temperatura la concentración del nitrógeno en los nanotubos aumenta y por lo tanto se generan mayores defectos en la estructura de los NTC que son causados por los diferentes tipos de enlaces de nitrógeno que se generan dentro de la estructura del nanotubo.

El efecto de la temperatura en la actividad catalítica de los NTC-N en condiciones ácidas (0.5 M H₂SO₄) se ha reportado poco en la literatura. Dorjgotov et al. (2013) evaluaron la actividad catalítica de los NTC-N, sus resultados revelan que la temperatura de síntesis (600-900 °C) afecta considerablemente la densidad de corriente límite. Los NTC-N a 900°C exhibieron mayor j_L y por lo tanto mejor actividad catalítica. Wang et al. (2014) prepararon NTC-N a 900 °C a partir de Hierro (II) ftalocianina que sirvió como precursor de carbono y nitrógeno. La j_L que obtuvieron fue de 4.2 mA cm⁻² a 0.2 V/ENH y con un potencial inicial alto (0.75 V/ENH). Otros estudios (diferente a 0.5 M H₂SO₄) muestran que a mayor temperatura de pirolisis aumenta la j_L . La mayoría reportan que la temperatura óptima se encuentra en el rango de 800-900 °C donde se ha obtenido mayor densidad de corriente, y por tanto mayor actividad catalítica (Choi et al. 2011, Nagaiah et al. 2010).

Por otra parte, también se observó que la velocidad de flujo presentó un ligero efecto en la densidad de corriente. Con una velocidad de flujo a 0.5 L min⁻¹ y manteniendo fijo lo demás factores, los valores oscilan entre 0.99±0.02 y 2.12±0.38 mA cm⁻². Por el contrario, con una velocidad de flujo a 1 L min⁻¹ los valores de j_L fluctúan entre 0.85±0.07 y 4.48±0.54 mA cm⁻². Los datos muestran que los NTC-N que fueron sintetizado bajo el flujo de 1 L min⁻¹ presentaron mayor j_L que con 0.5 L min⁻¹. Estos resultados muestran que la velocidad de flujo afectó ligeramente las propiedades electrocatalíticas de los NTC-N. El efecto de este factor en las propiedades de los NTC-N se había evidenciado previamente por las técnicas MEB, EDS, DRX y análisis Raman. Así que, el efecto en la j_L no podría

ser la excepción. Por otra parte, podría existir una interacción entre la velocidad de flujo y la temperatura del horno que (juntos) podrían afectar las propiedades catalíticas de los NTC-N. Por lo tanto, es preciso llevar a cabo un análisis estadístico para confirmar estos datos.

4.7.1 Análisis de varianza

Es evidente que el potencial inicial (para la RRO) de todas las muestras de los NTC-N no cambió con la variación de la temperatura en la síntesis ni con el cambio de la velocidad de flujo. Así que, un análisis estadístico sobre el potencial inicial no tendría relevancia. Por lo tanto, a continuación se realiza un análisis estadístico basado en los datos de densidad de corriente para conocer los factores que lo favorecen (a la j_L). El análisis de varianza se basa en los datos de la tabla 4.8. En el análisis estadístico se incluyen los cuatro factores con sus respectivos niveles planteados en la tabla 2.1 del capítulo 2. A cada factor se le ha asignado una letra alfabética para su fácil identificación, estos son: la concentración de la solución piridina-ferroceno (A), la velocidad de flujo (B), temperatura del vaporizador (C) y temperatura del horno (D). Para el análisis estadístico del diseño 2^4 se iniciará estimando los efectos de los factores y examinar sus signos y magnitudes. De este modo se obtiene información preliminar respecto de los factores y las interacciones que pueden ser importantes y en que direcciones deberán ajustarse estos factores para mejorar la respuesta (j_L). Los cálculos estadísticos para el análisis de varianza se describen en el anexo A.

En la tabla 4.9 se muestran los 15 efectos factoriales y las sumas de cuadrados estimados. La columna "contribución porcentual" mide la contribución porcentual de cada uno de los términos del modelo a la suma de cuadrados total. La contribución porcentual es con frecuencia una guía aproximada pero efectiva de la importancia relativa de cada término del modelo. De la tabla 4.9 se observa que los efectos principales B y D dominan este proceso, explicando más del 75.83% de la variabilidad total. Mientras que las interacciones AC, AD, BD y ABD explican menos del 21.78%. El efecto A (concentración) y el efecto C

(temperatura del vaporizador) presentan una contribución porcentual muy baja, lo que indica que influyen muy poco en el modelo del diseño. Sin embargo, el efecto A si influyen un poco cuando está presente en las interacciones AC, AD y ABD. Por lo tanto, de este análisis se observa que los efectos importantes son: B, D, AC, AD, BD y ABD.

Tabla 4.9 Estimación de los efectos de los factores y sumas de cuadrados del diseño factorial 2⁴.

Termino del modelo	Estimación del efecto	Suma de cuadrados	Contribución (%)
A	-0.14	0.08	0.54
B	1.03	4.28	29.18
C	0.14	0.08	0.55
D	1.31	6.84	46.65
AB	0.09	0.03	0.21
AC	-0.37	0.56	3.79
AD	-0.44	0.78	5.3
BC	0.09	0.04	0.24
BD	0.47	0.9	6.15
CD	-0.15	0.09	0.59
ABC	-0.07	0.02	0.13
ABD	-0.49	0.96	6.54
ACD	0.05	0.01	0.07
BCD	0.05	0.01	0.06
ABCD	0	0	0

Una alternativa para evaluar los efectos de los factores es la mitad de gráfica normal. Es una gráfica del valor absoluto de las estimaciones de los efectos contra sus probabilidades normales acumuladas. En la figura 4.24 se muestra la mitad de gráfica de probabilidad normal de estos efectos. La línea recta de la mitad de gráfica normal siempre pasa por el origen y deberá pasar también cerca del valor de los datos del percentil cincuenta (0.163). Todos los efectos que caen sobre la recta son insignificantes, mientras que los efectos grandes están apartados de ella. Los efectos importantes que surgen de este análisis son los efectos principales B y D; y las interacciones AC, AD, BD y ABD. Los efectos más

significativos están más alejados de la línea recta, D y B, después le siguen las interacciones. Estos resultados están acorde con los resultados de la tabla 4.9.

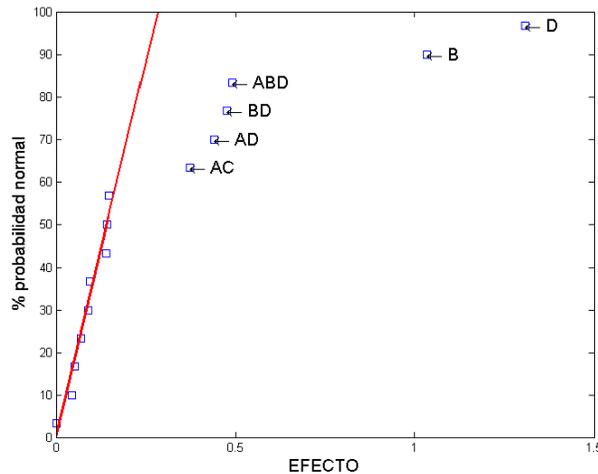


Figura 4.24 Mitad de gráfica normal de los efectos de los factores.

Ahora se empleará el análisis de varianza para probar formalmente la significancia de los efectos principales y las interacciones. Esta evaluación ayuda a refinar el modelo (de la tabla 4.9), que suele consistir en la eliminación de las variables no significativas del modelo completo. El análisis de varianza se presenta en la tabla 4.10. Se han considerado los cuatro efectos principales (A, B, C y D) y las interacciones significativas (AC, AD, BD y ABD). Cada efecto e interacción tiene 1 grado de libertad (gl). Por lo que se obtiene 7 grados de libertad del error (gle) y 15 grados de libertad del total. Como se aprecia en la tabla 4.10, los valores de la suma de cuadrados y los cuadrados medios son los mismos valores obtenidos de la tabla 4.9. El estadístico de prueba de la distribución F (F_0) de cada efecto e interacción se obtiene dividiendo el cuadrado medio correspondiente por el cuadrado medio del error. Para este análisis se utilizó un nivel de significancia $\alpha'=0.05$. Por lo que, el valor estadístico de la distribución F se determina por $F_{(1-\alpha', gl, gle)}$. Utilizando las tablas estadísticas, el valor estadístico de la distribución F es $F_{(1-0.05, 1, 7)}=5.59$.

Tabla 4.10 Análisis de varianza de la densidad de corriente límite de los NTC-N.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado	Fo	Significativo
Concentración (A)	0.08	1	0.08	2.91	NO
Velocidad de flujo (B)	4.28	1	4.28	156.83	SI
Temp. vaporizador (C)	0.08	1	0.08	2.93	NO
Temp. horno (D)	6.84	1	6.84	250.76	SI
AC	0.56	1	0.56	20.4	SI
AD	0.78	1	0.78	28.48	SI
BD	0.9	1	0.9	33.06	SI
ABD	0.96	1	0.96	35.13	SI
Error	0.19	7	0.03		
TOTAL	14.66	15			

Para el análisis de varianza se prueban dos hipótesis para los efectos de los tratamientos (τ). La primera es la hipótesis nula (H_0), que prueba la igualdad de los efectos de los tratamientos ($\tau_1 = \tau_2$). La segunda es la hipótesis alternativa (H_1) de que algunos de los efectos de los tratamientos son diferentes ($\tau_1 \neq \tau_2$). Por lo tanto, se prueba la hipótesis de F_0 contra $F_{(1-\alpha', gl, gle)}$ con cada una de las fuentes de variación. Si F_0 es mayor que el valor estadístico $F_{(1-\alpha', gl, gle)}$ entonces la hipótesis nula (H_0) se rechaza y se acepta la hipótesis alternativa (H_1) y se concluye que los efectos de los tratamientos difieren, es decir, la fuente de variación afecta de manera significativa la densidad de corriente límite. Por el contrario, si F_0 es menor que $F_{(1-\alpha', gl, gle)}$ entonces se acepta la hipótesis H_0 , se rechaza la hipótesis H_1 y se concluye que los efectos de los tratamientos no difieren, es decir, la fuente de variación no afecta de manera significativa la densidad de corriente límite. En la tabla 4.10 se ha denotado con un "SI" para indicar que la fuente de variación es significativa y con un "NO" para indicar que no es significativa en la densidad de corriente límite.

Las conclusiones que se obtienen de este análisis de varianza de la tabla 4.10 es que los efectos de la concentración de la solución (A) y la temperatura del vaporizador (C) no influyen significativamente en la densidad de corriente límite.

Mientras que los efectos de velocidad de flujo (B) y la temperatura del horno (D) si influyen significativamente en la densidad de corriente límite. La interacción de dos factores también es ligeramente significativa en AC, AD y BD. Incluso existe una ligera interacción de tres factores de ABD ($F_0=35.13$). Aunque la concentración (A) no influye individualmente, si afecta ligeramente cuando se combina con la temperatura del vaporizador (C) o con la temperatura del horno (D). La concentración también influye ligeramente cuando hay doble interacción entre la velocidad de flujo y la temperatura del horno.

Ahora deberá aplicarse la verificación de diagnóstico para que las conclusiones anteriores sean correctas. Por lo tanto, se validará con el análisis residual para verificar la adecuación del modelo y los supuestos de normalidad. Deberán aplicarse las verificaciones de diagnóstico usuales a los residuales del diseño 2^4 . El análisis realizado indica que los únicos efectos significativos son B, D, AC, AD, BD y ABD. Si esto es correcto, las densidades de corriente límite estimadas (\bar{y}) estarán dadas por la siguiente ecuación (4.1).

$$\begin{aligned} \bar{y} = & 2.08 + \left(\frac{1}{2}\right) \cdot x_2 + \left(\frac{1.31}{2}\right) \cdot x_4 - \left(\frac{0.37}{2}\right) \cdot x_1 \cdot x_3 \dots \\ & - \left(\frac{0.44}{2}\right) \cdot x_1 \cdot x_4 + \left(\frac{0.47}{2}\right) \cdot x_2 \cdot x_4 - \left(\frac{0.49}{2}\right) \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Donde 2.08 es la respuesta promedio de la densidad de corriente límite y las variables codificadas x_1 , x_2 , x_3 y x_4 son correspondientes a los cuatro factores (A, B, C y D) respectivamente, que asumen valores entre -1 y +1, según el matriz de diseño de la tabla 3.2 (analizado en el capítulo 3). Así, para estimar los valores de los residuales (e) se realiza una sustracción de la media estimada (\bar{y}) para cada valor observado de la densidad de corriente ($e = y - \bar{y}$). Los valores obtenidos para las 16 observaciones se expresan en la figura 4.25, en la que se muestra la gráfica de probabilidad normal de los residuales. Los puntos de esta gráfica se localizan razonablemente próximos a la línea recta, brindando apoyo a la

conclusión de que B, D, AC, AD, BD y ABD son los únicos efectos significativos y que se satisfacen los supuestos fundamentales del análisis de probabilidad de normalidad.

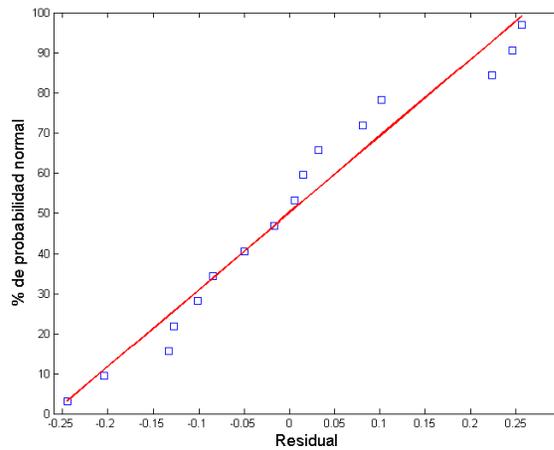


Figura 4.25 Gráfica de probabilidad normal de los residuales del diseño.

Por lo tanto, se ha encontrado evidencia estadística suficiente para concluir que los únicos efectos significativos son la velocidad de flujo (B) y la temperatura del horno (D) que influyen en la densidad de corriente límite. Asimismo, las interacciones AC, AD, BD también influyen ligeramente. Como todos los factores del experimento factorial son cuantitativos, puede usarse la superficie de respuesta para modelar la relación entre la densidad de corriente media (\bar{y}) y los factores del diseño. La exploración de las superficies de respuesta es un aspecto muy importante del diseño experimental. El modelo de regresión para predecir la densidad de corriente se obtiene a partir de la ecuación (4.1), misma que se utilizó para estimar los residuales. El análisis consiste en seleccionar los factores que interactúan y se fijan los efectos en bajo (-1) o alto (+1) que corresponden a las variables codificadas.

Así, a partir de la ecuación (4.1) se construyen las gráficas de superficie de respuesta tridimensional y sus contornos que se muestran en la figura 4.26. La superficie de respuesta de la figura 4.26a corresponde a la interacción entre la temperatura del horno y la velocidad de flujo, con nivel de concentración baja (18 gL^{-1}) y temperatura del vaporizador alto ($200 \text{ }^\circ\text{C}$). Es evidente que operar con los

niveles altos de ambos factores proporciona mayor rendimiento de densidad de corriente. Además, el modelo de regresión predice que al aumentar los valores de la velocidad de flujo y temperatura del horno por encima de sus valores altos podrían obtenerse mayores rendimientos.

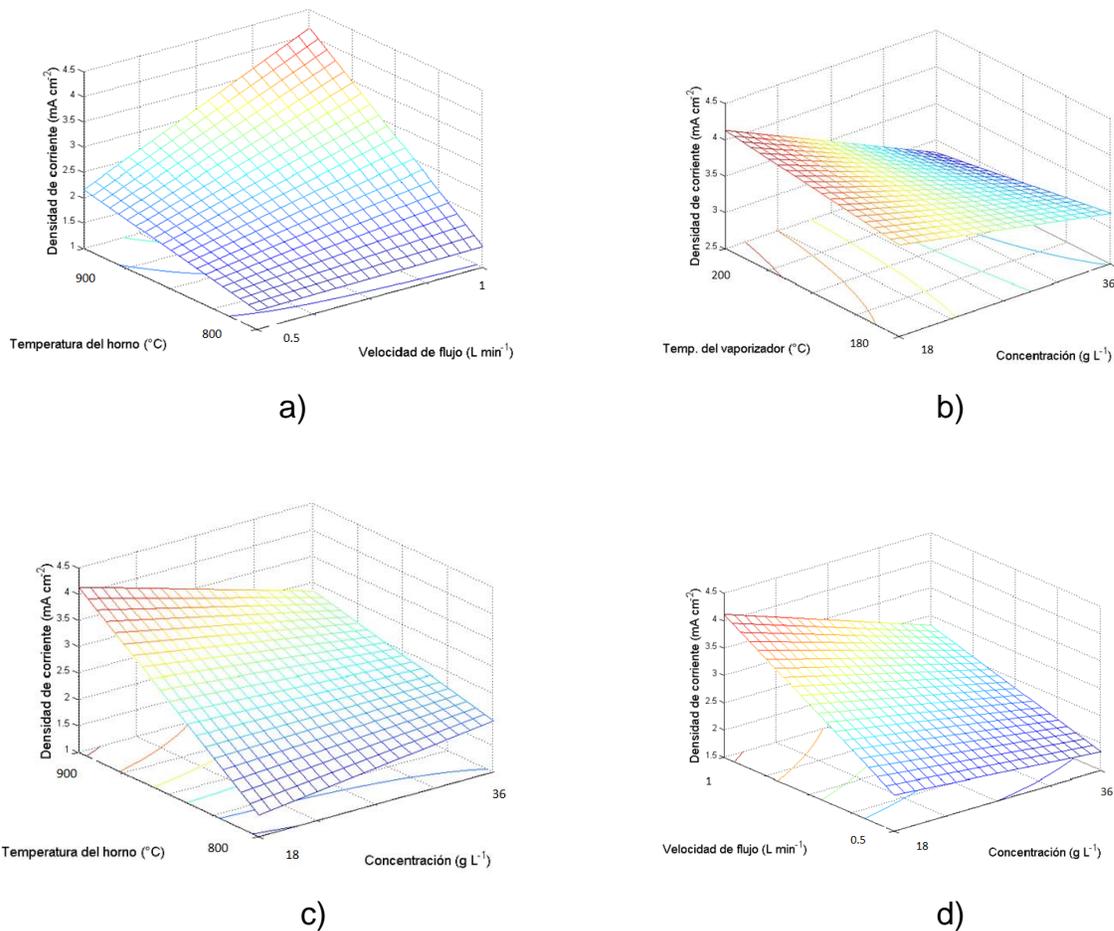


Figura 4.26 Superficies de respuesta de la densidad de corriente límite debido a la interacción de los factores.

Por otra parte, la figura 4.26b muestra la superficie de respuesta de la concentración y la temperatura del vaporizador, en la que los demás factores fueron fijados con valores altos. Se puede notar que la variación de la temperatura del vaporizador no influye en el rendimiento de densidad de corriente, mientras que la concentración de la solución con nivel bajo (18 g L⁻¹) contribuye favorablemente en la respuesta. Por otro lado, la figura 4.26c presenta

la interacción entre la temperatura del horno y la concentración, con los niveles altos de los demás factores. Es evidente que a mayor temperatura y con baja concentración se obtiene una respuesta favorable. Finalmente, la figura 4.26d exhibe la interacción entre la velocidad de flujo y la concentración, con los niveles altos de los demás factores. De nuevo se muestra que operar con velocidad de flujo alto y baja concentración favorecen al mayor rendimiento de densidad de corriente. Los contornos que se generan a partir de las gráficas son líneas curvas, lo cual indica que el modelo contiene términos de interacción.

El examen de estas superficies de respuesta indica que el rendimiento máximo de densidad de corriente se consigue con velocidad de flujo de 1 L min^{-1} (nivel alto) y con temperatura del horno a 900°C (nivel alto). Además, operar con un nivel de baja concentración de la solución piridina-ferroceno (18 g L^{-1}) favorece al mayor rendimiento sobre la respuesta. Esto resulta en menor consumo del catalizador (ferroceno) para el crecimiento de NTC-N. Los datos también muestran que es probable que una ligera disminución de concentración mejore el rendimiento. Por otro lado, la temperatura del vaporizador no afecta la salida de respuesta, por consiguiente, se puede fijar este factor a un nivel fijo, preferentemente a 200°C . Si se reduce este último factor, se obtiene un diseño factorial 2^3 más cómodo para trabajar con otras respuestas de interés.

4.7.2 Propiedades electrocatalíticas de los NTC-N

Los nanotubos de carbono poseen la propiedad peculiar de tener un área de superficie alta por unidad de volumen, que junto con su gran conductividad térmica y estabilidad, permite a estos materiales proporcionar una densidad muy alta de sitios catalíticos. La introducción de nitrógeno en la red estructural de carbono a través del dopaje provoca una nueva dimensión en la estructura electrónica. Los cambios en la estructura electrónica puede impartir un carácter metálico (o semiconductor) al NTC-N proporcionando estados donantes de electrones cerca de la banda de conducción y por tanto puede ser un material químicamente activo para la RRO (Chizari et al. 2014, Won et al. 2004). Así, el área de sitios activos en

los materiales es un parámetro importante en electrocatálisis debido que a mayor número de sitios catalíticos expuestos existe mayor actividad catalítica. Como se ha discutido antes, es evidente que los NTC-N a 900 °C mostraron elevada actividad catalítica que a 800 °C. Esto es debido a que los NTC-N a 900 °C proveen una mayor área de contacto con los sitios activos con la molécula de oxígeno durante el proceso RRO (Qiu et al. 2013).

La mayor actividad catalítica (j_L) observada en los NTC-N a 900 °C se atribuyó al mayor contenido de nitrógeno en los nanotubos y por tanto su defecto estructural aumentó (cuando se varió la temperatura del horno). Por otro lado, al analizar sólo los NTC-N a 900 °C (excluyendo los de 800 °C) se pudo observar que la j_L incrementó bajo la velocidad de flujo alto (1 L min⁻¹) y que la concentración de nitrógeno también fue mayor (5.48±0.55 % at.) que a 0.5 L min⁻¹ (4.82±0.38 % at.). Estos resultados confirman que mayor contenido de nitrógeno en los nanotubos aumentó la actividad catalítica de los materiales. Sin embargo, la velocidad de flujo alto (y a 900°C) no generó mayor defecto estructural en el NTC-N como se esperaba del análisis Raman (mayor contenido de nitrógeno mayor defecto estructural). Es evidente que la actividad catalítica de los NTC-N está influenciada por otros parámetros además del contenido de nitrógeno, por ejemplo los tipos de especies de nitrógeno.

Acorde las micrografías MET se observó que las paredes laterales de los nanotubos tienen bastantes defectos y perturbaciones (curvatura irregular) en el apilamiento de grafito, que es debido a propensión de nitrógeno incorporado para formar defectos pentagonales en las láminas de grafito. La introducción de pentágonos que contienen nitrógeno en los planos basales interrumpe la disposición hexagonal plana de átomos de carbono del grafito y esto resulta en que el valor de las distancias entre las capas oscile, siendo diferentes que las del grafito prístino. Se ha mostrado que el producto final de la RRO (H₂O frente H₂O₂) está influenciado por el borde del nanotubo donde el oxígeno reacciona. El oxígeno solo podría reducirse a peróxido cuando se hace reaccionar en el plano

basal del nanotubo pero podría reducirse a agua cuando reacciona en el borde del nanotubo (Shao et al. 2008, Wong et al. 2013). Así, se postula que las muestras de NTC-N que presentaron mayor actividad catalítica para la reducción de oxígeno a agua puede ser atribuida a la presencia de defectos en los bordes de los nanotubos.

Por lo anterior, la presencia de grafeno en las muestras también contribuyó al aumento de la actividad catalítica. El grafeno se destaca por la mayor exposición de sus bordes con el oxígeno. Sin embargo, existen otros parámetros que influyen en la actividad catalítica de los NTC-N. Durante la incorporación de nitrógeno en la estructura del nanotubo se forman diferentes especies de grupos carbono-nitrógeno que se generan durante la descomposición del precursor del carbono y nitrógeno en un proceso de alta temperatura. Se han identificado al menos cuatro especies a base de nitrógeno en el NTC-N y son: nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrólico, nitrógeno grafitico y moléculas de nitrógeno (Chizari et al. 2010, Wong et al. 2013). Por lo tanto, se propone que en un trabajo futuro que se lleve a cabo la caracterización de los materiales mediante técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para identificar los tipos de especies de nitrógeno que se forman en la estructura de los NTC-N.

4.7.3 Cinética electroquímica

La cinética de la RRO sobre la superficie de los distintos catalizadores sintetizados fue determinada mediante el electrodo de disco rotatorio a diferentes velocidades de barrido en medio ácido. La figura 4.27a muestra el comportamiento hidrodinámico de la muestra 180NNAY9L en atmosfera saturada de oxígeno en 0.5 M H₂SO₄ a 22 °C. Se eligió la muestra 180NNAY9L porque es una de las muestras que mejor se asemeja a la curva de polarización del 20% Pt/C. Es posible identificar las tres zonas características de la cinética de la RRO: control por transferencia de carga (1-0.85 V), control mixto (0.85-0.4 V) y control difusional de densidad de corriente límite (0.4-0 V). En esta última zona la densidad de corriente se incrementa en función de la velocidad de rotación. La figura 4.27b

también muestra las curvas de polarización del 20% Pt/C para comparar con la muestra bajo estudio.

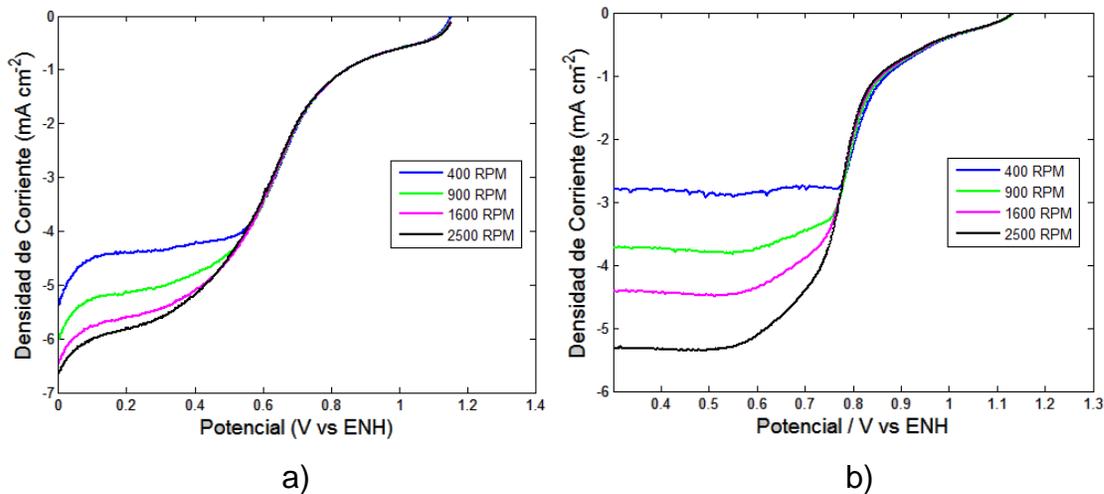


Figura 4.27 Curvas de polarización de la muestra a) 180NNAY9L y del b) 20% Pt/C a diferentes velocidades de rotación

En la figura 4.27 (a y b), en la zona de transferencia de carga se observó que la respuesta de la densidad corriente no cambia con el aumento de la velocidad de rotación. Esto sugiere que la corriente en este rango de potencial es dominada por la transferencia cinética del electrón. En la zona de control mixto está controlada por la transferencia de carga y el transporte de masa. En la zona de control difusional está controlada por la velocidad a la que llega el oxígeno a la superficie del electrodo. En esta zona se define la densidad de corriente límite y se produce por un cambio de concentración entre la superficie del electrodo que está sin oxígeno adsorbido y el flujo hidrodinámico de oxígeno generado por la rotación del electrodo. Por consiguiente, la reacción de reducción de oxígeno depende fuertemente de las condiciones hidrodinámicas debido a la baja solubilidad del oxígeno en la solución y por la cinética lenta que presenta. Por lo tanto, la densidad de corriente (límite) depende de la velocidad de rotación del electrodo (López et al. 2014).

Por otro lado, la densidad de corriente límite de difusión del NTC-N no manifestó una meseta plana bien definida comparada con el 20% Pt/C. En electrodos porosos, la profundidad de penetración del oxígeno dentro de la estructura del electrodo cambia con el potencial. Cuando el catalizador es Pt/C, la reducción de oxígeno es lo suficientemente rápido, la reacción ocurre en la parte externa del electrodo poroso y se observa una meseta plana (densidad de corriente límite). Esta meseta horizontal bien definida, indica una velocidad alta de transferencia de electrones, una buena distribución de sitios activos y buena difusión del oxígeno entre los poros del catalizador (20% Pt/C). En los NTC-N las densidades de corriente no alcanzan mesetas completamente horizontales, esto revela que la distribución de los sitios activos no es homogénea y la difusión del oxígeno en el electrodo no se logra adecuadamente (López et al. 2014).

4.7.4 Análisis Koutecky-Levich

Con el fin de determinar el número de electrones que participan en la RRO se supuso que es de primer orden. Bajo esta condición, la densidad de corriente límite o total está relacionada a la velocidad de rotación, la cual es una relación conocida como Koutecky-Levich. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en 0.5 M H₂SO₄, este electrolito tiene un coeficiente de difusión del oxígeno $D_o = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, una concentración de oxígeno en la solución de $C_o = 1.13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ y una viscosidad cinemática de $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Alexeyeva et al. 2010). Escogiendo diferentes potenciales se calcularon las corrientes límites correspondientes a las diferentes velocidades de rotación del electrodo a partir de la ecuación de Kouteck-Levich.

En la figura 4.28 se muestra la gráfica de Koutecky-Levich, la cual se obtuvo de datos de las curvas de polarización a diferentes velocidades (figura 4.27a). Con lo que se obtiene una relación lineal entre el $\omega^{-1/2}$ y j^{-1} , es decir que se muestra una buena linealidad y paralelismo a diferentes potenciales, lo que indica que el proceso RRO sobre el catalizador NTC-N sigue una cinética de primer orden en el rango de potencial analizado (Zhu et al. 2011). Por otro lado, la pendiente de la

recta (líneas de color negro) del NTC-N está un poco desviada a la recta teórica (línea de color azul) de 4 electrones (e^-), esto podría ser el resultado de la desviación en el número de electrones transferidos o ligera desviación de la cinética de primer orden (Higgins et al. 2011). Lo que podría indicar que la RRO de la muestra tal vez no proceda preferentemente por un proceso de 4 e^- , sin embargo, tampoco procede por el camino de 2 e^- porque las rectas del NTC-N todavía están más desviadas de la pendiente (teórica) de 2 e^- (Qiu et al. 2013).

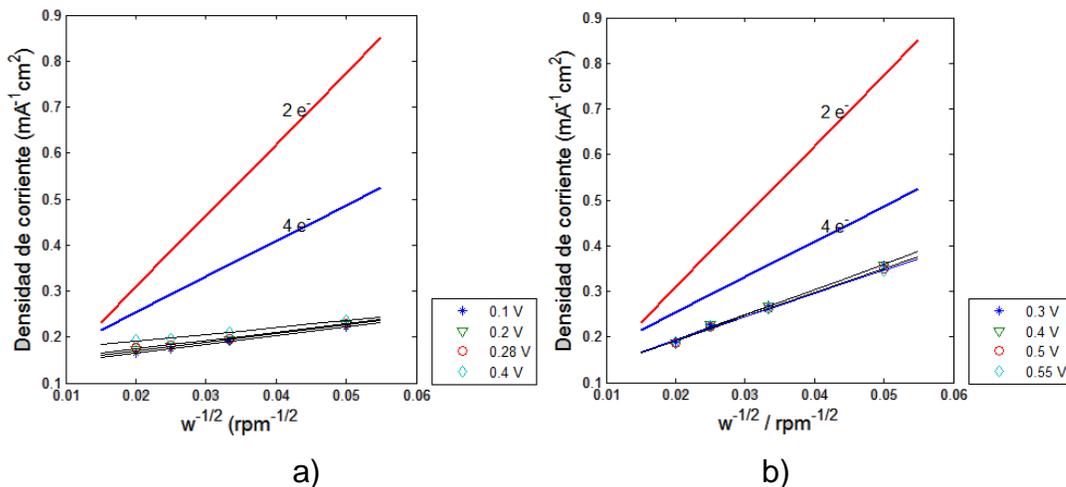


Figura 4.28 Gráficas de Koutecky-Levich del a) NTC-N y b) 20% Pt/C.

Por otro lado, la figura 4.28b muestra la gráfica de Koutecky-Levich de 20% Pt/C. Las líneas rectas resultantes son casi paralelas a la línea teórica de 4 e^- . Por lo tanto, la RRO del 20% Pt/C se lleva a cabo por el proceso de 4 e^- y no por el camino de 2 e^- . Como se ha discutido anteriormente, la ruta deseable para una exitosa RRO sería reducir las moléculas de oxígeno directamente a agua mediante el camino de 4 e^- . Por otro lado, La ruta por vía de 2 e^- conduce a la reacción incompleta del oxígeno y como resultado se produce peróxido de hidrógeno, como consecuencia disminuye la eficiencia de conversión de energía en el proceso de RRO (Zhang 2008, Alonso 2003). Por otra parte, la pendiente del NTC-N es ligeramente inferior a la recta teórica de 4 e^- , esto podría indicar que la RRO en el NTC-N se podrían producir otros reactantes intermediarios. Por lo tanto, se propone en un trabajo futuro llevar a cabo otros tipos de estudios

electroquímicos para dilucidar los mecanismos de la RRO, por ejemplo la técnica del electrodo de disco-anillo rotatorio que proporciona información sobre los mecanismos y productos intermedios en reacciones electroquímicas (Skoog et al. 2001).

Todavía hay un debate sobre la forma de explicar las relevantes propiedades electrocatalíticas de los NTC-N para la reducción de oxígeno (Choi et al. 2011). Esto es debido a que el verdadero mecanismo para RRO en los NTC-N en medio ácido todavía no se entiende claramente. Se ha discutido que las propiedades electrónicas de los NTC dopados con nitrógeno se alteran después del proceso de dopaje. La fuerte afinidad de los átomos de nitrógeno en los anillos aromáticos a base de carbono polariza el enlace N-C, el cual debilita eficazmente el vínculo de enlace O-O durante la adsorción permitiendo así otros procesos de reducción de oxígeno. Algunos investigadores proponen que los NTC-N poseen sitios activos inherentes a la RRO, con varios de enlaces N-C-N y diversas geometrías que son potenciales activos. Otros sugieren que la mayor basicidad del carbono es una consecuencia de la fuerte deslocalización del electrón π en las capas de grafito, que puede ser reforzada por el dopaje con nitrógeno debido a la naturaleza rica en electrones de los sitios de nitrógeno (Wong et al. 2013).

Por otra parte, otros estudios sugieren que además de nitrógeno incorporado en la estructura de carbono, el oxígeno también se incorpora en la matriz de carbono, lo cual causa cierto impacto sobre las propiedades catalíticas de los materiales compuestos. Según cálculos cuánticos (Pacula et al. 2012), la sustitución de carbono por el oxígeno, especialmente por la introducción de átomos de oxígeno en la forma C=O en la estructura del carbono reduce la capacidad del carbono tipo grafitico para donar electrones a los reactantes (oxígeno). Por otro lado, los átomos de oxígeno situados en la matriz de carbono están implicados en la RRO como mediadores, por lo tanto, juegan un papel esencial en el proceso del electrodo estudiado. La reducción de dos electrones de O_2 a HO_2^- están mediados

por grupos que contienen oxígeno (los denominados grupos tipo quinona) en la superficie de carbono (Wang et al. 2014).

Por lo anterior, son muchas variables que influyen en la actividad catalítica de los NTC-N. Es evidente que se necesitan investigaciones más detalladas para una mayor comprensión de la actividad electrocatalítica de los nanotubos dopados con nitrógeno. No obstante, las muestras que presentaron una actividad electrocatalítica relevante para la RRO podrían ser mejoradas optimizando las condiciones de síntesis.

CONCLUSIONES

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno fueron exitosamente sintetizados mediante la técnica de DQVM. Los estudios revelaron que los NTC-N a 900 °C presentaron mayores ventajas sobre los nanotubos de carbono a 800 °C. El estudio MEB determinó que se obtuvieron mayor cantidad de NTC-N a 900 °C y con una concentración de nitrógeno de 5.15 ± 0.47 % at. Además, a esta temperatura, el análisis realizado por MET indicó que los NTC-N presentaron mayor diámetro externo en un rango de 71.96 ± 8.74 nm y 96.36 ± 11.81 nm. Asimismo, el análisis Raman mostró que los NTC-N a 900 °C presentaron mayor defecto estructural debido a la mayor concentración de nitrógeno.

Por otra parte, la velocidad de flujo también cambió ligeramente las propiedades físicas y químicas de los nanotubos de carbono. Los NTC-N presentaron mayor longitud a 1 L min^{-1} que a 0.5 L min^{-1} . Además, con la velocidad de flujo alto los NTC-N presentaron mayor concentración de nitrógeno (5.48 ± 0.55 % at.) cuando se mantuvo constante la temperatura del horno a 900 °C. Por lo anterior, se concluye que las propiedades de los NTC-N fueron modificadas con la variación de los parámetros de la temperatura del horno y la velocidad de flujo.

Los NTC-N se evaluaron electroquímicamente y la mayoría de los materiales mostraron una actividad electrocatalítica relevante con respecto al potencial inicial de reducción de oxígeno. El potencial inicial de los NTC-N fue de 1.15 V/ENH, cuyo valor fue ligeramente superior al 20% Pt/C (1.1 V/ENH). Por otra parte, el análisis de varianza del desempeño electrocatalítico de los NTC-N bajo diferentes condiciones de síntesis demostró que la temperatura del horno y la velocidad de flujo influyeron considerablemente en la densidad de corriente límite.

La actividad catalítica característica de los NTC-N sintetizados a 900 °C fue debido a mayor área superficial expuesta, así como al mayor contenido de nitrógeno en los NTC-N, que condujo a mayor desorden en su estructura. Esto demostró que el contenido de nitrógeno desempeña un papel muy importante en la actividad RRO.

Asimismo, la relación de las intensidades de las bandas del espectro Raman también confirmó que los NTC-N a 900 °C tienen mayor defecto estructural, debido al mayor contenido de nitrógeno como dopante. Aunque los NTC-N desempeñaron una actividad catalítica relevante con respecto al potencial inicial y densidad de corriente límite, aún pueden ser mejoradas.

Los NTC-N presenta relevantes propiedades electrocatalíticas porque no utilizan metales activos para llevar a cabo las reacciones electroquímicas. Además, los NTC-N presentan la ventaja de que son sintetizados a partir de materiales disponibles y de bajo costo. En el caso del platino no presenta estas ventajas, sino todo lo contrario, se está agotando su disponibilidad y por tanto su precio es elevado. Por lo anterior, los nanotubos de carbono dopados que se estudiaron en este trabajo podrían ser los electrocatalizadores sustitutos del platino en el futuro.

Por otra parte, los resultados de las técnicas de caracterización confirmaron que las nuevas propiedades físicas, químicas y electroquímicas de los NTC-N influyeron en el desempeño electrocatalítico para la reducción de oxígeno. Sin embargo, se necesitan más estudios para entender los mecanismos de las reacciones fundamentales. Por consiguiente, es importante optimizar las condiciones de síntesis de temperatura del horno y la velocidad de flujo para mejorarla actividad electrocatalítica de los NTC-N y proponerlos como candidatos idóneos para la RRO en el cátodo de la celda de combustible.

En los materiales catalíticos es conveniente que el potencial inicial se lleve a cabo a bajos sobrepotenciales para disminuir la energía de activación del proceso de RRO. Los NTC-N lograron alcanzar ese objetivo. Este notable resultado presenta perspectivas relevantes para el cátodo de la celda de combustible PEM. Preliminarmente se conoce que la técnica DQVM es el método adecuado, donde la piridina se desempeña apropiadamente para la síntesis de NTC-N. El siguiente paso es mejorar la cinética de la RRO mediante las condiciones adecuadas de síntesis, por ejemplo se podría explorar a 950 °C en la temperatura del horno y

aumentar la velocidad de flujo mayor a 1 L min^{-1} , con lo que se podrían obtener resultados favorables para la cinética de RRO.

El grafeno es otra cuestión que se destacó en este trabajo. Este material presenta la ventaja de poseer mayor número de sitios catalíticos que los nanotubos de carbono. Conocer los factores que influyen en la producción de este material se podría dilucidar el mecanismo de formación de las capas de grafeno. En consecuencia, se podría sintetizar grafeno dopado con nitrógeno en lugar de NTC-N. Con el uso de este nuevo material electrocatalítico en el cátodo las perspectivas aumentan para la RRO.

Los materiales nanoestructurados que se presentaron en este trabajo precisan más caracterizaciones físicas, químicas y electroquímicas. En trabajos futuros se propone que los materiales sean investigados por la técnica de fisisorción con el fin de determinar el área superficial de los NTC-N. Además, es imprescindible que se efectúe un análisis por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para identificar los diferentes tipos de especies de nitrógeno que se forman en la estructura de los NTC-N. Finalmente es fundamental que se realice un estudio mediante la técnica del electrodo de disco-anillo rotatorio para obtener información acerca de los mecanismos y productos intermedios en las reacciones electroquímicas.

REFERENCIAS

- [1] Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T., Serratosa J.M. (1993). Introducción a la ciencia de los materiales. España: Editado por CSIC.
- [2] Alexeyeva N., E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, K. Tammeveski (2010). Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 648, 169–175.
- [3] Alonso Nuñez G., A.M.Valenzuela Muñiz, F. Paraguay Delgado, Y. Verde (2006). New organometallic precursor catalysts applied to MWCNT synthesis by spray-pyrolysis. *Optical materials* 29, 134-139.
- [4] Alonso-Vante Nicolas (2003). Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones (Volumen Ia). Buenos Aires: E-libro.net.
- [5] Al-Youbi Abdulrahman O., J.L. Gómez de la Fuente, F.J. Pérez-Alonso, Abdullah Y. Obaid, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, M. Abdel Salam, S. Rojas (2014). Effects of multiwalled carbon nanotube morphology on the synthesis and electrocatalytic performance of Pt supported by multiwalled carbon nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental* 150 (151), 21 - 29.
- [6] Arvía Alejandro J., Giordano María Cristina (1983). Introducción a la electrocatálisis (monografía no. 27). USA: Editado por La secretaria General de la Organización de los Estados Americanos Washington, D.C.
- [7] Askeland R. Donald, Pradeep Phulé P. Fulay, Wendelin J. Wright (2011). The science and engineering of materials (6th). U.S.A.: By Cengage Learning.
- [8] Bao Jianfeng, Naoki Kishi, Ishwor Khatri, Tetsuo Soga (2013). Nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized on metal substrates from a single precursor. *Materials Letters* 113, 114-117.
- [9] Barbir Frano (2005). PEM fuel cells: theory and practice. Academic press sustainable world. U.S.A: Series editor Richard C. Dorf.
- [10] Bard Allen J., Faulkner Larry R. (2001). *Electrochemical Methods, fundamentals and applications*. Second edition. U.S.A.: by John Wiley & Sons.
- [11] Barreiro A., C. Kramberger, M.H. Rummeli, A. Gruneis, D. Grimm, S. Hampel, T. Gemming, B. Buchner, A. Bachtold, T. Pichler (2007). Control of the single-wall carbon nanotube mean diameter in sulphur promoted aerosol-assisted chemical vapour deposition. *Carbon* 45, 55-61.
- [12] Barros Eduardo B., Ado Joriob, Georgii G. Samsonidze , Rodrigo B. Capaz, Antonio G. Souza Filho, Josue Mendes Filho, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus (2006). *Physics Reports* 431, 261-302.
- [13] Basu S, P. Bhattacharyya (2012). Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B* 173, 1-21.
- [14] Bayrakceken Ayse, Alevtina Smirnova, Usanee Kitkamthorn, Mark Aindow, Lemi Turker, Inci Eroglu, and Can Erkey (2009). Vulcan-Supported Pt Electrocatalysts for PEMFCs Prepared using Supercritical Carbon Dioxide Deposition. *Chemical Engineering Communication* 196, 194–203.

- [15] Bhushan Bharat (2004). Handbook of Nanotechnology. Germany: Springer.
- [16] Bockris John O.M., Amulaya Reddy K.N., Maria Gamboa-Aldeco (2002). Modern Electrochemistry, fundamentals of electrochemistry (Second edition volume 2A). U.S.A.: By Kluwer Academic Publishers.
- [17] Bockris John O.M., Amulaya Reddy K.N. (1980). Electroquímica moderna (Volumen 1 y 2). España: Editorial Reverté (original en inglés Modern Electrochemistry by Plenum Publishing Corporation, New York).
- [18] Brett Christopher M.A., Brett Olivera A.M. (1994). Electrochemistry, principles, methods and applications. Great Britain: By Oxford University Press.
- [19] Brownson Dale A.C., Banks Craig E. (2014). Handbook of graphene electrochemistry. U.S.A.: By Springer-Verlag London.
- [20] Bruker (2010). D8 advanced series. Germany: By Bruker AXS, Karlsruhe.
- [21] Brundle Richard C., Evans Charles A., Wilson Shaun Jr (1992). Encyclopedia of materials characterization. U.S.A.: By Butterworth-Heinemann.
- [22] Chaisitsak S., J. Nukeaw, A. Tuantranont (2007). Parametric study of atmospheric-pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene-ethanol mist CVD. *Diamond & Related Materials* 16, 1958-1966.
- [23] Chaisitsaka Sutichai, Akira Yamadaa, Makoto Konagai (2004). Hot filament enhanced CVD synthesis of carbon nanotubes by using a carbon filament. *Diamond and Related Materials* 13, 438-444.
- [24] Chen Chunlin, Zhang Jian, Wang Rui, Su Dangsheng, Peng Feng (2010). Preparation and quantitative characterization of nitrogen-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis* 31, 948-954.
- [25] Chen Zhu, Drew Higgins, Haisheng Tao, Ryan S. Hsu, and Zhongwei Chen (2009). Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications. *Journal of Physical Chemistry C* 113, 21008-21013.
- [26] Chizari Kambiz, Izabela Janowska, Matthieu Houllé, Ileana Florea, Ovidiu Ersen, Thierry Romero, Pierre Bernhardt, Marc Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu (2010). Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase Reaction. *Applied Catalysis A* 380, 72-80.
- [27] Chizari Kambiz, Alexander Vena, Lars Laurentius, Uttandaraman Sundararaj (2014). The effects of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon* 68, 369-379.
- [28] Choi Chang Hyuck, Seung Yong Lee, Sung Hyeon Park, Seong Ihl Woo (2011). Highly active N-doped-CNTs grafted on Fe/C prepared by pyrolysis of dicyandiamide on Fe₂O₃/C for electrochemical oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 103, 362-368.
- [29] Cooper R. Kevin, Ramani Vijay, Fenton M. James, Kunz Russell H (2011). Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cell (edition 1.10) U.S.: by Scribner Associates.
- [30] Czerw R, Terrones M, Charlier JC, Blase X, Foley B, Kamalakaran R, et al. (2001). Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes. *Nano Letters* 1 (9), 457-60.

- [31] Department of Energy (DOE 2004). Fuel cell handbook (seventh edition). U.S.: By EG&G Technical Services Science applications International Corporation (SAIC), National Energy Technology Laboratory (NETL).
- [32] Dorjgotov Altansukh, Jinhee Ok, YuKwon Jeon, Seong-Ho Yoon, Yong Gun Shul (2013). Activity and active sites of nitrogen-doped carbon nanotubes or oxygen reduction reaction. *Journal Appl Electrochem* 43, 387-397.
- [33] Dresselhaus M.S., G. Dresselhaus. Ph. Avouris (2001). Carbon Nanotubes. Synthesis, structure, properties and applications. Springer Science & Business Media.
- [34] Earnest Charles M., editor (1988). Compositional analysis by thermogravimetry. U.S.A.: By American society for testing and materials.
- [35] EG & G Technical Services (2004). Fuel cell handbook (Seventh edition). U.S.: by Under Contract No. DE-AM26-99FT40575, Department of Energy.
- [36] Eryang Xu, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Zhen Li, Xuchun Gui, Yi Jia, Hongwei Zhu, Dehai Wu (2010). Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen Concentration. *Carbon* 48, 3097 –3102.
- [37] Escobar B., R. Barbosa, M. Miki Yoshida, Y. Verde Gomez (2013). Carbon nanotubes as support of well dispersed platinum nanoparticles via colloidal synthesis. *Journal of Power Sources* 243, 88-94.
- [38] Escobar Morales Beatriz (2007). Estudio del efecto del método de desarrollo de la meca en el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM. Tesis de doctorado en energía, UNAM, México.
- [39] Fotopoulos N. and Xanthakis J. P. (2010). A molecular level model for the nucleation of a single-wall carbon nanotube cap over a transition metal catalytic particle. *Diamond Related Materials* 19, 557-561.
- [40] Fu Tingjun, Renjie Liu, Jing Lv, Zhenhua Li (2014). Influence of acid treatment on N-doped multi-walled carbon nanotube supports for Fischer-Tropsch performance on cobalt catalyst. *Fuel Processing Technology* 122, 49-57.
- [41] Galina N. Ilinich, Boris L. Moroz, Nina A. Rudina, Igor P. Prosvirin, Valerii I. Bukhtiyarov (2012). Growth of nitrogen-doped carbon nanotubes and fibers over a gold-on-alumina catalyst. *Carbon* 50, 1186-1196.
- [42] García Contreras M.A. (2007). Electrocatalizadores a base de platino, cobalto y níquel preparados por aleado mecánico y cvd para la reacción de reducción de oxígeno. Tesis doctoral del Instituto Politécnico Nacional, México.
- [43] Geng Dongsheng, Yuhai Hu, Yongliang Li, Ruying Li, Xueliang Sun (2012). One-pot solvothermal synthesis of doped graphene with the designed nitrogen type used as a Pt support for fuel cells. *Electrochemistry Communications* 22, 65–68.
- [44] Goldstein Joseph, Newbury Dale, Joy David, Lyman Charles, Echlin Patrick, Lifshin Eric, Sawyer Linda and Michael Joseph (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Third edition). U.S.A.: Springer Science.
- [45] Guinebrière René (2007). *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* (First published in France by Hermès Science/Lavoisier entitled, 2002, 2006). U.S.A.: By ISTE Ltd.

- [46] Haijing Liu¹, Jin Li ¹, Xinhua Xu, Feng Wang, Jingjun Liu, Zhilin Li, Jing Ji (2013). Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta* 93, 25-31.
- [47] Higgins Drew C., Jason Wu, Wenmu Li, Zhongwei Chen (2012). Cyanamide derived thin film on carbon nanotubes as metal free oxygen reduction reaction electrocatalyst. *Electrochimica Acta* 59, 8-13.
- [48] Higgins Drew, Zhu Chen, Zhongwei Chen (2011). Nitrogen doped carbon nanotubes synthesized from aliphatic diamines for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* 56, 1570-1575.
- [49] Hirschenhofer J. H., Stauffer D.B., Engleman R.R. and Klett M.G. (1998). *Fuel Cell Handbook* (fourth Edition) U.S.: By Parsons Corporation.
- [50] Hofmann Siegfried (2013). Auger-and X-Ray photoelectron spectroscopy in materials science. U.S.A.: By Springer-Berlag Berlin Heildelberg.
- [51] Hong Seok Kang, Sukmin Jeong (2004). Nitrogen doping and chirality of carbon nanotubes. *Physical review B* 70, 233-411.
- [52] Hsun Lin Chao, Shu Hsing Leea, Chih Ming Hsub, Cheng Tzu Kuo (2004). Comparisons on properties and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by high-pressure and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond & Related Materials* 13, 2147-2151.
- [53] Huang Jia-Qi, Meng-Qiang Zhao, Qiang Zhang, Jing-Qi Nie, Li-De Yao, Dang Sheng Sub, Fei Wei (2012). Efficient synthesis of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes in a fluidized-bed reactor. *Catalysis Today* 186, 83-92.
- [54] Huerta González G.R., Chávez López Ernesto, Velázquez Morales B. (2009). *Hidrógeno introducción a la energía limpia*. México: Editorial Universidad Autónoma de la ciudad de México (UACM).
- [55] Hussein M. Z., S. A. Zakarya, S. H. Sarijo, and Z. Zainal (2012). Parameter Optimisation of Carbon Nanotubes Synthesis via Hexane Decomposition over Minerals Generated from Anadara granosa Shells as the Catalyst Support. *Journal of Nanomaterials* 9, article ID 525616.
- [56] International Energy Agency (IEA), (2005). *Prospects for hydrogen and fuel cells*. France: OECD/IEA.
- [57] Jung Minjae, Kwang Yong Eun, Young-Joon Baik, Kwang-Ryeol Leea, Jin-Koog Shin, Sung-Tae Kim (2001). Effect of NH₃ environmental gas on the growth of aligned carbon nanotube in catalytically pyrolyzing C₂ H₂. *Thin Solid Films* 398 (399), 150–155.
- [58] Kaushik Ghosh, Mukul Kumar, Takahiro Maruyama, Yoshinori Ando (2010). Tailoring the field emission property of nitrogen-doped carbon nanotubes by controlling the graphitic/pyridinic substitution. *Carbon* 48, 191-200.
- [59] Kenneth B. K. Teo, Charanjeet Singh, Manish Chhowalla, William I. Milne (2003). *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* (Volume X). Edited by H. S. Nalwa.
- [60] Khatri Ishwor, Naoki Kishi, Jianhui Zhang, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo, Sudip Adhikari, Hare Ram Aryal, Masayoshi Umeno (2010). Synthesis and

characterization of carbon nanotubes via ultrasonic spray pyrolysis method on zeolite. *Thin Solid Films* 518, 6756-6760.

- [61] Koryta Jiri, Dovorak Jiri, Kavan Ladislav (1993). Principles of electrochemistry (Second edition). Great Britain: Edited by John Wiley & Sons.
- [62] Kuehl Robert O. (2001). Diseño de experimentos, principios estadísticos de diseño y análisis de investigación (segunda edición). México: Thomson learning.
- [63] Kumar Challa S.S.R., editor (2012). Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. U.S.A.: By Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [64] Lee Ki Rak, Kye Ung Lee, Jong Wook Lee, Byung Tae Ahn, Seong Ihl Woo (2010). Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. *Electrochemistry Communications* 12, 1052-1055.
- [65] Li Xun, Guoxing Zhu, Zheng Xu (2012). Nitrogen-doped carbon nanotube arrays grown on graphene substrate. *Thin Solid Films* 520, 1959-1964.
- [66] Lipkowski Jacek, Ross Philip N. (1998). Electrocatalysis, *Frontiers in electrochemistry*. U.S.A.: Edited by Wiley-VCH.
- [67] Liu Hao, Yong Zhang, Ruying Li (2012). Thermal and chemical durability of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Journal Nanoparticle Research* 14, 1016.
- [68] Liu J, Webster S, Carroll DL (2005). Temperature and flow rate of NH₃ effects on nitrogen content and doping environments of carbon nanotubes grown by injection CVD method. *Journal Physical Chemical B*, 109 (33), 15769-74.
- [69] Liu Jian, Yong Zhang, Mihnea Ioan Ionescu, Ruying Li, Xueliang Sun (2011). Nitrogen-doped carbon nanotubes with tunable structure and high yield produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Surface Science* 257, 7837-7844.
- [70] López Chávez E., Guzmán Pantoja J., Peña Castañeda Y. A., Castillo Alvarado F. L. (2014). Nuevos materiales para el desarrollo de celdas de combustible en México. México: Editorial Kapelmex.
- [71] Lymberopoulos N (2005). Hydrogen production from renewables. UE, Project Technical Assistant Framework Contract (EESD Contract N: NNE5-PTA-2002-003/1).
- [72] Maldonado Stephen, Stephen Morin, Keith J. Stevenson (2006). Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon* 44, 1429-1437.
- [73] Maubane M. S., Messai A. Mamo, Edward N. Nxumalo, Willem A.L. Otterlo, Neil J. Coville (2012). Tubular shaped composites made from polythiophene covalently linked to Prato functionalized N-doped carbon nanotubes. *Synthetic Metals* 162, 2307- 2315.
- [74] Mhlanga Sabelo D., Edward N. Nxumalo, Neil J. Coville, Vallabhapurapu V. Srinivasu (2011). Nitrogen doping of CVD multiwalled carbon nanotubes: Observation of a large g-factor shift. *Materials Chemistry and Physics* 130, 1182– 1186.
- [75] Mossoba Magdi M. (1999). Spectral methods in food analysis: instrumentation and applications. U.S.A.: By Marcel Dekker.
- [76] Motgomery Douglas C (2004). Diseño y análisis de experimentos (2° edición). México: Limusa Wiley.

- [77] Montgomery Douglas C. & Runger George C. (2003). Applied statistics and probability for engineers (Third Edition). U.S.A.:John Wiley & Sons.
- [78] Mousavi Hamze, Moradian Rostam (2011). Nitrogen and boron doping effects on the electrical conductivity of graphene and nanotube. *Solid State Sciences* 13, 1459-1464.
- [79] Nagaiah Tharamani C., Shankhamala Kundu, Michael Bron, Martin Muhler, Wolfgang Schuhmann (2010). Nitrogen-doped carbon nanotubes as a cathode catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochemistry Communications* 12, 338-341.
- [80] Nxumalo Edward N., Phatu J. Letsoalo, Leskey M. Cele, Neil J. Coville (2010). The influence of nitrogen sources on nitrogen doped multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Organometallic Chemistry* 695, 2596-2602.
- [81] Nxumalo Edward N., Phumlani F. Msomi, Sabelo D. Mhlanga, Bhekile B. Mamba (2013). Production of N-doped carbon nanotubes using α - and β -cyclodextrins: The effect of solubility. *Materials Letters* 100, 66-69.
- [82] Nxumalo Edward N., Vincent O. Nyamori, Neil J. Coville (2008). CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures. *Journal of Organometallic Chemistry* 693, 2942-2948.
- [83] Pacula Aleksandra, Katsuyoshi Ikeda, Takuya Masuda, Kohei Uosaki (2012). Examination of the electroactive composites containing cobalt nanoclusters and nitrogen-doped nanostructured carbon as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* 220, 20-30.
- [84] Palser Adam H. R. (1999). Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes. *Physics Chemical* 1, 4459-4464.
- [85] Paulus U.A., T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm (2001). Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495, 134-145.
- [86] Pecharsky Vitalij K. Zavalij Y. Peter (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (Second edition). U.S.A.: Springer Science.
- [87] Poggi-Varaldo Héctor M., Alfonso Martínez Reyes, José A. Pineda-Cruz, Sergio Caffarel- Méndez (2009). *Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía*. México: Libro de ciencia y tecnología N° 2.
- [88] Poole Jr. Charles y Owens Frank (2003). *Introduction to nanotechnology*. U.S.A: by John Wiley & Sons.
- [89] Prasek Jan, Jana Drbohlavova, Jana Chomoucka, Jaromir Hubalek, Ondrej Jasek, Vojtech Adam and Rene Kizek (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis-review. *Journal of materials Chemistry* 21, 15872.
- [90] Qiu Yejun, Jing Yin, Huiwen Hou, Jie Yu, Xinbing Zuo (2013). Preparation of nitrogen-doped carbon submicrotubes by coaxial electrospinning and their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction in acid media. *Electrochimica Acta* 96, 225- 229.
- [91] Rahsepar Mansour, Mahmoud Pakshira, Hasuck Kim (2013). Synthesis of multiwall carbon nanotubes with a high loading of Pt by microwave-assisted

impregnation method for use in the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* 108, 769-775.

- [92] Rao A.M., S. Bandow, E. Richter, P.C. Eklund (1998). Raman spectroscopy of pristine and doped single wall carbon nanotubes. *Thin Solid Films* 331, 141-147.
- [93] Reimer Ludwig (1998). *Scanning Electron Microscopy, physics of image formation and microanalysis*. (second edition). U.S.A.: By Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- [94] Rodriguez Varela F. V., Solorza Feria O., Hernández Pacheco E. (2010). *Celdas de combustible*. Canadá.
- [95] Rozo M. Sandra Q., Juan E. Tibaquirá G (2007). *Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico*. *Revista Scientia Technica* XIII, 037, 279-283.
- [96] Sammes Nigel, Alevtina Smirnova and Oleksandr Vasylyev (2005). *Fuel Cell Technologies: State and perspectives*. Netherlands: Springer.
- [97] Schaefer Hans-Eckhardt (2010). *Nanoscience*. London New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [98] See Chee Howe, Kieran J. MacKenzie, Oscar M. Dunens, Andrew T. Harris (2009). Multi-parameter optimisation of carbon nanotube synthesis in fluidised-beds. *Chemical Engineering Science* 64, 3614- 3621.
- [99] Sengupta J., Panda S. K., Jacob C. (2009). Carbon nanotube synthesis from propane decomposition on a pre-treated Ni overlayer. *Bulletin of materials science* 32, 135-140.
- [100] Shao Yuyan, Jiehe Sui, Geping Yin, Yunzhi Gao (2008). Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental* 79, 89-99.
- [101] Sharifi T, Nitze F, Barzegar HR, Tai CW, Mazurkiewicz M, Malolepszy A, et al. (2012). Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion. *Carbon* 50, 353-541.
- [102] Skoog A. Douglas, Holler F. James, Nieman A. Timothy (2001). *Principios de análisis instrumental (5° edición)* (Traducido del inglés *principles of instrumental analysis* by Harcourt Brace & company, 1998). España: editorial Mc. Graw Hill.
- [103] Srivastava Sanjay K., V.D. Vankar, V. Kumar (2006). Growth and microstructures of carbon nanotube films prepared by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process. *Thin Solid Films* 515, 1552-1560.
- [104] Stuart Barbara (2002). *Polymer analysis, analytical techniques in the sciences*. Great Britain: By John Wiley & Sons.
- [105] Subramanian Nalini P., Xuguang Li, Vijayadurda Nallathambi, Swaminatha P. Kumaraguru (2009). Nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 188, 38 - 44.
- [106] Tang Shaobin, Zexing Cao (2011). Electronic and magnetic properties of nitrogen-doped finite-size and open-ended zigzag carbon nanotubes. *Computational Materials Science* 50, 1917-1924.

- [107]Valenzuela Muñiz A.M., Y. Verde, M. Miki Yoshida, G. Alonso Nuñez (2008). Synthesis of Multi-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis using a new iron organometallic complex as catalytic agent. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 8, 6456-6460.
- [108]Verde Y, Alonso G, Ramos V, Zhang H, Jacobson AJ, Keer A. (2004). Pt/C obtained from carbon with different treatments and $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ as a Pt precursor. *Applied catalysis A: General* 277, 201-207.
- [109]VikkiskM., Ivar Kruusenberg, Urmas Joost, Eugene Shulga, Kaido Tammeveski (2013). Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta* 87, 709-716.
- [110]Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg (1979). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. U.S.A.: By Perking-Elmer Corporation.
- [111]Wang Can, Zhenghong Huang, Liang Zhan, Yanli Wang, Wenming Qiao, Xiaoyi Liang, Licheng Ling (2011). Nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized with carbon nanotubes as catalyst. *Diamond & Related Materials* 20, 1353-1356.
- [112]Wang Joseph (2000). *Analytical Electrochemistry* (second edition). U.S.A.: Wiley-VCH.
- [113]Wang Yongxia, Xiangzhi Cui, Yongsheng Li, Lisong Chen, Hangrong Chen, Lingxia Zhang, Jianlin Shi (2014). A co-pyrolysis route to synthesize nitrogen doped multiwall carbon nanotubes for oxygen reduction reaction. *Carbon* 68, 232-239.
- [114]Wei Dacheng, Yunqi Liu, Yu Wang, Hongliang Zhang, Liping Huang, and Gui Yu (2009). Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano letter* 9 (5), 1752-1758.
- [115]Weilie Zhou, Zhong Lin Wang, editors (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology, techniques and applications*. U.S.A.: Edited by Springer.
- [116]Wilkinson David P., Zhang JiuJun, Hui Rob, Fergus Jeffrey, Li Xianguo (2010). *Proton exchange membrane fuel cells*. U.S.A.: by Taylor and Francis Group.
- [117]Williams Dvid B., Carter Barry C. (2009). *Transmission Electron Microscopy, a textbook for materials science*. U.S.A.: By Springer Science.
- [118]Won Jang Jae, Cheol Eui Lee, Seung Chul Lyu, Tae Jae Lee, Cheol Jin Lee(2004). Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letter* 84, 2877.
- [119]Wong W.Y., Daud W.R.W., Mohamad A.B., Kadhum A.A.H., Loh K.S., Majlan E.H. (2013). Influence of nitrogen doping on carbon nanotubes towards the structure, composition and oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 9421-9430.
- [120]Wong W.Y., W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan (2013). Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell Applications. *International Journal of hydrogen energy* 38, 9370-9386.
- [121]Wong Wai Yin, Wan Ramli Wan Daud, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir Hassan Kadhum, Edy Herianto Majlan, Kee Shyuan Loh (2012). Nitrogen-

containing carbon nanotubes as cathodic catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Diamond & Related Materials* 22, 12-22.

- [122] Xiaolei Liu (2006). Synthesis, devices and applications of carbon nanotubes. Doctoral thesis, faculty of the graduate school University of Southern California.
- [123] Xiong Chun, Zidong Wei, Baoshan Hu, Siguo Chen, Li Li, Lin Guo, Wei Ding, Xiao Liu, Weijia Ji, Xiaopei Wang (2012). Nitrogen-doped carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* 215, 216-220.
- [124] Yadav RM, Dobal PS, Shripathi T, Katiyar RS, Srivastava ON (2009). Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon-nitrogen (C-N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor. *Nanoscale Research Letters*, 4 (3), 197–203.
- [125] Yin Jing, Yejun Qiu, Jie Yu (2013). Porous nitrogen-doped carbon nanofibers as highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 702, 56-59.
- [126] Yin Zhong-shu, Tian-hang Hu, Jian-long Wang, Cheng Wang, Zhi-xiang Liu, Jian-wei Guo (2014). Preparation of highly active and stable polyaniline-cobalt-carbon nanotube electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochimica Acta* 119, 144-154.
- [127] Ying Hong Maoa, Yun Hao Lu b, Jia Dan Lin b, Shu Zhong, Andrew Thye Shen Weeb, Wei Chen (2013). Manipulating the electronic and chemical properties of graphene via molecular functionalization. *Progress in Surface Science* 88, 132-159.
- [128] Fujimoto Yoshitaka, Susumu Saito (2011). Energetics and electronic structures of pyridine-type defects in nitrogen-doped carbon nanotubes. *Physica E* 43, 677-680.
- [129] Zaiyong Mo, Shijun Liao, Yuying Zheng, Zhiyong Fu (2012). Preparation of nitrogen-doped carbon nanotube arrays and their catalysis towards cathodic oxygen reduction in acidic and alkaline media. *Carbon* 50, 2620-2627.
- [130] Zhang Hui-Juan, Qi-Zhong Jiang, Liangliang Sun, Xianxia Yua, Zongping Shao, Zi-Feng Ma (2010). 3D non-precious metal-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid media. *International Journal of hydrogen energy* 35, 8295-8302.
- [131] Zhang Jiujun (2008). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layer, fundamental and applications. Canada: Springer.
- [132] Zhang Lei, Hui Li, Jiujun Zhang (2014). Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution. *Journal of Power Sources* 255, 242-250.
- [133] Zhao T. S., Kreuer K. D., Trung Van Nguyen (2007). *Advances in fuel cells*. (Vol. 1.). Great Britain: by Elsevier.
- [134] Zhu Shaomin, Zhu Chen, Bing Li, Drew Higgins, Haijiang Wang, Hui Li, Zhongwei Chen (2011). Nitrogen-doped carbon nanotubes as air cathode catalysts in zinc-air battery. *Electrochimica Acta* 56, 5080-5084.

- [135]Zinola C.F. Castro A.M., Triaca W.E., Arvía A.J. (1994). Kinetics and mechanism of the electrochemical reduction of molecular oxygen on platinum in KOH. Journal Applied Electrochem 24, 531-541.
- [136]Zoski Cynthia G. (2007). Handbook of electrochemistry (First edition). Netherlands: by Elsevier.

ANEXO A

Análisis estadístico del diseño factorial de 2^4 .

Para hacer el análisis estadístico del diseño factorial de 2^4 es práctico apoyarse en una representación geométrica. La figura A.1 muestra un hipercubo geométrico para un diseño de 2^4 . Para determinar las combinaciones de los tratamientos en los cubos, basta con fijar las notaciones de las etiquetas "a", "b", "c" y "d" en los vértices de los cubos en el nivel alto (+) de cada factor y también fijar la etiqueta "(1)" en el nivel bajo del factor A. A partir de esto se determinan las combinaciones de tratamientos de los cuatro factores. Cada etiqueta es correspondiente a un número de corrida del experimento y por lo tanto asociado a una respuesta.

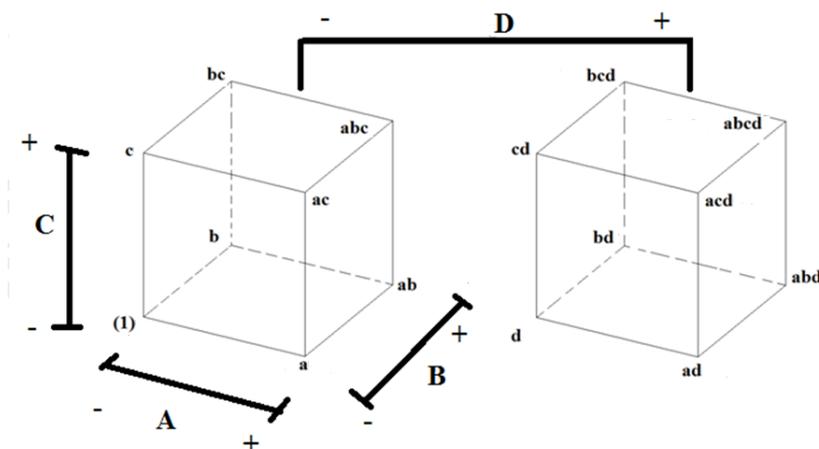


Figura A.1 Representación geométrica del diseño 2^4

Para iniciar el análisis estadístico de un diseño 2^4 el primer paso es estimar los efectos de los factores y examinar sus signos y magnitudes. Para estimar un efecto o calcular la suma de cuadrados de un efecto, primero debe determinarse el contraste asociado con ese efecto. Esto puede hacerse utilizando una tabla de

signos positivos y negativos, como la tabla A.1 (anexo A). También se puede utilizar un método alternativo. Por ejemplo, los cuatro factores principales se determinan fácilmente verificando la tabla 3.2 en la que ya se tienen establecidas los signos de las etiquetas. Por otro lado, para estimar el efecto AB...K se puede utilizar la ecuación A.1 (Kuehl 2001).

$$\text{Contraste}_{AB\dots K} = (a \pm 1)(b \pm 1) \dots (k \pm 1) \quad (A.1)$$

El signo de cada grupo de paréntesis es negativo si el factor está incluido en el efecto y es positivo si el factor no está incluido. Así, el diseño factorial de 2^4 , el contraste de AB es,

$$\begin{aligned} \text{Contraste}_{AB\dots K} &= (a - 1)(b - 1)(c + 1)(d + 1) \\ &= abcd - acd - bcd + cd + abd - ad - bd + d + abc - ac - bc \\ &\quad + \quad \quad \quad c + ab - a - b + (1) \end{aligned}$$

Así, se deben estimar los contrastes de las 16 observaciones del diseño factorial de 2^4 . Una vez que se han calculado los contrastes de los efectos, pueden estimarse los efectos mediante la ecuación (A.2) y calcular las sumas de cuadrados de acuerdo con la ecuación A.3 (Montgomery 2004).

$$AB \dots K = \left(\frac{2}{n \cdot 2^K} \right) \cdot (\text{Contraste}_{AB\dots K}) \quad (A.2)$$

$$SS_{AB\dots K} = \left(\frac{1}{n \cdot 2^K} \right) \cdot (\text{Contraste}_{AB\dots K})^2 \quad (A.3)$$

Donde "n" denota el número de réplicas y "k" denota el número de factores del diseño.

Tabla A.1 Constantes de los contrastes del diseño 2^4 (Montgomery 2004).

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>AB</i>	<i>C</i>	<i>AC</i>	<i>BC</i>	<i>ABC</i>	<i>D</i>	<i>AD</i>	<i>BD</i>	<i>ABD</i>	<i>CD</i>	<i>ACD</i>	<i>BCD</i>	<i>ABCD</i>
(1)	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+
<i>a</i>	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
<i>b</i>	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
<i>ab</i>	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
<i>c</i>	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-
<i>ac</i>	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+
<i>bc</i>	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
<i>abc</i>	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>d</i>	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-
<i>ad</i>	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
<i>bd</i>	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+
<i>abd</i>	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>cd</i>	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+
<i>acd</i>	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-
<i>bcd</i>	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>abcd</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Para hacer las pruebas estadísticas de los datos resultantes de la tabla A.1 se utiliza el análisis de varianza del diseño 2^k que se muestra en la tabla A.2. Donde SS es la suma de los cuadrados medio de cada uno de los (de fuente de variación) factores y sus interacciones. SS_E es la suma cuadrado medio del error, resultando de la suma de las fuentes de variación no significativas y SS_T es la suma total de los cuadrados medio (Kuehl 2001, Montgomery 2004, Montgomery et al. 2003).

Tabla A.2 Análisis de varianza de un diseño 2^k (Montgomery 2004)

	Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad
<i>k</i> efectos principales			
	<i>A</i>	SS_A	1
	<i>B</i>	SS_B	1
	⋮	⋮	⋮
	<i>K</i>	SS_K	1
$\binom{k}{2}$ interacciones de dos factores			
	<i>AB</i>	SS_{AB}	1
	<i>AC</i>	SS_{AC}	1
	⋮	⋮	⋮
	<i>JK</i>	SS_{JK}	1
$\binom{k}{3}$ interacciones de tres factores			
	<i>ABC</i>	SS_{ABC}	1
	<i>ABD</i>	SS_{ABD}	1
	⋮	⋮	⋮
	<i>IJK</i>	SS_{IJK}	1
	⋮	⋮	⋮
$\binom{k}{k} = 1$ interacción de <i>k</i> factores			
	<i>ABC ... K</i>	$SS_{ABC \dots K}$	1
	Error	SS_E	$2^k(n-1)$
	Total	SS_T	$n2^k - 1$