



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIA EN MATERIALES



TESIS

**SINTESIS DE ELECTROCATALIZADORES CON DIFERENTES FORMAS
ALOTRÓPICAS DE CARBONO DOPADAS CON NITRÓGENO PARA CELDAS DE
COMBUSTIBLE TIPO PEM**

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta:
M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez

Director de Tesis:
Dr. Ysmael Verde Gómez

Co - Director de Tesis:
Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal

Cd. Madero, Tamaulipas

Agosto 2022 1

Ciudad Madero, Tamaulipas, **27/mayo/2022**

OFICIO No. : U.077/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. DANIEL LARDIZABAL GUTIÉRREZ
No. DE CONTROL D12072018
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias en Materiales , se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES CON DIFERENTES FORMAS ALOTRÓPICAS DE CARBONO DOPADAS CON NITRÓGENO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM ”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

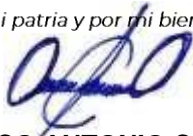
PRESIDENTE:	DR.	JOSÉ YSMAEL VERDE GÓMEZ
SECRETARIA :	DRA.	ANA MARÍA VALENZUELA MUÑIZ
PRIMER VOCAL:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SEGUNDO VOCAL:	DRA.	BEATRIZ ESCOBAR MORALES
TERCER VOCAL:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
SUPLENTE:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	JOSÉ YSMAEL VER DE GÓMEZ
CO-DIRECTORA:	DRA.	ANA MARÍA VALENZUELA MUÑIZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

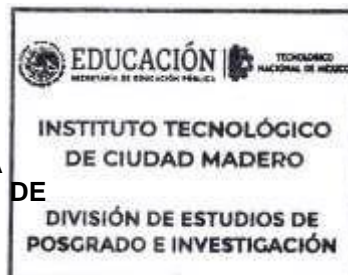
A T E N T A M E N T E

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx





INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO INVESTIGACIÓN

Por medio de la presente se hace constar que el C. DANIEL LARDIZABAL GUTIÉRREZ, número de control D12072018 Estudiante del DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES no tiene adeudo en el departamento a mi cargo:


CENTRO DE CÓMPUTO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN


COORDINACIÓN DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES

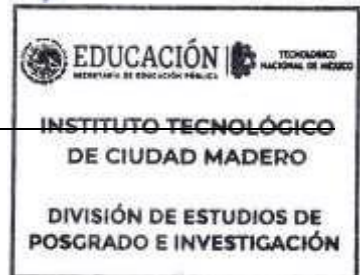
FECHA: 29 de Abril de 2022

FIRMA : 29 de Abril de 2022

FIRMA: 
DR. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA

FIRMA: 
DR. MARCO ANTONIO CORONEL

SELLO: 

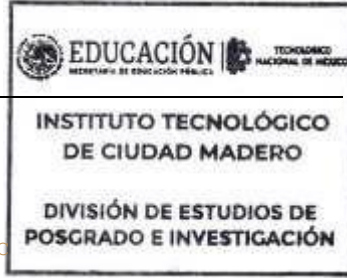
SELLO: 

JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FECHA: 29 de Abril de 2022

FIRMA: _____
DR. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA

SELLO: _____



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N C d.
Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Dedicatoria

Primeramente, agradecer a Dios por haberme concedido realizar este trabajo. Dedico este trabajo a mi esposa Michelle por su amor y apoyo incondicional para su realización. A mis hijos Ángel y Karina, que siempre están en mi corazón, siendo mi motivación. A mis padres y hermanos, mi querida familia.

Agradecimientos

Al Dr. Ysmael Verde Gómez, por su asesoría, apoyo y tiempo, pero por encima de eso y más importante aún, por su invaluable amistad.

Al Dr. Alfredo Aguilar E. por su co-asesoría, y apoyo en el desarrollo de este proyecto, y por su amistad y buen consejo.

A mis revisores de tesis; La Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, la Dra. Ana María Valenzuela y al Dr. Arón Melo Banda por sus correcciones y grandes aportaciones, escuché todos sus comentarios y los tomé en cuenta para mejorar como profesionista y como persona.

A mis compañeros y amigos: Pedro Pisa, Luis de la Torre, Ivonne Alonso, Wilbert Antunez y Karla Campos, Ivanovich Estrada, Caleb Carreño, Raúl Ochoa, Vicky Collins, Liz Macías, Enrique Torres, Alejandro López, Armando Reyes, Miguel Bocanegra, Hilda Esparza. Todos ellos aportando su conocimiento y su valiosa amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría y al Centro de Investigación de Materiales (CIMAV) y al Instituto Tecnológico de Cancún por permitirme trabajar en sus instalaciones.

Acrónimo	Significado
CE	Electrodo Auxiliar
COMPO	Electrones retrodispersados
CV	Voltametría Cíclica
CVD	Deposición química de vapor
DRX	Difracción de rayos X
DMFC	Celda de combustible de metanol directo
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
HRTM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
NTC	Nanotubos de carbono
MEA	Arreglo de electrodos y membrana
MWNT	Nanotubos de carbón multipared
ORR	Reacción de reducción del oxígeno
PEM	Membrana de intercambio protónico
PEMFC	Celda de combustible de membrana polimérica
RE	Electrodo de referencia
RHE	Electrodo de hidrógeno de referencia
SEI	Electrones secundarios
SWNT	Nanotubos de carbón de pared sencilla
TEM	Microscopia electrónica de transmisión

TGA	Análisis termogravimétrico
WD	Distancia de trabajo
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectroscopia foto-electrónica de rayos X

Índice de Tablas.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible ²²	7
Tabla 2. Estudios más recientes de grafenos dopados con nitrógeno.....	27
Tabla 3. Estudios más recientes de Nanotubos dopados con nitrógeno.....	28
Tabla 4. Estudios relacionados con aramidas pirolizadas/activadas autodopadas con nitrógeno	29
Tabla 5. Métodos y materiales propuestos para la síntesis de los diferentes electrocatalizadores.	32
Tabla 6. Antecedentes de parámetros de síntesis.....	34
Tabla 7. Contenido de nitrógeno mediante análisis elemental CHONS.....	48
Tabla 8. Valores de áreas superficiales de las muestras de NTC sintetizadas.....	55
Tabla 9. Contenido de nitrógeno mediante análisis elemental CHONS.....	59
Tabla 10. Comparativo de resultados de medición de área superficial a diferentes tiempos de molienda de grafito exfoliado urea, grafito exfoliado y grafito sin exfoliar.	65
Tabla 11. Cálculo de la relación I_D/I_G y la distancia entre los defectos.....	67
Tabla 12. Área superficial de fibras pirolizadas y activadas.....	75
Tabla 13. Determinación de porcentajes de nitrógeno en muestras sintetizadas por medio de la técnica de XPS	78
Tabla 14. Energías de enlace calculadas a partir de la deconvolución del gráfico de XPS y los porcentajes de cada tipo de enlace para cada muestra.....	79
Tabla 15. Estudios de FTIR de Mosquera y colaboradores de la pirólisis de las aramidas ¹⁰³	83
Tabla 16. Compuestos identificados por el cromatógrafo de gases – masas, de las muestras pirolizadas de Kevlar a 550 y 600°C.....	84
Tabla 17. Mediciones de los ángulos de los nitrógenos gráfiticos sustitucional y pirrólicos con carbonos vecinos en el modelo atómico de las figuras 57 y 58.....	94

Índice de Figuras.

Figura 1. Principio básico de funcionamiento de una celda de combustible (Jon Molina y colaboradores).....	5
Figura 2. Mecanismos para ORR propuesto por Damjanovic y col. ²²	6
Figura 3. Componentes unitarios de una celda de combustible tipo PEM.·	10
Figura 4. Zona de triple contacto: Soporte de Carbón - electrocatalizador (Pt) - Electrolito (Nafion).....	11
Figura 5. Clasificación de las estructuras de carbono de acuerdo a su hibridación. (Fernández P.).....	12
Figura 6. Línea del tiempo de las investigaciones de los alotropos del carbono en época reciente.....	13
Figura 7. a) Tipos de estructuras de nanotubos de carbono - armchair, zigzag y quiral. b) Vectores unitarios y vector quiral ⁴⁰	15
Figura 8. Formas alotrópicas del carbono, fullerenos, nanotubos de carbono y grafito las cuales provienen de arreglos espaciales de las hojas de grafeno ³⁶	16
Figura 9. a) Enlaces p remanentes y perpendiculares al plano de los enlaces Carbono-Carbono. b) Orbitales de enlace π que toman la forma de una distribución electrónica continua por encima y por debajo del anillo bencénico	17
Figura 10. Mecanismo de crecimiento de los NTC por el método de Espray Pirólisis. (Aguilar-Elguezabal et al, 2006)	18
Figura 11. Estructura de p-aramida (Kevlar TM , Twaron TM).....	21
Figura 12. Esquema de las diferentes formas de incorporación del nitrógeno en las redes gráficas.....	24
Figura 13. Publicaciones por año de Grafenos, Nanotubos de carbono y materiales dopados con nitrógeno para la ORR del 2009-2015. (Fuente de información Scopus).	26
Figura 14. Esquema del equipo utilizado en la síntesis de NTC.....	35

Figura 15. Diagrama de flujo de síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno vía espray pirólisis-CVD.	36
Figura 16. Molino marca Spex y viales de acero con bolas de acero inoxidable.	37
Figura 17. Diagrama de flujo de síntesis de grafito exfoliado (grafenos) dopados con nitrógeno, vía mecanosíntesis.	38
Figura 18. Esquema de síntesis de fibras de carbono a partir de fibras poliméricas mediante pirólisis.	38
Figura 19. Metodología para síntesis de fibras de carbono pirolizadas/activadas obtenidas de fibras poliméricas comerciales.	39
Figura 20. Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos.	45
Figura 21. Electrodo de trabajo de carbón vítreo con muestra depositada.	46
Figura 22. Micrografías de NTC amoniaco a diferentes magnificaciones.	49
Figura 23. Micrografías de NTC acetonitrilo a diferentes magnificaciones.	51
Figura 24. Imágenes TEM de NTC amoniaco a distintas magnificaciones.	52
Figura 25. Micrografías de NTC acetonitrilo a magnificaciones de 15kX.	53
Figura 26. Difracción de rayos X de NTC amoniaco y acetonitrilo.	54
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de NTCs.	55
Figura 28. Espectros de Raman de: a) diferentes alótropos de carbono ¹¹⁷ , b) NTC sin dopar, c) y d) NTC amoniaco y acetonitrilo, relación de bandas I _D /I _G y banda G'	57
Figura 29. Voltametrías cíclicas de NTC amoniaco y NTC acetonitrilo comparadas con carbón comercial con 20% de platino.	58
Figura 30. Comparativa de NTC, NTC amoniaco NTC acetonitrilo y C/Pt 20%. Obtenidas con Voltametría lineal con RDE a 300 RPM en H ₂ SO ₄ 0.5M, utilizando electrodo de Ag/AgCl saturado.	59
Figura 31. a), b) Grafito natural 0 horas de molienda, c) y d) Grafito exfoliado-grafeno dopado con urea 8 horas de molienda, e) y f) Grafito exfoliado-grafeno dopado con urea 16 horas de molienda.	61
Figura 32. Microscopía de transmisión de grafito exfoliado-grafeno dopado con urea.	62

Figura 33. Patrones de difracción de rayos x de grafito natural (0 h de molienda) y grafito exfoliado urea (8 h de molienda).	63
Figura 34. Isotermas de adsorción – desorción de grafito exfoliado urea 8H y 16 H.64	
Figura 35. Espectros Raman de a) grafito exfoliado sin dopar 8 h. b) grafito exfoliado urea 8 h y 16 h,	67
Figura 36. Volatmetría cíclica de muestras de grafito exfoliado- urea 8h y carbón 20% Pt en H ₂ SO ₄ 0.5M, utilizando electrodo de Ag/AgCl saturado.....	68
Figura 37. Voltametría lineal de de muestras de grafito exfoliado- urea 8h y carbón 20% Pt. Obtenidas con RDE a 300 RPM en H ₂ SO ₄ 0.5M, utilizando electrodo de Ag/AgCl saturado	69
Figura 38. Fibras de Kevlar pirolizadas	70
Figura 39. Fibras de Twaron pirolizadas.....	71
Figura 40. Fibras de Kevlar activadas	72
Figura 41. Fibras de Twaron activadas.....	72
Figura 42. Patrones de difracción de fibras pirolizadas y activadas	73
Figura 43. Isotermas de adsorción - desorción. De muestras pirolizadas y activadas	74
Figura 44. Espectros Raman. a) Comparativo de diferentes tipos de compuestos de carbón. b) Muestras pirolizadas c) Muestras activadas.....	76
Figura 45. Espectroscopia de Rayos X (XPS) de muestras pirolizadas y activadas	79
Figura 46. Voltametría cíclica de muestras pirolizadas y activadas.....	81
Figura 47. Cuadro comparativo de los resultados de Voltametría lineal en ORR de fibras pirolizadas, activadas y Referencia de Carbón 20% Pt con disco rotatorio (RDE) a 300 RPM	82
Figura 48. Análisis TGA de fibras comerciales de Kevlar y Twaron.	84
Figura 49. Mecanismo propuesto para la pirólisis de las Kevlar.....	86
Figura 50. Esquema de una muestra de carbón activado. Y las posibles reacciones del proceso de activación con carbones nitrogenados.....	87

Figura 51. Esquema donde se muestra el efecto túnel al comparar un comportamiento de la mecánica clásica y mecánica cuántica.	89
Figura 52. Ejemplo de inversión de nitrógeno en la molécula de etil-metil-amina. ...	89
Figura 53. Estructura electrónica de la molécula de pirrolidina ¹⁴⁵	90
Figura 54. Estructura electrónica de la molécula de pirrol ¹⁴⁵	91
Figura 55. Estructura electrónica de la molécula de piridina.	91
Figura 56. Modelo atómico de una red grafitica con estructura trigonal plana con solo hibridaciones Sp^2	93
Figura 57. Modelo atómico de una red grafitica con inserción de átomos de nitrógeno y carbón con hibridación sp^3 y sp^2	93

Índice.

Dedicatoria.....	I
Agradecimientos	I
Índice de Tablas	IV
Índice de Figuras.....	V
Resumen	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
1.1. Celdas de Combustible	3
1.1.1. Principio de Funcionamiento de las Celdas de Combustible	4
1.1.2. Reacciones en Ánodo y Cátodo.....	5
1.1.2.1 Reacción de Reducción de Oxígeno.....	5
1.1.3. Clasificación de las Celdas de Combustible.....	6
1.1.3.1. Principales Ventajas de las Celdas de Combustible	7
1.1.3.2. Problemática de los Electrocatalizadores de Platino.....	8
1.1.3.3. Características de un Buen Electrocatalizador.....	8

1.1.3.4. Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMPC).....	9
1.2. Carbono: Hibridaciones y Alotropos.....	11
1.2.1. Nanotubos de carbono.....	14
1.2.1.2 Quiralidad en los Nanotubos de Carbono	14
1.2.2. Grafenos.	15
1.2.2.1. Propiedades electrónicas del grafeno.....	16
1.2.3. Métodos de síntesis de grafenos y nanotubos de carbono.	17
1.2.3.1. Método espray pirólisis.	17
1.2.3.2. Método deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD por sus siglas en inglés).....	18
1.2.3.4. Mecanosíntesis.	19
1.2.4. Carbón Amorfo - Semicristalino.	20
1.2.4.1. Fibras de carbono.....	20
1.2.4.2. Fibras comerciales Kevlar TM y Twaron TM (Precursores de Fibras de carbón).	21
1.2.4.3. Pirólisis de fibras poliméricas para obtención de fibras de carbono.....	22
1.2.4.4. Activación de las fibras de carbono	22
1.3. Dopado de nanotubos de carbono y grafenos con nitrógeno.....	22

1.3.1. Formas de inserción del nitrógeno en la red cristalina.....	23
1.3.2. Comportamiento electroquímico de los NTC y grafenos al ser dopados con nitrógeno.....	24
1.4. Estado del Arte de la síntesis de carbón dopados con nitrógeno.....	25
1.4.1 Antecedentes de Grafenos dopados con Nitrógeno	26
1.4.2. Antecedentes de Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.....	28
1.4.3. Antecedentes de Aramidas pirolizadas/activadas auto- dopados con nitrógeno.....	29
2. Justificación	30
3. Hipótesis.....	31
4. Objetivos.....	31
4.1. Objetivo general.....	31
4.2. Objetivos particulares.....	31
5. Metodología experimental.....	32
5.1. Síntesis de NTC vía Espray Pirólisis - CVD.....	34
5.2. Síntesis de grafito mecánicamente exfoliado dopado con nitrógeno vía mecanosíntesis.....	37
5.3. Síntesis de fibras de carbono autodopadas con nitrógeno pirolizadas.....	38
5.3.1. Síntesis de fibras de carbono dopadas con nitrógeno pirolizadas y activadas.....	39

5.4. Caracterización estructural y morfológica	39
5.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)	40
5.4.2. Análisis Elemental (CHONS)	40
5.4.3. Difracción de rayos X	40
5.4.4. Microscopía electrónica de barrido y EDS	41
5.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	41
5.4.6. Espectrometría Raman	42
5.4.7. Propiedades texturales (Isotermas de Adsorción y medición de Área Superficial)	42
5.4.8. Espectrometría de Rayos X. (XPS)	43
5.4.9. Cromatografía de Gases con detector de espectrometría de masas	43
5.5.1. Preparación de la Celda electroquímica	44
5.5.2. Preparación de Tintas catalíticas	45
5.5.3. Preparación del electrodo de trabajo	45
5.5.4. Voltametría Cíclica (C.V.)	46
5.5.5. Voltametría Lineal (V.L.)	47
5.5.5. Herramientas Computacionales	47
6. Resultados	48

6.1 Resultados de Nanotubos dopados con Nitrógeno.....	48
6.1.1 Análisis Elemental (CHONS) de NTC dopados.	48
6.1.2. SEM de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.....	49
6.1.3. TEM de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.....	51
6.1.4. Difracción de rayos X de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.....	53
6.1.5. Isotermas de adsorción – desorción y Área superficial de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.	54
6.1.6. Raman de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.	56
6.1.7. Voltametría cíclica de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.....	57
6.1.8. Voltametría lineal de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.....	58
6.2. Resultados de grafito mecánicamente exfoliado-grafeno.	59
6.2.1. Análisis Elemental (CHON-S) de Grafito exfoliado dopado con urea.	59
6.2.2. Resultados de Microscopia electrónico de barrido (SEM) de Grafito mecánicamente exfoliado - grafeno dopado con urea.	60
6.2.3. Resultados de Microscopia electrónico de transmisión (TEM) de Grafito mecánicamente exfoliado - grafeno dopado con urea.....	61
6.2.4. Resultados de Difracción de Rayos X (DRX) de Grafito mecánicamente exfoliado - grafeno dopado con urea.....	63
6.2.5. Resultados de isotermas de adsorción - desorción de Grafito mecánicamente exfoliado - grafeno dopado con urea.....	63

6.2.6. Resultados de Espectroscopia Raman de Grafito mecánicamente exfoliado – grafeno dopado con urea.....	65
6.2.7. Resultados de Voltametría cíclica de Grafitos exfoliados dopados con urea.	67
6.2.8. Resultados de Voltametría lineal de Grafitos exfoliados dopados con urea.	68
6.3. Resultados Fibras Poliméricas Pirolizadas - Activadas.	69
6.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de Fibras de Kevlar™ y Twaron™ Pirolizadas.....	69
6.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) Fibras de Kevlar y Twaron Activadas.	71
6.3.3. Difracción de Rayos X (DRX) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas.....	73
6.3.4. Área superficial (BET) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas e Isotermas de adsorción - desorción.	74
6.3.5. Espectroscopia Raman de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas.....	75

6.3.6. Espectroscopia de rayos X (XPS) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas.....	77
6.3.7. Evaluación Electroquímica de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y Activadas.	80
6.3.7.1. Voltametría Cíclica de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y Activadas.	80
6.3.7.2. Voltametría Lineal (Reacción de reducción de oxígeno RRO) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y Activadas.....	81
6.4. Propuesta de mecanismo de pirólisis de las aramidas.	82
6.5. Estudio del mecanismo de activación de aramidas pirolizadas dopadas con nitrógeno.....	86
6.5.1 Activación del carbón.....	87
6.5.2. Estudio termodinámico de la energía libre para evaluación de posibles reacciones del proceso de activación.	87
6.6. Mecanismo propuesto de la interacción del nitrógeno como dopante en la red gráfica al actuar como electrocatalizador en la ORR.	88
6.6.1 Efecto túnel cuántico.....	88
6.6.2 Inversión del nitrógeno.....	89
6.6.3. Comportamiento del par de electrones libres del átomo de nitrógeno en compuestos presentes en la red gráfica.	90
6.6.4.- Inversión del nitrógeno y su posible comportamiento en la red gráfica.	92

6.6.5. Como podría funcionar la inversión del nitrógeno para favorecer la actividad catalítica.....	94
7.0. Conclusiones.....	96
8.0. Referencias Bibliográficas	98

Resumen

La síntesis de electrocatalizadores a partir de compuestos carbonosos dopados con nitrógeno surgió en el 2009 con los trabajos de Dai y colaboradores, con la finalidad de sustituir el platino usado en celdas de combustible debido a sus escasas y elevado precio. Los estudios en esta rama se han intensificado notoriamente enfocándose inicialmente en el dopado de nanotubos de carbono, grafenos y más recientemente en otros derivados de carbono obtenido de biomasa y compuestos orgánicos pirolizados. El objetivo principal de este estudio fue el sintetizar electrocatalizadores base carbón dopados con nitrógeno. Se seleccionaron tres diferentes formas alotrópicas del carbono como los nanotubos de carbono multipared, el grafito mecánicamente exfoliado (grafenos) y carbón semicristalino obtenido de fibras poliméricas con tratamientos de pirólisis y activación. Se verificó la presencia de estructuras con enlaces grafiticos con alto ordenamiento, en los casos de nanotubos de carbono y grafitos exfoliados mediante las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (XRD), espectrometría Raman, microscopia electrónica de transmisión y de barrido (TEM, SEM). Los nanotubos de carbono obtenidos son del tipo de pared múltiple. Por lo que respecta a la síntesis del grafito este logra exfoliarse alcanzando áreas de $65 \text{ m}^2/\text{g}$ obteniendo empaquetamientos de hasta 10 capas. El dopado de los nanotubos se realizó utilizando dos precursores nitrogenantes como lo son el amoniaco y acetonitrilo, el grafito exfoliado se dopó con urea y en el caso de las fibras poliméricas el dopado provino de la misma estructura de las aramidas, las cuales contienen nitrógeno. Esta inserción de nitrógeno en la red cristalina se verifico con los estudios de análisis elemental y espectrometría de rayos X (XPS). Los resultados de la evaluación electroquímica mediante Voltametría cíclica (VC) y Voltametría lineal (VL) con electrodo de Disco Rotatorio (RDE) para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) indican que todos los materiales sintetizados tienen actividad, siendo las fibras pirolizadas y activadas las de mejor desempeño, con un 71%, al compararse con una muestra comercial de carbón tipo vulcan con 20% de platino. Estos resultados enseñan que es posible sintetizar electrocatalizadores dopados con nitrógeno libres de metales utilizando precursores y metodologías de menor costo. Otro punto interesante observado, es que el alto ordenamiento en las estructuras grafiticas presentes en el grafito exfoliado y nanotubos de carbono no contribuye substancialmente al desempeño en la actividad de la ORR. Este estudio también presenta los posibles mecanismos en la pirólisis de las fibras poliméricas apoyado con cálculos termodinámicos de las posibles reacciones en el proceso. Se aporta una teoría donde se intenta explicar la posible interacción del nitrógeno en la red grafitica en su actuar como electrocatalizador, basado en dos premisas teóricas como lo son el efecto túnel y la inversión del nitrógeno.

Abstract

The synthesis of electrocatalysts from carbonaceous compounds doped with nitrogen appeared in the work of Dai et al. in 2009, with the goal of substituting the platinum used in fuel cells due to its scarcity and high price. Studies in this branch have increased notably, focusing initially in carbon nanotubes (CNTs) and graphene, and recently in other semicrystalline carbon derivatives. The main objective of this study was to synthesize carbon-based nitrogen-doped electrocatalysts. Three different allotropic forms of carbon were selected, carbon nanotubes, mechanically exfoliated graphite (graphene) and pyrolyzed/activated polymer fibers. For CNTs and graphene, the presence of structures with high-order graphitic bonds was verified through X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM). The CNTs obtained are of the multi-walled type and the exfoliated graphite synthesized has surface areas of up to 65 m²/g in stacks of up to 10 layers. CNTs' doping was made using two nitrogen-fixing precursors, ammonia and acetonitrile, exfoliated graphite was doped with urea and in the case of polymer fibers doping came from their own aramid structures, which contain nitrogen. This nitrogen insertion in the crystalline lattice was verified through elemental analysis studies and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results of electrochemical evaluation by Cyclic Voltammetry (CV) and Linear Voltammetry with Rotating Disc Electrode (RDE) for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) reveal that all synthesized materials have activity, being pyrolyzed and activated fibers the ones reaching 71% the activity of a commercial C-20% Pt sample. These results show that it is possible to synthesize nitrogen-doped metal-free electrocatalysts using lower-cost precursors and methodologies. Another interesting point is that the high-order graphitic structures present in exfoliated graphite and CNTs do not substantially contribute to the performance in ORR activity. Our study also presents mechanisms based on thermodynamic calculations for the possible reactions in the polymer fiber pyrolysis process. We contribute a theory which tries to explain the possible nitrogen interaction in the graphitic lattice when it acts as an electrocatalyst, based on two theoretical premises, quantum tunneling and nitrogen inversion.

1. Introducción

La implementación de energías limpias mediante el uso de celdas de combustible ha tenido una lenta introducción al mercado cotidiano. Aun cuando ya se cuenta con un gran desarrollo de esta tecnología^{1,2}. Este retraso es atribuido principalmente al costo de algunos de sus componentes, entre ellos el platino, que a lo largo de la historia de la catálisis, junto con el paladio han sido los principales catalizadores utilizados, debido a su excelente desempeño en diferentes síntesis industriales³. Pero estos metales tienen la desventaja de ser sumamente escasos y por lo tanto caros⁴. La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es la principal limitante en la eficiencia de la celda de combustible tipo PEM alimentadas con hidrógeno⁵, siendo el platino el catalizador actualmente más utilizado en este tipo de celdas. En la actualidad existen cientos de estudios con el fin de subsanar este problema, algunos de ellos se enfocan en la reducción del porcentaje utilizado⁶, otros se encaminan en la búsqueda de nuevos soportes con altas áreas superficiales tratando de alcanzar la dispersión más óptima⁷. Algunas investigaciones promueven la utilización de metales de transición como el hierro, níquel, tungsteno y cobalto entre otros⁸. Los resultados hasta la fecha muestran una actividad catalítica inferior a la del platino.

Recientemente (2009) Dai y colaboradores⁹ han dado un giro en estudios relacionados con electrocatalizadores, con la obtención de catalizadores libre de metales, mediante la utilización de nanotubos de carbono (NTC) dopados con nitrógeno, logrando actividades electrocatalítica equiparables con las del platino para celdas de combustible con medio alcalino. Esto abre un nuevo panorama en la utilización de estos catalizadores en las celdas de combustible debido a su bajo costo y alta disponibilidad.

Lee, K.R. y colaboradores¹⁰ realizaron investigaciones con grafenos con la misma finalidad tomando en cuenta que ambas estructuras pueden incorporar el nitrógeno en su red cristalina obteniendo resultados prometedores en la reacción de ORR en medio ácido.

1.1. Celdas de Combustible.

En 1839 William Robert Grove descubrió los principios básicos de una celda de combustible, presentaba la posibilidad de generar electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno¹¹. Estos estudios se derivaron de su experimentación con electrolisis del agua, donde proponía la posibilidad de invertir este proceso con utilización de oxígeno e hidrógeno como combustible los cuales generarían electricidad, agua y calor¹². Posteriormente con el uso de platino como electrocatalizador y utilizando un electrolito de ácido sulfúrico sus esfuerzos fueron un éxito. El desarrollo de las celdas

de combustible a partir de este punto fue lento con algunos trabajos por parte de Frederick Ostwald, Francis Bacon y Henry Karl. No fue hasta finales del siglo XX que la administración nacional de la aeronáutica y del espacio (NASA) comenzó a construir plantas de poder con pequeñas celdas de combustible para aplicaciones en naves espaciales en el proyecto géminis, equipando las naves Apollo para proveerlas de energía y agua pura. Sus ventajas estriban en ser menos riesgosas que otros sistemas, más ligeros y de mayor duración que las baterías convencionales y por encima de los sistemas de celdas solares ya que el flujo de energía es continuo¹³.

Las celdas de combustible hoy en día, son tema de estudio de un sin número de grupos de investigación, universidades y empresas, con un enfoque multidisciplinario, aportando innovaciones en todas sus partes¹⁴. En los electrodos (ánodo - cátodo) las investigaciones se enfocan en gran parte en bajar la carga de platino incluso sustituir los metales nobles¹⁵. Con respecto a las membranas (electrolito) es bien conocido que la marca DuPont™ es la dueña de la patente del Nafion®, polímero más usado como electrolito en las celdas tipo PEM, el cual da buenos resultados y estabilidad al sistema, aun así la investigación de nuevos electrolitos protónicos está en aumento¹⁶. Otro campo de investigación se encuentra en los diferentes diseños de placas difusoras y ensamblajes para cada tipo de celda según sus aplicaciones¹⁷.

1.1.1. Principio de Funcionamiento de las Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que producen electricidad mediante la conversión directa de la energía química de reacción de un combustible generalmente hidrógeno y oxígeno¹⁸. También pueden ser usados otros combustibles que contengan hidrógeno en su molécula, tales como el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diésel. En la **figura 1** se observan las partes principales de una celda compuestas de un ánodo, electrolito y cátodo. El combustible fluye hacia el ánodo impregnado de catalizador, aquí se ioniza el hidrógeno formando protones (H^+) y produciendo electrones que mediante un circuito externo en forma de corriente eléctrica se dirige hacia el cátodo. La membrana solo deja pasar a los protones que fluyen hacia el cátodo impregnado de catalizador donde se combinan con el oxígeno y los electrones, para producir agua y liberando energía en forma de calor siendo una reacción exotérmica. La diferencia fundamental con las baterías o acumuladores estriba, en que su máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, disminuyendo su producción conforme se consumen los reactivos. Por el contrario las celdas de combustible son dispositivos que teóricamente pueden producir energía conforme se les suministre combustible teniendo una vida útil más prolongada. Entre las ventajas más importantes estriba en

que los subproductos generados son vapor de agua y calor, considerándose una tecnología limpia compatible con el medio ambiente¹⁹.

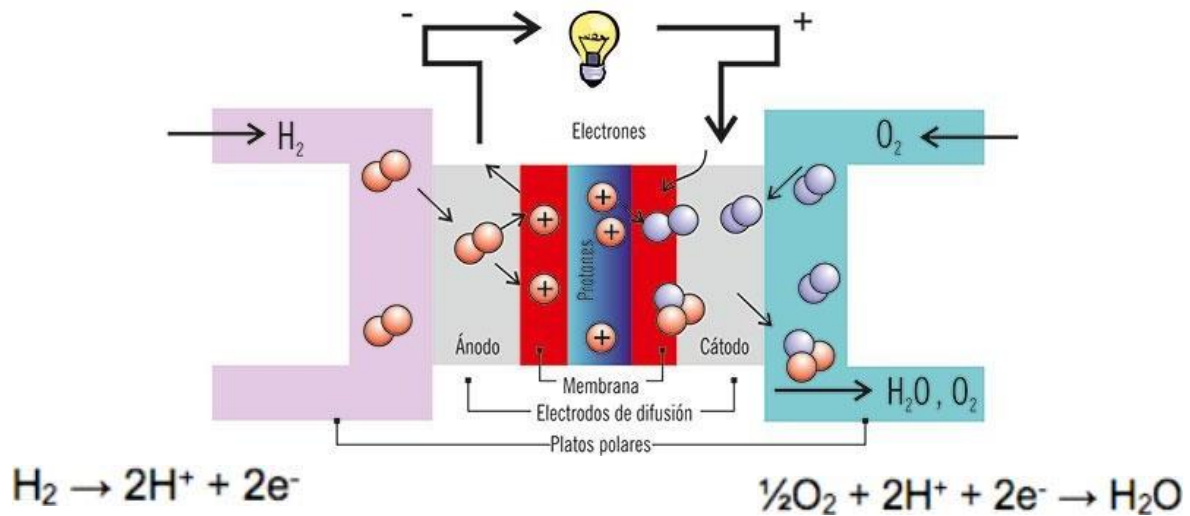
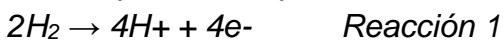


Figura 1. Principio básico de funcionamiento de una celda de combustible (Jon Molina y colaboradores).

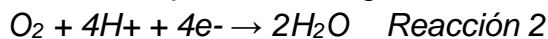
1.1.2. Reacciones en Ánodo y Cátodo.

En las celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) los gases reactantes son H_2 y O_2 (aire)²⁰.

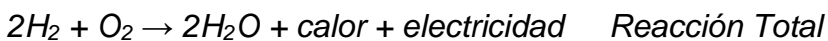
En una primera etapa ocurre la oxidación del hidrógeno en el ánodo:



El átomo de hidrógeno reacciona liberando electrones que circulan en el circuito eléctrico del ánodo al cátodo: Y posteriormente se efectúa la reducción del oxígeno como se expresa en la siguiente reacción.



El balance da al final:



1.1.2.1 Reacción de Reducción de Oxígeno.

Esta reacción se lleva a cabo en el cátodo de las celdas de combustible tipo PEM alimentadas con hidrógeno, la reacción se caracteriza por tener una cinética de seis órdenes de magnitud más lenta que la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno. Por esta razón es importante que el electrocatalizador empleado tenga un alto desempeño tanto en selectividad y actividad catalítica, además de no sufrir

problemas de degradación química, es por esto que la utilización de platino garantiza este óptimo desempeño, aunque como se ha mencionado anteriormente, sus problemas de precio y escasos lo hacen un reto en investigación para sustituirlo²¹. El mecanismo de la ORR se encuentra en estudio actualmente. La propuesta más aceptada para la ORR en medio ácido es la presentada por Damjanovic y colaboradores²² (**figura 2**). Sus estudios plantean dos vías. La primera establece una reducción del oxígeno en forma directa con la consecuente formación de agua, por lo que también se nombra esta “Ruta directa o de 4 electrones”. Por una segunda vía el oxígeno puede llegar hasta la formación de peróxido que se reduce a agua posteriormente, o también se puede desorber y pasar a la solución. Esta ruta lleva el nombre de “Ruta Serial o del peróxido”.²² La ruta directa es la más eficiente por desprender 4 electrones, por lo que la ruta del peróxido es considerada como una ruta que afecta notoriamente el rendimiento de la eficiencia de la celda.

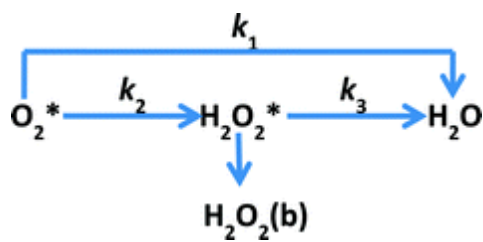


Figura 2. Mecanismos para ORR propuesto por Damjanovic y col. ²²

1.1.3. Clasificación de las Celdas de Combustible.

La **tabla 1** muestra los diferentes tipos de celdas de combustible, que se clasifican de acuerdo a diferentes tipos de combustible y/o electrolito. Así como sus principales ventajas y desventajas. La clasificación de las celdas de combustible de acuerdo a su temperatura de operación menciona como celdas de baja temperatura las que operan menores a 200°C y de alta temperatura a las que sobrepasan esta temperatura. Las celdas de alta temperatura utilizan electrolitos no acuosos, y generan potencias mayores a 1 MW. Estas celdas alcanzan mayores eficiencias, comparada con las de baja temperatura²³ teniendo aplicaciones estacionarias y residenciales principalmente.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible²².

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Temperatura (°C)	Reacciones electroquímicas	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Membrana de intercambio protónico	Polímeros sólidos ácidos	60 a 100	Ánodo $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Global: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Aplicaciones portátiles	-Disminución de volumen -Baja temperatura	-Uso Pt -Sensibilidad a impurezas del combustible
Alcalina	Solución acuosa KOH	90 a 250	Ánodo $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Cátodo $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ Global: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Naves espaciales	-Reacción catódica rápida	-Muy baja tolerancia al CO_2 de los reactantes
Metanol o Etanol directo	Polímeros sólidos ácidos	60 a 100	Ánodo $ROH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ Cátodo $6H^+ + 1/2O_2 + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ Global: $ROH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	Aplicaciones portátiles	-Fácil almacenamiento	-Uso Pt -Baja potencia -Permeabilidad de la membrana
Bioceldas	Polímeros sólidos ácidos	20 a 25	Ánodo $enzima_{re} \rightarrow enzima_{ox} + ne^-$ Cátodo $nH^+ + nO_2 + ne^- \rightarrow H_2O$ Global: $enzima + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$	Estaciones fijas	-Uso energía renovable	-Uso Pt -Baja potencia -Control de condiciones
Ácido fosfórico	Ácido fosfórico	175 a 200	Ánodo $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Global: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Estaciones fijas, de media capacidad	-Hasta 85% de eficiencia - H_2 impuro	-Uso Pt -Baja corriente -Peso y tamaño grandes
Carbonato fundido	Solución líquida de Li, Na	600 a 750	Ánodo $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Cátodo $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Global: $H_2 + 1/2O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	Estaciones fijas a gran escala	-Alta eficiencia -Variedad de combustibles	-Alta corrosión, componentes para alta temperatura
Óxido sólido	Óxidos refractarios	1000	Ánodo $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Cátodo $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Global: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Estaciones fijas a gran escala	-Alta eficiencia -Baja corrosión -Variedad de combustibles	-Componentes especiales de fabricación por alta temperatura

1.1.3.1. Principales Ventajas de las Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que se consideran como una de las formas alternativas para la obtención de energía por las siguientes razones²⁴:

- La energía generada se considera energía 100% limpia, ya que al no producirse combustión no se generan gases tipo invernadero.

- Pueden alcanzar eficiencias de hasta el 60% cuando además de la producción de electricidad se recupera calor. Estas eficiencias superan las alcanzadas por otros sistemas de generación de electricidad.
- Los sistemas no cuentan con partes móviles, por lo que son silenciosos y de mayores tiempos de vida funcional.
- La existencia de celdas para diferentes aplicaciones de alta y baja demanda energética, amplía su diversificación en el mercado.
- Se pueden acoplar a ciclos combinados de producción de energía como circuitos fotovoltaicos, sistemas eólicos etc.
- Su utilización logra independencia energética de las redes convencionales proveedoras de energía eléctrica.

1.1.3.2. Problemática de los Electrocatalizadores de Platino.

El principal problema a resolver para la introducción de las celdas de combustible a los mercados cotidianos, estriba en el uso de platino como electrocatalizador, ya que este tiene un alto costo por existir una disponibilidad limitada de este metal a nivel mundial por sus escasas en la corteza terrestre. Por otra parte, se han realizado esfuerzos por reducir la cantidad de platino utilizado, esto se logra disminuyendo el tamaño de la partícula y aumentando su dispersión, pero muchos de estos métodos de síntesis son complejos y costosos. Otro problema a solventar es que el platino sufre envenenamiento, por la presencia de monóxido de carbono (CO) en las celdas de combustible, con su consiguiente desactivación catalítica. Como podemos discernir la problemática es compleja por lo que se abre una ventana de oportunidades para la resolución de la misma.

1.1.3.3. Características de un Buen Electrocatalizador.

Las principales propiedades que un electrocatalizador en ORR son:

1. Elevada actividad específica hacia la ORR ya que esta reacción es lenta comparada con la oxidación en el ánodo.
2. Alta selectividad y actividad para descomponer las especies intermedias, buscando la ruta directa de 4 electrones.
3. Utilizar materiales de bajo costo.
4. Alta mesoporosidad con alta área superficial y gran dispersión de fase activa (nanopartículas).
5. Térmica y químicamente estables resistentes al medio ácido y tolerantes a contaminantes (envenenamiento).
6. Alta capacidad de adsorción de O₂.

1.1.3.4. Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMPC).

El nombre que recibe este tipo de celdas deriva del tipo de electrolito que usa, el cual consta de una membrana polimérica capaz de transportar los iones del hidrógeno (protones), además de tener baja permeabilidad de los gases reactantes como el hidrógeno y oxígeno. En la **figura 3** se muestra como las celdas de combustible tipo PEM constan de: dos electrodos impregnados con electrocatalizadores, capa difusora de gases, la membrana polimérica y las placas colectoras de corriente. Este ensamble membrana-electrodo lleva el nombre de MEA (membrane electrode assembly).

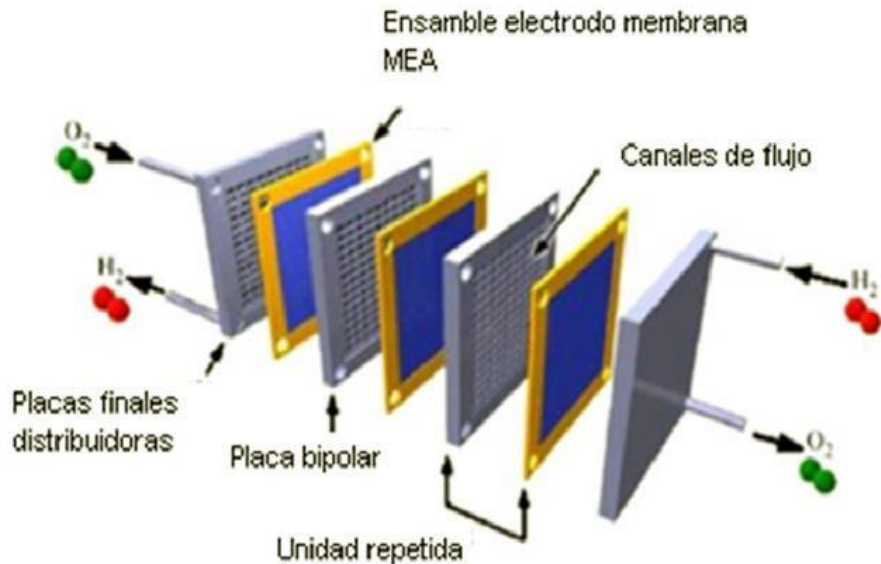
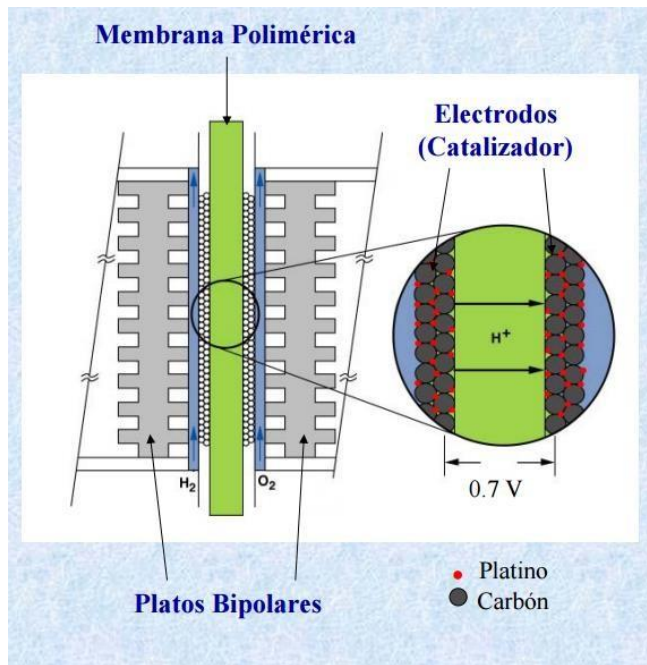


Figura 3. Componentes unitarios de una celda de combustible tipo PEM.^{25,26.}

Los electrocatalizadores (cátodo - ánodo) se encuentran como una capa delgada de 5 a 50 μm de espesor depositada sobre una capa difusora de gases o bien sobre el mismo electrolito. Esta unidad electrodo-electrolito-electrodo se puede repetir a lo largo de una celda cuantas veces lo requiera su diseño, separado por platos bipolares.

La membrana polimérica es del tipo ácido, donde los electrones son retenidos, transportando solo los iones hidrógeno (H^+) del ánodo hacia el cátodo. Su conductividad iónica dependerá de la concentración de grupos ácidos y de su hidratación, por lo que debe mantenerse humidificada. El material más ampliamente

utilizado es el Nafion™ de la marca Dupont™. Este es un polímero perfluorado tipo teflón con cadenas laterales con grupos iónicos de ácido sulfónico²⁷.

Los electrocatalizadores (electrodos) por lo general están constituidos de metales preciosos como el platino en una concentración de 0.1 a 1 mg/cm². Este electrocatalizador se encuentra disperso en partículas muy finas sobre una base de carbón poroso, buscando un contacto máximo entre las tres fases presentes: carbón-electrocatalizador – electrolito (ionómero), este diseño lleva el nombre de “Zona de triple contacto” (**figura 4**). Se utiliza presión y temperatura para maximizar el contacto y generar más sitios activos, donde ocurrirán las reacciones de oxidación y reducción.

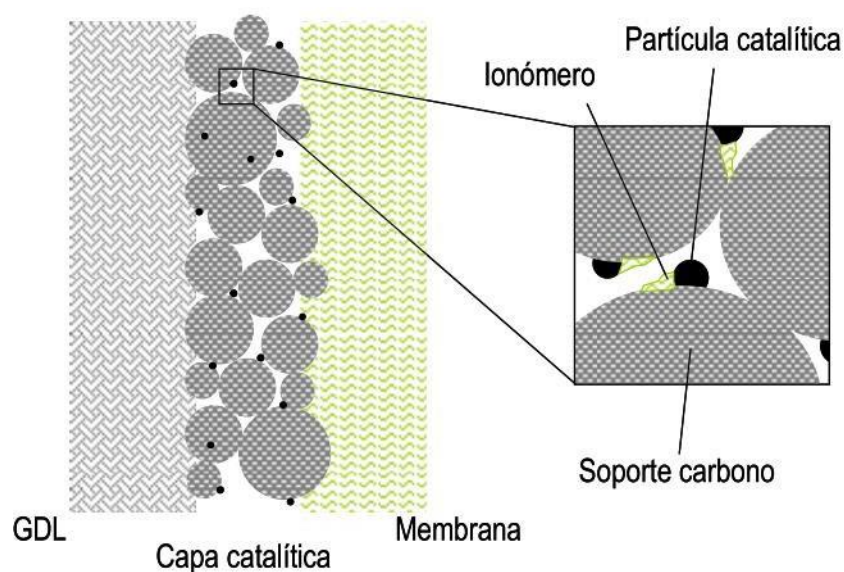


Figura 4. Zona de triple contacto: Soporte de Carbón - electrocatalizador (Pt) - Electrolito (Nafion)²⁸.

La porosidad juega un rol importante en la eficiencia de la celda, por lo que se busca un equilibrio entre la fuerza capilar y la presión del gas combustible (hidrógeno) para generar la corriente y tensión máxima. Le eficiencia de las reacciones se ve afectada por la presencia de los poros estrechos que se llenan de electrolito por efecto capilar teniendo nula actividad electrocatalítica. Por otra parte en los poros demasiados anchos el gas combustible circula libremente sin reaccionar²⁹.

1.2. Carbono: Hibridaciones y Alotropos.

El carbono con número atómico 6 y una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, posee la capacidad de adoptar tres tipos de hibridaciones de orbitales sp , sp^2 , sp^3 , creando tres estructuras básicas del carbono como los carbinos, grafito y diamante respectivamente.

Los carbinos son cadenas de carbonos con estructura estereoquímica lineal. Se presentan dos tipos: los que contienen enlaces triples y sencillos intercalados se les denomina polino y los que poseen únicamente dobles enlaces se les denomina policumuleno. Se conoce poco de esta hibridación dudándose de su existencia en forma pura³⁰.

El grafito con estructura estereoquímica trigonal plana, se puede encontrar como grafito hexagonal, formando sistemas organizados en capas de anillos hexagonales unidos por interacciones débiles, tipo metálico de muy baja energía, pero dándole una gran estabilidad. Bajo condiciones de temperatura y presión es posible transformar el carbón amorfo en grafito cristalino³¹.

El diamante se caracteriza por tener una hibridación sp^3 , esto le confiere una estereoquímica tetraédrica y una estructura cubica centrada en las caras, sumamente compacta lo que lo hace el compuesto natural de mayor dureza y conductividad térmica³².

En la **figura 5** se aprecian las diferentes combinaciones de hibridaciones que presentan diversos materiales derivados de estas tres hibridaciones primarias del carbono.

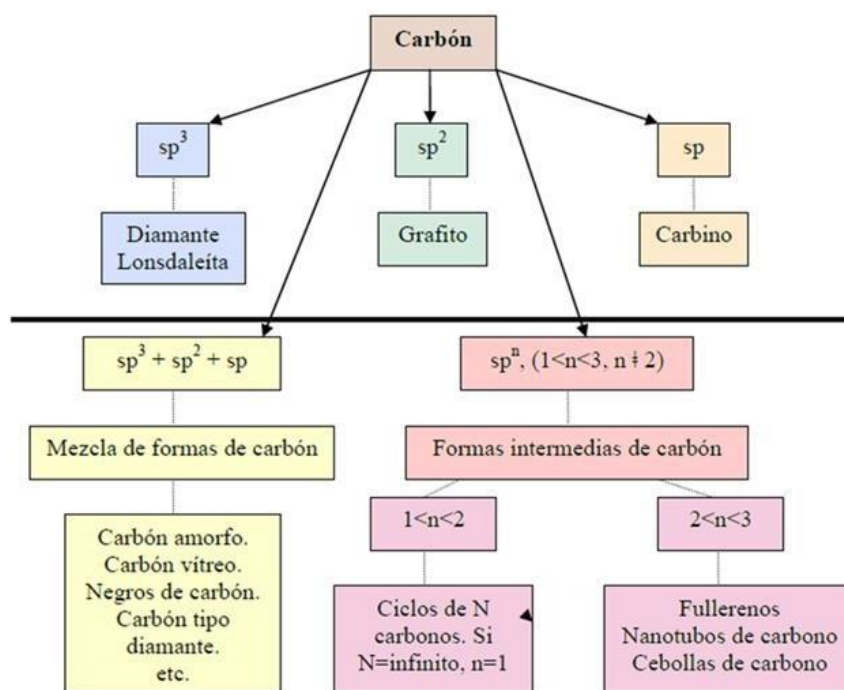


Figura 5. Clasificación de las estructuras de carbono de acuerdo a su hibridación. (Fernández P.)³³.

Hasta finales del siglo XX solo se conocían tres formas de carbono, una con estructura química amorfa como lo es el carbón producto de la pirólisis de compuestos orgánicos y dos con ordenamiento cristalino como lo son el grafito y el

diamante. No fue sino hasta 1985 que los científicos Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto y Richard E. Smalley descubrieron nuevas estructuras químicas del carbono a las que llamaron fulerenos³⁴, estructuras cerradas de unos pocos átomos de carbono con forma de esfera hueca, elipsoide o tubo. Reciben el nombre del famoso arquitecto Buckminster Fuller, creador de cúpulas esféricas sorprendentemente similares a la estructura de este alotropo. Este descubrimiento fue tan significativo que lograron obtener el premio nobel de química del año 1996. A partir de estas estructuras se comenzaron a estudiar compuestos derivados del carbono con diferentes hibridaciones. Entre los compuestos más destacados encontramos los nanotubos de carbono descubiertos por Iijima en 1991 y los grafenos, que en años recientes el estudio de estas estructuras se detono exponencialmente en el ámbito científico, siendo hoy en día uno de los temas con el mayor número de investigaciones a nivel mundial³⁵. En un inicio llamo el interés sus nuevas combinaciones en las hibridaciones de sus enlaces, pero posteriormente se descubrió un sin número de posibles aplicaciones, donde los nanotubos de carbono y grafenos destacan con propiedades tan sobresalientes como su resistencia mecánica, conductividad térmica y electrónicas.

En la **figura 6** se observa la línea de tiempo en el desarrollo de nuevos compuestos de carbono en años recientes destacando en épocas más recientes tres compuestos: los fulerenos, nanotubos de carbono y grafenos.

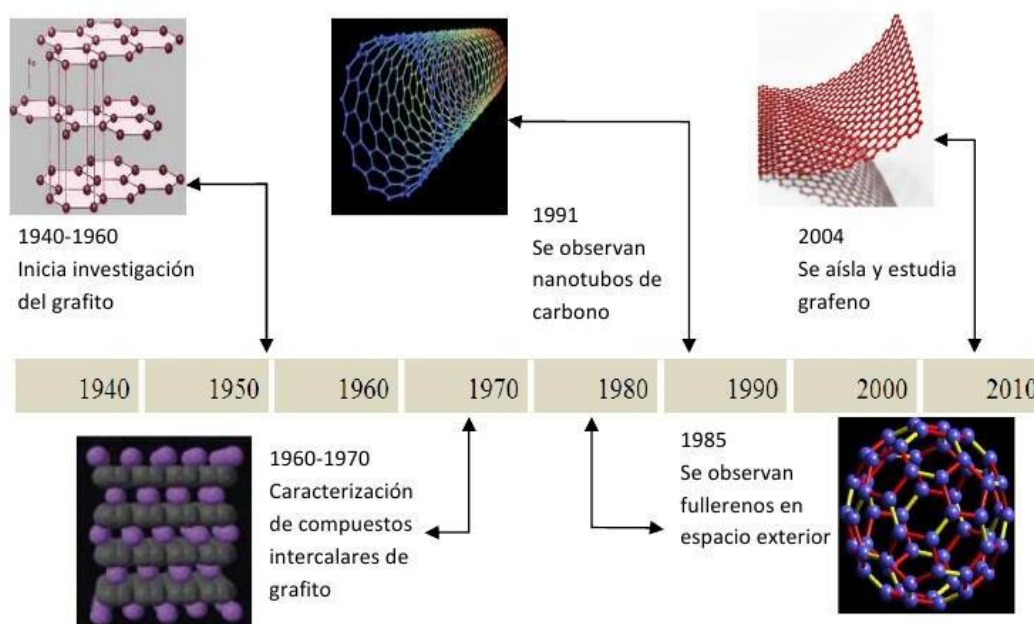


Figura 6. Línea del tiempo de las investigaciones de los alotropos del carbono en época reciente³⁶.

1.2.1. Nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como lo son también el grafito y el diamante. Para definir un nanotubo de carbono podemos decir que consiste en una hoja de grafito (grafeno), la cual está enrollada formando un cilindro hueco de diámetro nanométrico y que puede llegar a medir algunos milímetros de longitud³⁷. Existen varias formas de enrollar una lámina en un cilindro, es por esto que hay numerosos tipos de nanotubos, a este arreglo se le denomina quiralidad y determina sus propiedades. Otra forma de clasificar los nanotubos es tomando en cuenta el número de capas de las que está formado; nombrándose monocapa o de pared sencilla aquellos compuestos por una laminilla de grafeno enrollado formando un cilindro (SWNT, por sus siglas en inglés, single walled nanotubes)³⁸. El otro tipo de estructuras son los llamados multicapa o de pared múltiple, siendo estos tubos concéntricos (MWNT, por sus siglas en inglés, multi walled nanotubes)³⁹. Desde el descubrimiento oficial de los nanotubos, se abrió un amplísimo panorama de investigación, debido a las excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, por mencionar algunas, de estos materiales nanoestructurados. Muchas aplicaciones de los nanotubos están aún en los laboratorios de las empresas y se espera que salgan al mercado en un futuro inmediato. En microelectrónica ya se ha propuesto el uso de los NTC en aplicaciones tan diversas como transistores TFT flexibles, memorias no volátiles, conectores verticales de solo 150 nm compatibles con la tecnología CMOS y disipadores térmicos de calor, se cree que en los próximos años estas aplicaciones se incorporaran a productos de consumo a nivel mundial³¹.

1.2.1.2 Quiralidad en los Nanotubos de Carbono.

La clasificación de los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) depende de que el plegamiento estructural se forme de manera que los anillos hexagonales tengan un plano de simetría o no, al eje del cilindro o también llamada quiralidad. Dando tres diferentes formas denominadas: zigzag, quiral y armchair⁴⁰. El tipo de estructura confiere diferentes propiedades. Los tipos zigzag y armchair son conductores eléctricos, mientras que los del tipo quiral son semiconductores. (**Figura 7**).

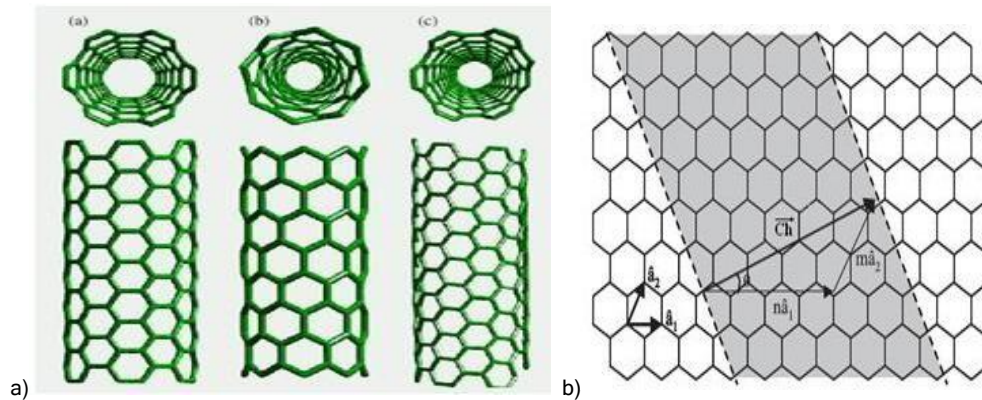


Figura 7. a) Tipos de estructuras de nanotubos de carbono - armchair, zigzag y quiral. b) Vectores unitarios y vector quiral⁴⁰.

1.2.2. Grafenos.

Los grafenos son estructuras nanométricas laminares bidimensionales, alotropos del carbono que están constituidos por átomos densamente empaquetados en una red cristalina de forma de panal, cuentan con varios átomos de grosor, sus enlaces son del tipo covalente que se forman a partir de la superposición de los híbridos sp^2 de los carbonos enlazados⁴¹. En la **figura 8** se observa como otras formas alotrópicas de carbono como los grafitos, fullerenos y nanotubos de carbono son placas de grafeno, dispuestas geoméricamente en planos tridimensionales.

En el 2004 fueron redescubiertos por un grupo de investigación de la universidad de Manchester y un grupo de investigación ruso, liderados por Dr. Kostya Novosclor, realizando las primeras publicaciones sobre este material⁴². El término grafeno comprende hasta un máximo de 10 capas superpuestas, pero algunas clasificaciones toman otro criterio para denominarlas como: estructura de monocapa, bicapa y estructuras de 3 a 10 capas son consideradas hojas de grafeno espesas. Su estabilidad en su arreglo hexagonal en su estructura laminar casi libre de defectos o impurezas y las interacciones de los electrones que recorren la red grafitica bidimensional, otorga un sin número de propiedades físicas, químicas, mecánicas y electrónicas. Entre sus propiedades de mayor impacto y aplicación están su alta conductividad térmica y eléctrica, soportar radiación ionizante, ligereza, flexibilidad, transparencia, elasticidad y dureza elevadas, etc. Entre sus aplicaciones más prometedoras están en la fabricación de transistores de nueva generación, pantallas táctiles y flexibles, celdas de combustible⁴³, músculos artificiales y supercondensadores⁴⁴.

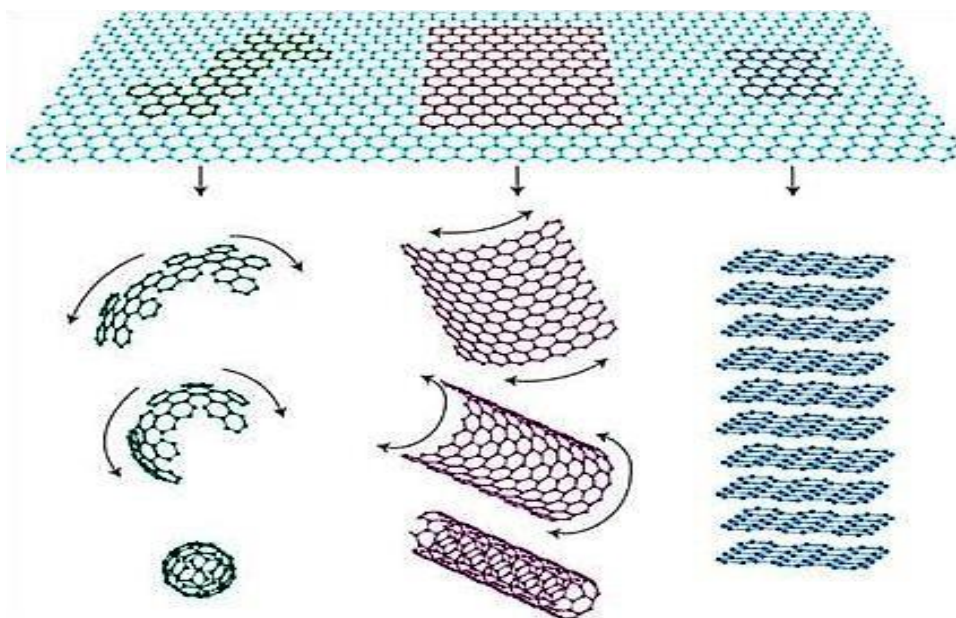


Figura 8. Formas alotrópicas del carbono, fulerenos, nanotubos de carbono y grafito las cuales provienen de arreglos espaciales de las hojas de grafeno³⁶.

1.2.2.1. Propiedades electrónicas del grafeno.

El grafeno está compuesto por un arreglo hexagonal de átomos de carbono con orbitales híbridos tipo sp^2 , conformando una estructura trigonal plana en el que cada átomo de carbono forma un enlace covalente tipo sigma (σ) con otros átomos vecinos separados 1.42 Å. El orbital 2p remanente se encuentra perpendicular al plano (**figura 9**), lo que origina un solapamiento lateral entre estos dando lugar a un estado electrónico no localizado denominado sistema pi (π). El electrón que se encuentra entre estos orbital esta débilmente ligado, lo que le permite saltar de un orbital a otro, por encima y debajo del plano del grafeno. El gran desplazamiento de los electrones π deslocalizados a través del plano de la red grafitica determina en gran medida las propiedades electrónicas y por lo tanto electroquímicas del material⁴⁵.

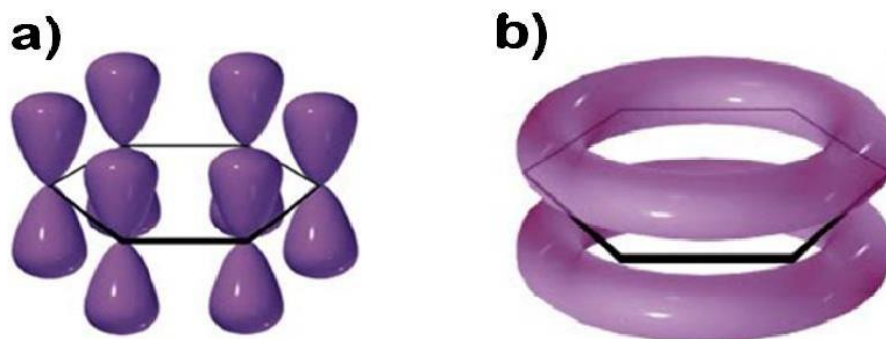


Figura 9. a) Enlaces p remanentes y perpendiculares al plano de los enlaces Carbono-Carbono. b) Orbitales de enlace π que toman la forma de una distribución electrónica continua por encima y por debajo del anillo bencénico⁴⁶.

1.2.3. Métodos de síntesis de grafenos y nanotubos de carbono.

Hoy en día existen una gran cantidad de métodos de síntesis, tanto para nanotubos de carbono como de grafenos, algunas de ellos sumamente sencillos, como es la obtención de nanotubos mediante flama directa reductora y de grafenos mediante tracción mecánica de una cinta adhesiva tal como lo realizaron sus descubridores⁴⁷, hasta el uso de sistemas más sofisticados como lo son la ablación laser o descarga de arco eléctrico. Entre las técnicas más comunes donde se han podido sintetizar estos dos materiales están spray pirólisis y deposición química de vapor (CVD), estos métodos cuentan con la ventaja de poder incorporar fácilmente dopantes en las estructuras carbonosas⁴⁸ y poder variar las condiciones de síntesis para optimizar las propiedades de los carbonos nanoestructurados.

1.2.3.1. Método spray pirólisis.

El método de spray pirólisis consiste en la nebulización de una solución precursora de solventes o hidrocarburos como fuente de carbón y la utilización de un catalizador, pudiendo ser estas partículas metálicas como fierro, cobalto, níquel o metallocenos. Esta solución se atomiza hacia el interior de un tubo, generalmente de cuarzo o vidrio, colocado dentro de un horno tubular con un flujo de argón como gas de arrastre. La temperatura de síntesis se varía en un intervalo de 700 °C hasta 1000 °C. Los estudios de Aguilar y colaboradores explican el mecanismo de formación a partir del que los anillos bencénicos y del metalloceno, donde estos se fraccionan por la termólisis, realizándose a la par reacciones de deshidrogenación y condensación de los anillos bencénicos que por acción catalítica del metal reducido forma redes grafíticas, constituyendo las paredes de los NTC⁴⁹. (**Figura 10**).

La capa de nanotubos de carbón de pared múltiple que se forma en la superficie interna del tubo de cuarzo, esta se remueve mecánicamente para su posterior caracterización. Es un método relativamente sencillo, con la utilización de poca infraestructura, con respecto a otros métodos se obtienen altos rendimientos, con la limitante de no obtener NTC de pared sencilla (SWNT).

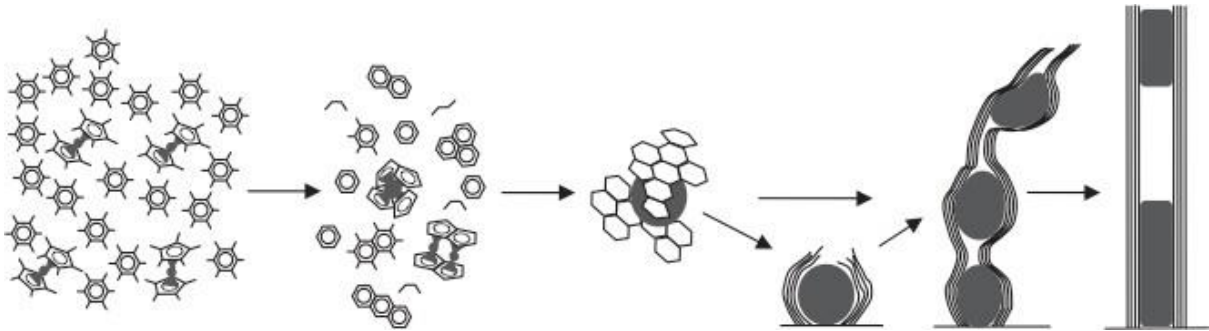


Figura 10. Mecanismo de crecimiento de los NTC por el método de Espray Pirólisis. (Aguilar-Elguezabal et al, 2006)⁴⁹

1.2.3.2. Método deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD por sus siglas en inglés).

La deposición catalítica en fase de vapor, aun cuando era un método conocido fue hasta 1993 cuando los nanotubos se pudieron sintetizar mediante este proceso. En el método CVD, normalmente se prepara un sustrato con una capa de metal, como el níquel, cobalto, oro o una combinación de estos. Las nanopartículas de metal se pueden producir también, por otros medios incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse por crecimiento controlado, están relacionados con el tamaño de las partículas de metal⁵⁰. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o mascaradas de metal), o por la adición de agua regia sobre la capa de metal. El sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 °C. Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor, un gas de proceso tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno y otro gas que se usa como fuente de carbono pudiendo ser: acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal, el gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la adhesión entre las partículas catalíticas y el sustrato⁵¹. CVD es un método muy frecuente utilizado para la producción comercial de nanotubos de carbono. Para este propósito las nanopartículas de metal, se mezclarán cuidadosamente con un soporte catalizador por ejemplo MgO, Al₂O₃, etc.,

para incrementar el área de superficie específica, en aras de una mayor producción de la reacción catalítica con las partículas de metal⁵². Otra cuestión de la ruta de síntesis es la eliminación del soporte catalítico mediante un tratamiento ácido, lo que algunas veces podría llevar a la destrucción de la estructura original de los nanotubos. Algunos soportes catalíticos alternativos que son solubles en agua, como el cloruro ferroso, han demostrado ser efectivos para el crecimiento de nanotubos⁵³. Ajustando adecuadamente la geometría del reactor, es posible sintetizar nanotubos verticalmente alineados, perpendiculares al sustrato, una morfología que ha sido del interés de los investigadores interesados en las ramas de electrónica y catálisis⁵⁴. De los métodos desarrollados para la síntesis de nanotubos, la técnica CVD se muestra como una de las más prometedoras para el escalamiento industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD, de los diferentes métodos de obtención de nanotubos. Esta técnica es la única capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado⁵¹. Sin embargo, en las demás técnicas, los nanotubos deben ser recopilados posteriormente. Los lugares de crecimiento son controlables por deposición cuidadosa de un catalizador. Además no hay otros métodos de crecimiento, por ahora, que se hayan desarrollado para producir nanotubos alineados verticalmente⁵⁵.

1.2.3.4. Mecanosíntesis.

Esta técnica de síntesis también llamadas molienda mecánica, aleado mecánico, mecanoactivación y/o atrición mecánica. Esta diversidad de nombres va en función de los materiales utilizados ya sean metales o cerámicos en estado cristalino o amorfo. Este método es considerado como una técnica fría, debido a que se basa fundamentalmente en reacciones de estado sólido producidas por procesos de difusión atómica, debido a una enérgica molienda mediante la utilización de bolas en movimiento con alta energía cinética⁵⁶. En la actualidad la utilización de esta técnica tiene una gran demanda en la ciencia de los materiales sobre todo metálicos ya que este método permite mejorar el control de sus propiedades físicas como puntos de Curie, dureza resistencia a la corrosión y a la ruptura etc.⁵⁷ Entre las ventajas que presenta la mecanosíntesis, es que se alcanzan a producir mayores cantidades de material que por otras técnicas de síntesis. Experimentalmente se utilizan principalmente dos tipos de molinos de alta energía como lo son los planetarios y los sistemas vibracionales. Ambos sistemas usan generalmente un vial donde se coloca el material a procesar y las herramientas para la acción metálica, usualmente bolas de acero endurecido, pero también pueden ser de materiales cerámicos duros. El movimiento de agitación sobre el vial impartido, por uno como otro tipo de sistema, produce de manera repetida, la fractura y soldadura a frío del material al interior del vial. De acuerdo a las características de cada sistema, el contacto de las bolas con la

muestra será diferente en cada uno de ellos. Generalmente los sistemas planetarios son considerados como sistemas de menor energía mecánica debido a que el contacto de las bolas con el material es más permanente, en tanto que los sistemas vibratorios son considerados como sistemas de alta energía debido al impacto sobre el material, que resulta ser más puntual y localizado⁵⁸.

La mecano-síntesis es un método posible de ser usado para producir:

- Compositos de polvos metálicos con una microestructura controlada.
- Soluciones solidas extendidas supersaturadas
- Soluciones solidas amorfas
- Materiales metálicos nanoestructurados
- Materiales metálicos nano vítreos

Existe poca bibliografía acerca de la utilización de este método para sintetizar grafito exfoliado, aun cuando la obtención original de los grafenos fue mediante exfoliación mecánica, entre los trabajos más recientes se encuentran los de Knieke y colaboradores⁵⁹ que proponen síntesis de grafito mediante laminación mecánica utilizando molinos convencionales y un agente exfoliante. Estrada y colaboradores⁵⁷ en 2011 propone la utilización de molienda de alta energía para la síntesis de grafenos usando grafito natural y aluminio como agente exfoliante el cual se remueve mediante lixivaciones con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio.

1.2.4. Carbón Amorfo – Semicristalino.

Esta forma alotrópica del carbón es una de la más común de encontrar, debido principalmente a que es producto de la pirólisis de cualquier compuesto orgánico o del proceso denominado carbonificación⁶⁰, que es la transformación de los materiales orgánicos por migración paulatina a temperaturas moderadas y presión en turbas y carbones, debido a la deshidrogenación incompleta⁶¹. Estos compuestos presentan en su estructura átomos de carbón en formas irregulares y desordenadas. Como se mostró en la **figura 5**, el carbón semicristalino está formado por una conjunción de hibridaciones sp , sp^2 y sp^3 formando mezclas con dominios cristalinos a corto alcance. En este rubro se incluyen varios materiales de interés práctico como los son: carbón activado, carbón pirolítico, coque, fibras de carbono, mesofase carbonosa, negros de carbono, etc.⁶².

1.2.4.1. Fibras de carbono.

Son fibras sintéticas constituidas por filamentos de 5-10 μm de diámetro, obtenidas industrialmente de la pirólisis de fibras de poliacrilonitrilo, estos filamentos se entrelazan para formar las fibras de carbono, logrando con esto altas propiedades mecánicas similares a las del acero, con la ventaja de su ligereza⁶³. Su principal aplicación estriba en la fabricación de materiales compuestos polímero-fibra de carbono. Su estructura es similar a la del grafito, presentando hibridación sp^2

combinada con hibridación sp^3 tipo diamante, constituyendo láminas de átomos de carbono ordenados en un patrón hexagonal regular. A diferencia del grafito donde la estructura tiene un orden cristalino conformado por hojas paralelas, la fibra de carbono es un material mayormente amorfo donde los planos se entrecruzan al azar, logrando con esto su alta resistencia mecánica.

1.2.4.2. Fibras comerciales Kevlar™ y Twaron™ (Precursores de Fibras de carbón).

Estas fibras aparecieron comercialmente a partir de 1972, introducidas por la compañía Dupont™, perteneces al grupo de las aramidas, su características principales son su alta resistencia mecánica, ligereza y alta resistencia química y térmica, debidas a que su estructura presenta alto grado de orientación molecular a la vez que un gran número de interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos amidas (*figura 11*), logrando un alto grado de empaquetamiento en las fibras.⁶⁴ Los laboratorios Azkonobel desarrollaron una fibra con estructura química muy similar que comercializan con el nombre de Twaron™. Estas para-aramidas se sintetizan a partir de la reacción de para-fenilendiamina (PPD) y cloruro de tereftaloilo fundido. La producción de p-fenilendiamina es difícil debido a la diazotización y el acoplamiento de la anilina. El PPD y el cloruro de tereftaloilo se hacen reaccionar mediante el uso de N-metilpirrolidona como disolvente de reacción (*figura 12*).

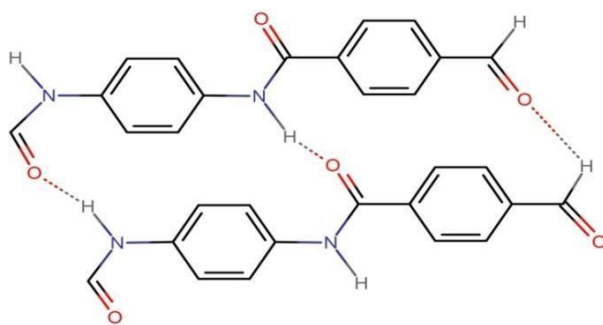


Figura 11. Estructura de p-aramida (Kevlar™, Twaron™).

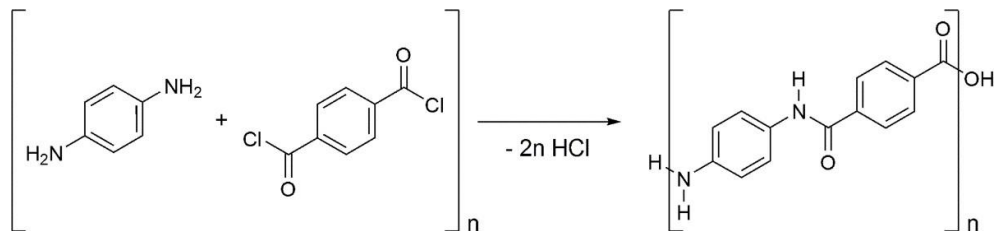


Figura 12. Síntesis de Kevlar™ a partir de para-fenilendiamina y cloruro de tereftálico.

12.4.3. Pirólisis de fibras poliméricas para obtención de fibras de carbono.

El proceso de pirólisis de fibras poliméricas es la forma actual de producir fibras de carbono. A nivel industrial se utiliza como precursores fibras poliméricas de poliacrilonitrilo. Las fibras tienen un proceso en parte químico y en parte mecánico, donde el precursor es estirado en largos hilos o fibras, posteriormente se calienta a temperaturas cercanas a los 3000°C en atmósfera inerte (proceso de carbonización) pasando por varias etapas isotérmicas de larga duración, dependiendo de la calidad del producto a obtener. A lo largo de la historia se han utilizado diversos materiales para su síntesis, podemos mencionar breas de carbón, de petróleo y de resinas fenólicas⁶⁵.

1.2.4.4. Activación de las fibras de carbono.

La activación del carbón tiene como fin principal aumentar la porosidad y el área específica. Este proceso puede ser químico o físico como lo clasifican los expertos del tema⁶⁶. La activación física se puede realizar mediante vapor de agua y bióxido de carbono (CO₂)⁶⁷ con un tratamiento térmico a 700 °C, logrando extraer átomos de carbono en forma de monóxido de carbono (CO), originando huecos o poros. La activación química utiliza compuestos como ácido fosfórico (H₃PO₄)⁶⁸, Cloruro de zinc (ZnCl₂)⁶⁹, Hidróxido de potasio (KOH)⁷⁰, estos actúan reaccionando con el carbón y de igual manera produciendo porosidad. Mediante estos procesos se alcanzan áreas de 500 a 2000 m²/g lo que los hace materiales muy atractivos para procesos catalíticos y como absorbentes.⁷¹

1.3. Dopado de nanotubos de carbono y grafenos con nitrógeno.

La inclusión de heteroátomos (P,Br,N) o la generación de defectos producen la modificación de las estructuras tanto de grafenos como nanotubos de carbono y carbón amorfo, abriendo un amplio panorama para la investigación, ya que se ha visto como estas inclusiones provocan la modificación en las propiedades de estos

materiales⁷². El dopado de los nanotubos de carbono no es nuevo, surgido casi de manera paralela al desarrollo de las síntesis de estos. El doparlos conlleva a cambiar su estructura atómica y electrónica, obteniendo una gama de nuevos materiales con propiedades muy sobresalientes⁷³. Como se mencionó anteriormente se descubrió que colocando los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno empaquetados de forma apretada y alineando verticalmente, se obtenía un catalizador con actividad electrocatalítica semejante a la reportada con platino en medio alcalino en la ORR⁷⁴, este metal se usa de forma habitual para ayudar al oxígeno a reaccionar dentro de la celda de combustible. Hasta ahora, el platino se consideraba el mejor catalizador, pero ahora los nanotubos de carbono con trazas de nitrógeno han logrado resultados buenos en la reacción de reducción del oxígeno tanto en medio ácido como alcalino. Otra de las ventajas es que los nanotubos de carbono, conocidos por su robustez mecánica y eléctrica, podrían superar otros de los inconvenientes asociados al platino, como es que el monóxido de carbono se adhiere a la superficie del platino haciéndolo menos efectivo catalíticamente. Además estos materiales han demostrado tener una alta estabilidad operativa con respecto al platino⁷⁵.

1.3.1. Formas de inserción del nitrógeno en la red cristalina.

La incorporación del nitrógeno puede ocurrir en cuatro configuraciones donde el nitrógeno puede encontrarse enlazado en la red de carbonos como se observa en el esquema de la **figura 13**. Encontramos en enlace piridínico (N1) formando anillos de seis elementos siendo uno de ellos el nitrógeno en los bordes o en los defectos internos de la red de carbonos. El enlace pirrólico (N2) se presenta cuando un átomo de nitrógeno se une a dos átomos de carbono formando anillos de 5 miembros, también encontrados en los bordes de la red grafitica. El enlace tipo cuaternario o grafitico (N3) se presenta cuando el átomo de nitrógeno sustituye uno de carbono en el anillo hexagonal alterando en menor grado la geometría de la red. Otro tipo de enlace menos común es el piridínico oxidado (N4) donde el átomo de nitrógeno está unido a dos átomos de carbono y un oxígeno. Como se mencionó anteriormente este dopado con nitrógeno al igual que otros heteroátomos como boro y azufre pueden involucra un incremento de la reactividad química de los nanotubos y grafenos. Los estudios más recientes se encaminan a comprender la actividad química en la vecindad de sitios dopados con nitrógeno. Es conocido que el dopaje induce defectos a lo largo de las paredes de los nanotubos incrementándose la actividad de estos como lo comenta Mou y colaboradores⁷⁶ que al alcanzar una temperatura arriba de 500°C, los enlaces piridínicos pasan a grafiticos, encontrándose estos dentro de la red cristalina y los piridínicos y pirrólicos en los bordes⁷⁶. Zhang y colaboradores⁸⁶ mencionan que hay una mejora en la actividad catalítica en la reacción de ORR, atribuida a los nitrógenos piridínicos y cuaternarios. Para la determinación de los tipos de enlaces presentes en una muestra, nos

apoyamos en las técnicas analíticas de Raman y XPS, ya que son de gran ayuda para identificar el tipo de inserción de nitrógeno en la red gráfica.⁷⁷

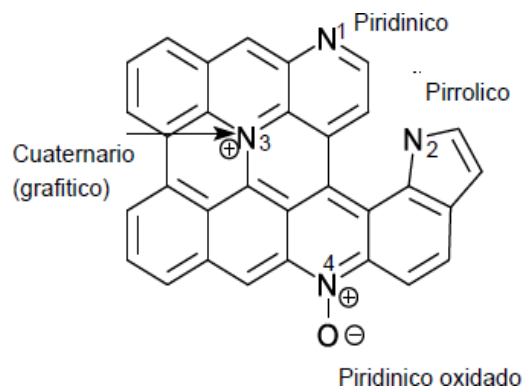


Figura 12. Esquema de las diferentes formas de incorporación del nitrógeno en las redes gráficas.

1.3.2. Comportamiento electroquímico de los NTC y grafenos al ser dopados con nitrógeno.

Los materiales carbonosos con configuración electrónica sp^2 tienen electrones tipo pi (π), estos se trasladan en una forma de flujo libre, esto es debido al tipo de hibridación que presentan. Este flujo electrónico hace de estos materiales potenciales catalizadores para reacciones que necesitan electrones, como lo es la ORR. La problemática estriba en que estos electrones se consideran poco reactivos para ser utilizados en la ORR, por lo que el dopado con átomos de nitrógeno produce que los electrones del carbono pueden interactuar mediante conjugación con los pares electrónicos libres provenientes del nitrógeno y poder ser aprovechados para la ORR⁷⁸. La participación del nitrógeno como dopante en los materiales nanoestructurados de carbono para su utilización como catalizadores en las reacciones electroquímicas para celdas de combustible aún no se conoce completamente. Se plantea que, dependiendo del método de síntesis y del material carbonoso la actividad electrocatalítica puede ser atribuida a los diferentes tipos de enlaces C-N mencionados en la sección anterior. Basándose en que el nitrógeno posee un electrón adicional comparado con el carbono, podría esperarse que al sustituir un átomo de N por uno de C se tendría un material semiconductor tipo-N. Sin embargo, una sustitución directa de los átomos de carbono no es la única posibilidad de incorporar nitrógeno a la red cristalina. Otra opción es la incorporación de nitrógeno en las paredes de la red gráfica, provocando un reordenamiento de los átomos en las fronteras de grano, creando una nueva geometría, generando materiales semiconductores tipo-P⁷⁹.

Estudios recientes mencionan que la modificación de la superficie de las hojas del grafeno dopado presenta superficies químicamente activas para la reacción de ORR. Esto podría deberse a la ausencia de bandas-d en el orbital de valencia atómica. Terrones y col⁸⁰ reveló que a través de cálculos ab initio y microscopia de efecto túnel que la inclusión de nitrógeno en los grafenos eleva la energía de Fermi en el estado donante y reduce la banda prohibida, permitiendo la inclusión de hidrógeno logrando con esto obtener propiedades metálicas, permitiendo catalizar la reacción de reducción del oxígeno. Okamoto y colaboradores⁸¹ realizaron estudios de simulación del proceso ORR usando medio ácido con grafeno nitrogenado ellos encontraron que el oxígeno es reducido a H₂O a través de un mecanismo análogo al presentado por el platino. Por otra parte, Ozaki y colaboradores estudiaron la adsorción del oxígeno en diferentes sitios del grafeno dopado, encontrando que algunas estructuras facilitan la adsorción más que otras. Estos primeros estudios proveen entendimientos preliminares de la reacción ORR catalizada con grafeno dopado con nitrógeno⁸². W. Y. Wong y colaboradores⁷² hacen una recopilación de los estudios realizados a la fecha mostrando las siguientes conclusiones: 1.- Los compuestos de carbono dopados con nitrógeno permiten actuar como catalizadores de la ORR a través de la adsorción de oxígeno que se lleva a cabo en los átomos de carbono adyacentes a los átomos de carbono dopados con nitrógeno a lo largo de la matriz grafitica. 2.- No es posible determinar si el nitrógeno piridínico o grafitico en la matriz de carbono sean responsables de la ORR, tanto en medios ácidos como básicos. 3.- Aumentando la cantidad de nitrógeno dopante se ve que incrementa la actividad de la ORR, por lo que es necesario buscar los métodos de síntesis que lleven a una cantidad máxima de catalizador para aplicaciones como son las celdas de combustible. Como podemos ver hasta hoy en día, los estudios para determinar por qué los diferentes compuestos derivados del carbón dopados con nitrógeno logran buenos desempeños como electrocatalizadores no se han podido esclarecer a fondo, encontrándose que existe un amplio panorama de estudio en la materia ya que abarca diferentes campos de estudio, desde el comportamiento electroquímico, electrónico, estructura atómica y cristalina. Lo que sí es un hecho es que el método de síntesis toma un rol preponderante en el desempeño de las propiedades del material⁸³.

1.4. Estado del Arte de la síntesis de carbón dopados con nitrógeno.

Como se mencionó en un inicio, a partir del 2009 las publicaciones se han ido incrementando significativamente. Podemos observar en la **figura 14** que los estudios relacionados con grafenos dopados lleva la delantera, ya que algunos grupos de investigación han incursionado en el dopado con nitrógeno sobre grafeno para muy diversas aplicaciones, como absorbentes de gases⁸⁴ y sensores⁸⁵ etc.

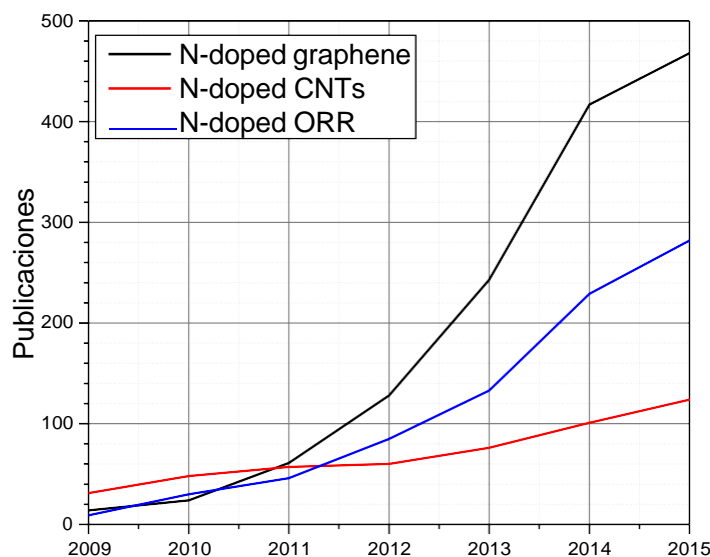


Figura 13. Publicaciones por año de Grafenos, Nanotubos de carbono y materiales dopados con nitrógeno para la ORR del 2009-2015. (Fuente de información Scopus).

1.4.1 Antecedentes de Grafenos dopados con Nitrógeno

Aun cuando existe un sinnúmero de aristas relacionadas con esta nueva rama de estudio, presentamos a continuación los estudios más recientes relacionados con tres diferentes materiales a sintetizar en este trabajo, mencionando los precursores utilizados, así como los diferentes métodos de síntesis utilizados por los grupos de trabajo de investigación. Las tablas **2 y 3** nos muestra los trabajos más recientes sobre grafenos y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, relacionados con nuestro objeto de estudio, donde las condiciones experimentales utilizan precursores nitrogenantes como urea, polianilina, melanina etc. y los métodos más utilizados de síntesis como son los métodos Hummer, pirólisis y CVD. En la **tabla 2** observamos como recientemente existe una tendencia a sintetizar electrocatalizadores dopados con nitrógeno, con la adición de un metal no noble que podía ser Fe, V, Co, Na, etc., esto es debido a que recientes estudios proponen una sinergia carbón-nitrógeno-metal con mejoras significativas en la actividad electrocatalítica en la ORR.⁸⁶

Tabla 2. Estudios más recientes de grafenos dopados con nitrógeno.

Catalizador a sintetizar	Precursores	Método de preparación	Grupo de investigación
Grafeno dopados con N	NH ₃	CVD	(Zhu, He y col. 2016) ⁸⁷
Grafeno/Na dopados con N	Dicianodiamida	Molienda/Pirólisis	(Ma, Huang y col. 2016) ⁸⁸
Grafeno dopado con N	Melamina	GO/Pirólisis	(Bayram, Yilmaz y col. 2016) ⁸⁹
Grafeno/Nitruro de Vanadio	Sulfato de vanadio/cianamida	Método Hummer/Pirólisis	(Balamurugan, Karthikeyan y col. 2016) ⁹⁰
Grafeno dopado con N	Carbohidrazida	Metodo Hummer	(Man Jiang y col.2016) ⁹¹
Grafenos/NTC/dopados con N	Urea/Cianamida	Método Hummer/Pirólisis	(Ratso, Kruusenberg y col. 2014) ⁹²
Grafeno dopados con N	polianilina	Método Hummer/Pirólisis	(Mo, Zheng y col. 2014) ⁹³
Grafeno dopados con N/Fe	Urea	Método Hummer/Pirólisis	(Liu, Zhang y col. 2012) ⁸⁶

1.4.2. Antecedentes de Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Tabla 3. Estudios más recientes de Nanotubos dopados con nitrógeno.

Catalizador	Precusores de Nitrógeno	Método de preparación	Grupo de investigación
NTC dopados con N	Acetonitrilo Piridina	CVD	(Ombaka, Ndungu y col. 2016) ⁹⁴
NTC dopados con N	Melamina/Urea	CVD/Molienda alta energía	(O.S.G.P. Soares y col. 2016) ⁹⁵
NTC dopados con N	Polianilina	CVD/Pirólisis	(Wu, G. y col. 2016) ⁹⁶
NTC dopados con N-Ni-Fe	NiFe-MgO/Acetonitrilo	CVD/Pirólisis	(Kim, Jang y col. 2016) ⁹⁷
NTC dopados con N	NH ₃	Electrohilado/Pirólisis	(Tian, Zhao y col. 2015) ⁹⁸
NTC - Grafeno dopados con N	Urea/diciandiamida	CVD/Pirólisis	(Ratso, Kruusenberg y col. 2014) ⁸⁴
NTC dopados con N-Co	Etilenediamina, nitrato de cobalto y sulfato de hierro	CVD/Pirólisis	(Wong, Daud y col. 2014) ⁷²
NTC dopados con N	Cianamida	CVD/Pirólisis	(Higgins, Wu y col. 2012) ⁹⁹

1.4.3. Antecedentes de Aramidas pirolizadas/activadas auto- dopados con nitrógeno.

Los estudios relacionados con fibras de carbono pirolizada y activadas son escasos y por lo que respecta a la utilización de estos materiales para aplicaciones electroquímicas son casi nulos. R.H. Bradley ¹⁰⁰ realizó estudios pirólisis de fibras de Kevlar para aplicaciones como absorbentes, demostró mediante la técnica de XPS que las fibras de carbono obtenidas contenían nitrógeno insertado en la red grafitica en formas de dopado piridínico y cuaternario. No se han encontrado estudios relacionados a fibras de carbono dopadas con nitrógeno para aplicaciones como electrocatalizadores en celdas de combustibles. La **tabla 4** nos muestra trabajos relacionados con aramidas pirolizadas y/o activadas con la utilización de diversas técnicas analíticas.

Tabla 4. Estudios relacionados con aramidas pirolizadas/activadas autodopadas con nitrógeno

Tipo de estudio	Método de preparación	Grupo de investigación
Síntesis y caracterización de fibras pirolizadas de Kevlar	Pirólisis	L. Giraldo y col. 2007 ¹⁰¹
Estudios de pirólisis nomex	Pirólisis	S. Villar Rodil y col. 2001 ¹⁰²
Mecanismos y subproductos de la pirólisis y activación de hojuelas de Kevlar	Pirólisis	Cuesta y col. 1997. ¹⁰⁶
Pirólisis/activación del Kevlar, introducción de N en la red grafitica	Pirólisis	R.H. Bradley y col.1997 ¹⁰⁰
Estudios de FTIR y termoanálisis de fibras pirolizadas-activadas de Kevlar	Reacción adición-condensación, pirólisis	Mosquera y col.1994 ¹⁰³

2. Justificación

Recientemente se han desarrollado, nuevos electrocatalizadores mediante la utilización de nanotubos de carbono y grafenos dopados con nitrógeno, alcanzando actividades catalíticas muy cercanas a las obtenidas con platino, en la reacción de reducción del oxígeno (ORR) para celdas de combustible. El desarrollo de estos nuevos electrocatalizadores podría dar un nuevo panorama en la viabilidad económica de las celdas de combustibles tipo PEM.

Se proponen como aportaciones de este proyecto, la utilización de grafenos obtenidos de grafitos exfoliados por un método alternativo, como lo es la mecanosíntesis, utilizando molienda de alta energía. Las publicaciones sobre síntesis de grafenos nitrogenados con este método son escasas. Las principales ventajas de este método son la obtención de cantidades mayores de material sintetizado comparados con otros métodos, además de no tener que utilizar la etapa de reducción del grafito oxidado ya que la muestra nunca está sujeta a reactivos oxidantes. Todo esto nos da una síntesis más económica y ecológica en su producción.

Otra propuesta es la obtención de electrocatalizadores en forma de fibras de carbono a partir de la pirólisis de fibras poliméricas comerciales (Kevlar™, Twaron™). Estos materiales tienen ventajas principalmente económicas ya que parten de precursores de muy bajo costo. Además, su síntesis es relativamente sencilla y no daña al ambiente. El atractivo del tema es la nula literatura existente sobre aplicación de estos materiales como electrocatalizadores para celdas de combustible. También se propone un mecanismo de pirólisis de estas aramidas y la posible inclusión de nitrógeno en la formación de las redes gráficas.

Como ya se mencionó anteriormente, el mecanismo de interacción entre la red gráfica y el nitrógeno en la ORR es poco conocido, el presente estudio aporta una alternativa no reportada del posible intercambio electrónico, así como sus posibles vías para lograr su función catalítica.

3. Hipótesis.

La utilización de NTC y grafenos nitrogenados obtenidos por los métodos de síntesis espray pirólisis - CVD y mecano-síntesis, con diferentes precursores de nitrógeno y la utilización de fibras poliméricas pirolizadas/activadas, alcancen eficiencias equiparables en la actividad electrocatalítica en la reacción de reducción del oxígeno en medio ácido a las reportadas por catalizadores comerciales base Carbón/20%Platino.

4. Objetivos.

4.1. Objetivo general.

Caracterizar y estudiar las propiedades electrocatalíticas de nanotubos de carbono y grafenos, y fibras poliméricas dopadas con nitrógeno sintetizados por los métodos de espray pirólisis-CVD, mecanoactivación y proceso de pirólisis-activación respectivamente, y evaluar su desempeño como cátodos en las celdas de combustible tipo PEM mediante técnicas electroquímicas.

4.2. Objetivos particulares.

- Sintetizar grafenos, nanotubos de carbono nitrogenados por medio de la utilización de mecano-síntesis y espray pirólisis-CVD con la utilización de diversos precursores nitrogenados.
- Sintetizar fibras de carbono dopadas con nitrógeno a partir de fibra polimérica comercial mediante pirólisis-activación.
- Caracterizar física y químicamente los materiales sintetizados y valorarlos mediante técnicas electroquímicas.
- Determinar qué método de síntesis incorpora más nitrógeno a la red cristalina de carbono y obtiene mayor actividad catalítica en la ORR.
- Establecer un mecanismo que explique las interacciones electrónicas entre el nitrógeno y la red cristalina de carbono.
- Proponer un mecanismo o ruta que describa la pirólisis de las aramidas y la posible incorporación del nitrógeno en las fibras de carbono obtenidas del proceso.

5. Metodología experimental.

En esta sección se describen los métodos de síntesis que se utilizaron para esta investigación (**Tabla 5**). Se utilizó un método combinado de las técnicas químicas de spray pirólisis con CVD para la obtención de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Se utilizó un proceso físico para la obtención del grafeno, como lo es la utilización de una molienda de alta energía o también llamada mecanosíntesis, mediante la exfoliación mecánica de grafito natural. Por lo que corresponde a las fibras poliméricas comerciales están se sometieron a dos tratamientos. El primero de pirólisis para obtener las fibras de carbono y un segundo tratamiento de activación mediante bióxido de carbono para crear porosidad en las mismas. La incorporación de nitrógeno en la red gráfica para estas fibras se llevó a cabo mediante autodopado. En la **Tabla 6** se presenta una recopilación de los trabajos más significativos en los que se basaron los temas de estudio, de los cuales se tomaron condiciones experimentales y parámetros de síntesis.

Tabla 5. *Métodos y materiales propuestos para la síntesis de los diferentes electrocatalizadores.*

Método de síntesis	Material Base	Precursor	Nomenclatura
Espray pirólisis-CVD	Nanotubos de Carbono	2 precursores (acetonitrilo, amoniaco)	NTC acetonitrilo NTC amoniaco
Mecanosíntesis	Grafito exfoliado (Grafenos)	urea	Grafito exfoliado- urea 8H Grafito exfoliado- urea 16H
Pirólisis	Fibras poliméricas	Auto-dopadas	Kevlar pirolizado Twaron pirolizado
Activación	Fibras poliméricas pirolizadas (fibras de carbón)	Auto-dopadas	Kevlar activado Kevlar pirolizado

Tabla 6. Antecedentes de parámetros de síntesis.

Grupo de trabajo	Material Sintetizado	Condiciones experimentales recopiladas de los diferentes grupos de trabajo para nuestra experimentación
(Estrada-Guel, Lardizábal-Gutiérrez y col. 2011). ⁵⁷	Grafenos dopados con urea mediante molienda mecánica	<ul style="list-style-type: none"> -Tiempo de molienda 8 hrs. -Relación de Peso bolas/carga material.
<p>(Y. Verde, Rosado Ortiz Gabriel M. y col. 2006)¹⁰⁴.</p> <p>(Liu, Zhang y col. 2011)⁸⁶.</p> <p>(Gomez, Verde y col. 2009)¹⁰⁵.</p>	NTC dopados con Nitrógeno	<ul style="list-style-type: none"> -Diseño del equipo de espray pirólisis-CVD. -Temperaturas de horno y precalentador. -Relación precursor/catalizador
A.Cuesta y col. (1997) ¹⁰⁶ .	Fibras pirolizadas/activadas de Kevlar/Twaron.	<ul style="list-style-type: none"> -Temperatura/Tiempo de pirólisis. - Temperaturas/Tiempo de activación. -Utilización de aramidas.

5.1. Síntesis de NTC vía Espray Pirólisis - CVD.

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se sintetizaron mediante el método de espray pirólisis-CVD. Se preparó 50 ml de una solución de ferroceno

(99.8%Aldrich) disuelto en tolueno (99.5% JT Baker) con una concentración de 20g/l. Como precursores dopantes de nitrógeno se utilizaron 10 ml de amoniaco (JT Baker) o 10 ml de acetonitrilo (JT Baker), según sea el caso. Estos precursores se mezclaron con la solución de ferroceno-tolueno.

El sistema de spray pirólisis-CVD consiste en un horno tubular (Thermolyne 21100) (**figura 15**) con una temperatura de 800°C, dentro se coloca un tubo de vidrio tipo Vycor de 10 mm de diámetro interno, este se encuentra acoplado a un precalentador con una temperatura de 250°C, unido a una línea de acero inoxidable por donde pasa un gas de arrastre inerte (argón 99.99%, Praxair), utilizando un controlador se regula a un flujo de 1 l/min a lo largo de todo el sistema. La solución ferroceno-tolueno-precursor se introduce con una bomba peristáltica a razón de 1 cm³/min al precalentador, en donde la solución cae gota a gota dentro de la cámara donde instantáneamente se vaporiza; el vapor se dirige, con la ayuda del gas de arrastre, hacia el tubo de vidrio donde se depositará los NTC sobre las paredes. El otro extremo del tubo Vycor da hacia una campana de extracción por donde saldrá la solución evaporada que no alcanza a reaccionar. La solución se agota al transcurrir aproximadamente 1 hora de experimentación y posteriormente se prosigue a bajar la temperatura, pero se continúa con el flujo de argón hasta que la temperatura del horno sea menor a 200°C.



Figura 14. Esquema del equipo utilizado en la síntesis de NTC.

Una vez finalizada la experimentación, y el sistema este a temperatura ambiente, se removió el tubo de vidrio, donde se depositaron los NTC en forma de hollín el cual se separó quebrando el tubo y extrayendo los NTC en forma manual mediante espátulas. Los NTC se depositaron en forma radial a lo largo de las zonas centrales del tubo donde se alcanzaron las temperaturas más altas, encontrándose fijados fuertemente al vidrio. Una vez separados los NTC, estos se caracterizaron por las diferentes técnicas analíticas y se midió su actividad mediante evaluación electroquímica.

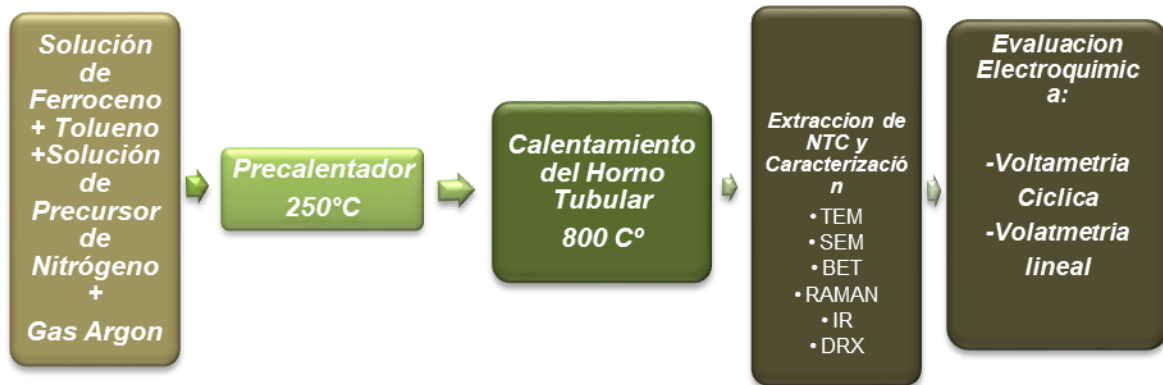


Figura 15. Diagrama de flujo de síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno vía espray pirólisis-CVD.

5.2. Síntesis de grafito mecánicamente exfoliado dopado con nitrógeno vía mecano-síntesis.

La síntesis se realizó mediante un molino de alta energía tipo Spex modelo M800 (*figura 17*), se realizaron moliendas con periodos de 1 hora de molienda por 30 minutos de descanso⁵⁶ esto es con el fin de evitar calentamientos en el vial que pudieran producir reacciones químicas por temperatura. Se pesaron aproximadamente 8 gr de material conformado por grafito natural 80% (J.T. Baker) y urea 20% (JT Baker), siguiendo una relación de 5-1 peso bolas-peso muestra. Se introdujo el material al vial de acero junto con 3 bolas de acero de 1/2 pulgada de diámetro y 3 bolas de 3/8 de pulgada de diámetro. Se adicionaron 6 gotas de alcohol metílico (J.T. Baker) como líquido de control, el cual se agrega para evitar apelmazamiento del material. Se purgo 3 veces el vial con gas argón y se cerró lo más herméticamente posible para conservar la atmósfera inerte dentro del vial, posteriormente se montó en el molino y se programaron los tiempos de molienda de 8 y 16 horas. Una vez transcurrido el tiempo de molienda con sus correspondientes descansos, el vial se retiró y se abrió ligeramente colocándolo en una caja de guantes con atmósfera de argón por 8 horas, con el fin de pasivar el material molido, ya que este se vuelve sumamente reactivo. Se retiran las bolas del vial y se extrae el material molido para su posterior caracterización y evaluación electroquímica (*figura 18*). Estas mismas condiciones se repitieron para muestras sin dopar y con urea para fines comparativos en los análisis de área superficial.

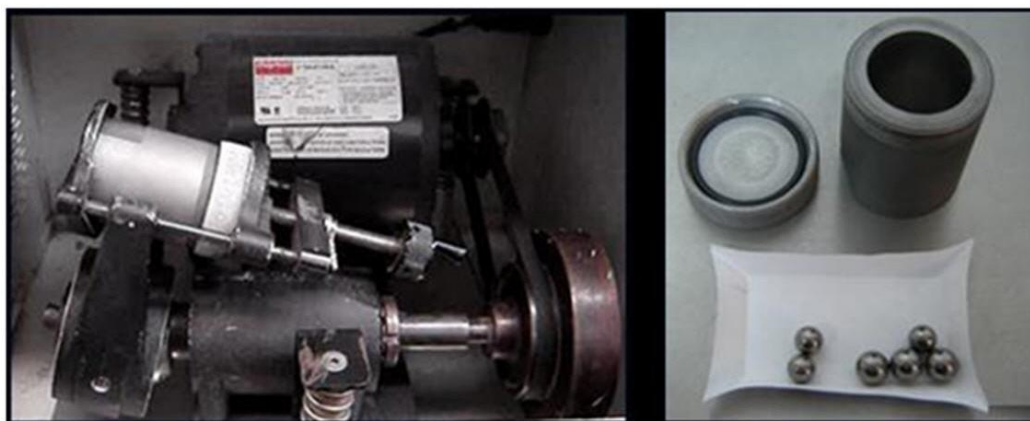


Figura 16. Molino marca Spex y viales de acero con bolas de acero inoxidable.

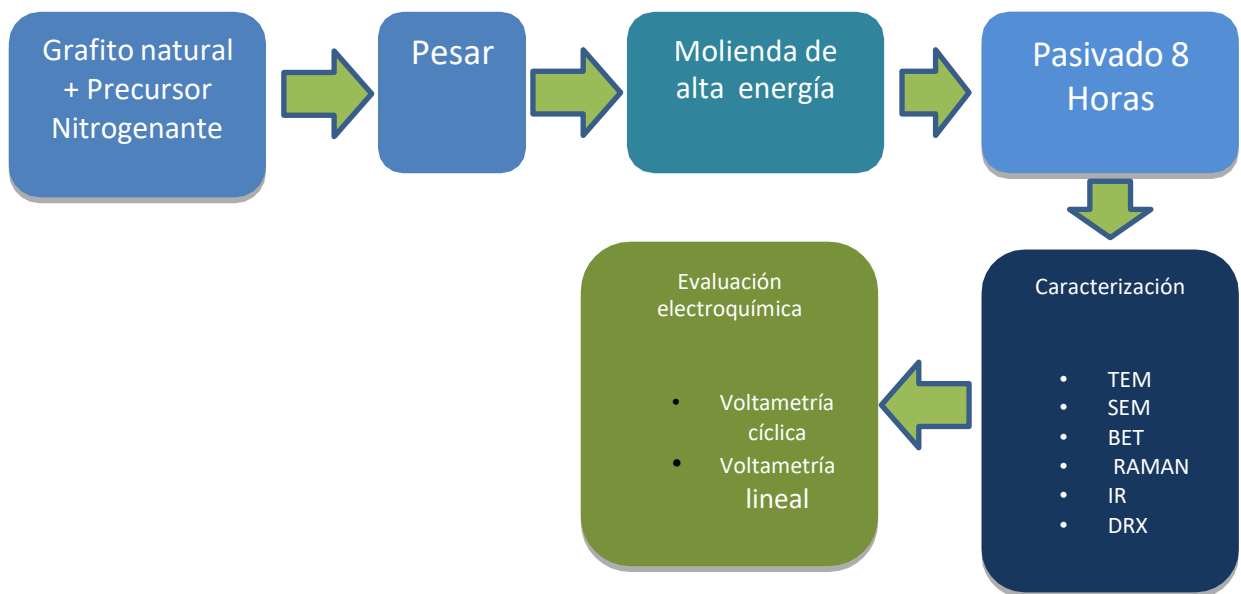


Figura 17. Diagrama de flujo de síntesis de grafito exfoliado (grafenos) dopados con nitrógeno, vía mecanosíntesis.

5.3. Síntesis de fibras de carbono autodopadas con nitrógeno pirolizadas.

En este estudio se utilizaron dos diferentes fibras poliméricas tipo aramidas comerciales como lo son el Kevlar™ y Twaron™, el procedimiento se realiza basado en la experimentación realizada por R.H. Bradley¹⁰⁶ el cual también realizó estudios con pirólisis y activación de fibras de Kevlar. La metodología experimental consistió en colocar las fibras comerciales (100 g) dentro de crisoles de cerámica y estos se introdujeron en un tubo de cuarzo, colocado dentro de un horno tubular (Thermolyne 21100) a una temperatura de 800°C con un flujo constante de gas argón (Praxair) a razón de 200 cm³/min (**figura 19**). El tubo fue previamente purgado por 5 minutos con el mismo gas, y el tiempo de pirólisis fue de 1 H. Transcurrido este tiempo se enfrió hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo de argón, posteriormente las muestras se extrajeron y molieron en un mortero para su caracterización y evaluación electroquímica.

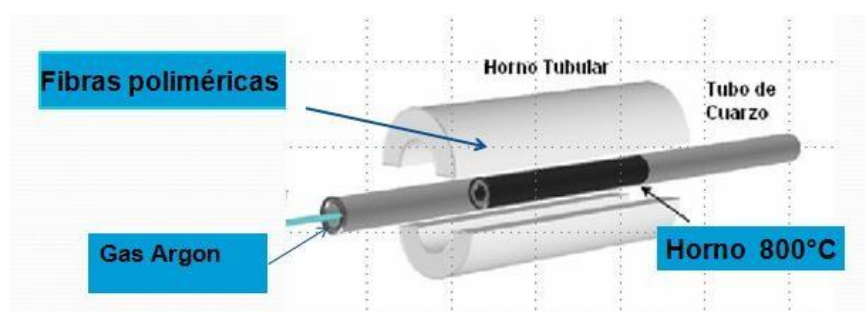


Figura 18. Esquema de síntesis de fibras de carbono a partir de fibras poliméricas mediante pirólisis.

5.3.1. Síntesis de fibras de carbono dopadas con nitrógeno pirolizadas y activadas.

Partiendo de material pirolizado obtenido de la metodología anterior, se procedió a volver a colocar estas fibras ya convertidas en fibras de carbono (20 g) dentro de un crisol cerámico en un tubo de cuarzo con una temperatura de 800°C introduciendo un flujo de gas de bióxido de carbono (CO₂) (Praxair) a razón de 200 cm³/min. La reacción de activación se llevó a cabo por 30 minutos y una vez finalizado el proceso se disminuye la temperatura a temperatura ambiente continuando con el flujo de gas hasta su enfriamiento. Las muestras obtenidas se molieron en un mortero de ágata y posteriormente se caracterizaron y evaluaron electroquímicamente (*figura 20*).

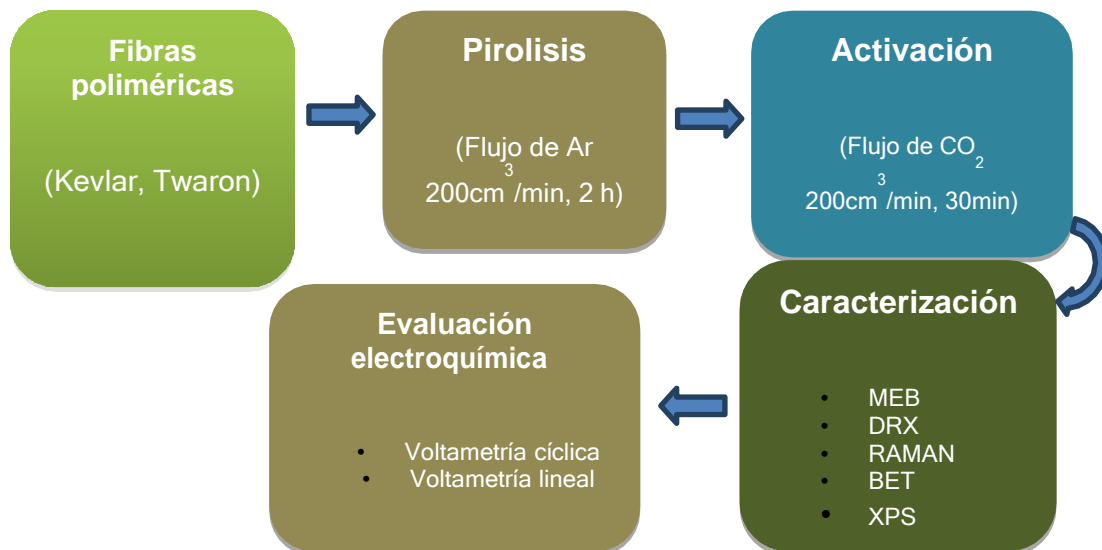


Figura 19. Metodología para síntesis de fibras de carbono pirolizadas/activadas obtenidas de fibras poliméricas comerciales.

5.4. Caracterización estructural y morfológica.

En esta sección se presenta una breve descripción de las diferentes técnicas utilizadas, información acerca de la aplicación de la técnica para determinar características o propiedades de los materiales sintetizados y por último se mencionan los equipos y parámetros utilizados de las diferentes técnicas de caracterización.

5.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico consiste en calentar la muestra mediante un programa de temperatura controlado y registrar la variación de peso de la muestra. El análisis térmico se utilizó en las muestras de fibras de carbono con la finalidad de obtener los parámetros de síntesis para el proceso de pirólisis y la propuesta de mecanismo de descomposición térmica de las aramidas. Se utilizó un equipo TGA, modelo SDT Q 600 de la marca TA instruments. Las condiciones experimentales utilizadas consistieron en una atmósfera de gas argón con flujo de 150 cm³/min, calentando las muestras desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 800°C, con una rampa de 10 °C por minuto, utilizando crisoles de alúmina.

5.4.2. Análisis Elemental (CHONS)

El análisis elemental es una técnica instrumental que proporciona el contenido de carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre presente en una muestra homogénea. Esta técnica se basa en la oxidación completa de la muestra, que tiene lugar a 1000 °C en oxígeno puro con la utilización de diversos catalizadores. Los productos que resultan de la combustión son generalmente CO₂, SO₂ y óxidos de nitrógeno, los cuales son separados y analizados mediante columnas y su cuantificación se hace mediante detectores de conductividad térmica. El resultado final es la cantidad de C, H, N y S que contiene la muestra expresada en porcentaje respecto a su peso total y la cantidad de oxígeno se calcula por diferencia porcentual. Se determinó únicamente nitrógeno a las muestras de NTC y Grafito exfoliado dopadas. Las muestras se colocaron en crisoles de platino con pesos aproximados de 0.5g. y se utilizó un equipo marca Carlo Erba modelo 8530.

5.4.3. Difracción de rayos X.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva utilizada para identificar y determinar: estructura cristalina, parámetros de red, tamaño de cristalito e incluso espesores. Lo que hace de esta técnica esta diversificación de aplicaciones es debido a la extensa base de datos ya que contiene prácticamente todas las fases conocidas de cada material cristalino (patrones de difracción)¹⁰⁷.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X de polvos para determinar la estructura de todos los materiales sintetizados, así como determinar los tamaños de cristal en las síntesis de NTC y grafito exfoliado dopados. Se utilizó un equipo de la marca Panalytical modelo XPert PRO con detector X Celerator y una radiación monocromática emitida por Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El ángulo inicial fue de $2\theta = 20^\circ$ y el ángulo final de 80° , con un paso de 0.05° y tiempo de 10 s, voltaje = 40 kV y corriente de 30 mA.

5.4.4. Microscopía electrónica de barrido y EDS.

Su principio operativo consiste en hacer incidir un haz de electrones en forma de barrido sobre la muestra. Las muestras se recubren por medio de pulverización catódica con capas finas de oro o carbón en los casos de que las muestras no sean conductoras. Los microscopios se encuentran provistos de detectores que recogen la energía y la transforman en imágenes y datos. Entre los detectores más comunes se encuentran: Detector de electrones retrodispersados (BEI), con los que obtenemos imágenes con mayor contraste ideales para obtener la topografía de la superficie. Otro tipo de detector es el de electrones secundarios (SEI) con los que se alcanzan a obtener imágenes de alta resolución. El detector de energía dispersiva (EDS) detecta los rayos x generados y realizar un análisis espectrográfico de la composición elemental de la muestra¹⁰⁸.

Se utilizó esta técnica para conocer la morfología en todas las muestras sintetizadas, las micrografías obtenidas se realizaron con un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM5800-LV con filamento de tungsteno y con un microscopio de barrido de emisión de campo Jeol JSM7401F y un microscopio marca TESCAN modelo VEGA3 SBU EasyProbe con espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS) usado para determinar la composición química de los nanotubos de carbono y grafito exfoliado. La preparación de las muestras consistió en fijarlas sobre cinta de cobre y recubriéndolas con una película delgada de oro para hacerlas conductoras. Las micrografías fueron tomadas utilizando diferentes voltajes de aceleración y con diferentes distancias de trabajo (WD). Se utilizaron las señales de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

5.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Esta técnica consiste en acelerar electrones en un haz fino los cuales colisionan con una muestra lo suficientemente delgada, provocando que los electrones sean dispersados selectivamente cuando colisionan con la muestra, variando esta dispersión en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman. Los electrones que chocan como los que atraviesan la muestra son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplada (CCD) que puede tener miles de aumentos con una definición a nivel atómico. En el TEM los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfaces y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso nanométricas. Finalmente, mediante la difracción de electrones (electrones dispersados elásticamente) puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material

investigado¹⁰⁹. El tamaño de partícula de los materiales sintetizados y su morfología se determinó utilizando un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200 operando con un voltaje de aceleración de 200 KV con un filamento de LaB6 como fuente de electrones. La muestra se preparó dispersando aprox. 0.0001 g del material en 1ml de alcohol isopropílico (grado reactivo), con un equipo de ultrasonido por 15 min. Con la utilización de un capilar se aplicó una gota de esta suspensión sobre una micro rejilla de Cu y se procedió a secar con una fuente de luz infrarroja, las mediciones se realizaron en modalidad de campo claro.

5.4.6. Espectrometría Raman.

El principio de la espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica de luz. Cuando una muestra es irradiada con una luz monocromática, el campo eléctrico del haz incidente distorsiona la nube electrónica del enlace químico y almacena una pequeña cantidad de energía. Si el campo es invertido, la nube electrónica se relaja y la energía almacenada es dispersada (dispersión Rayleigh), sin embargo, una pequeña cantidad de esta energía es transferida a la muestra provocando la excitación de modos vibracionales (proceso Raman). La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (línea Rayleigh), pero una pequeña fracción presenta un cambio de frecuencia (líneas Raman) causado por la interacción de la luz con la materia.¹¹⁰

La espectroscopia Raman se ha reconocido como una técnica que ofrece gran información a los compuestos de carbono, el análisis se realizó en todas las muestras sintetizadas con el fin de identificar el tipo de alotropo de carbono y en el caso de los NTC y grafitos exfoliados dopados y no dopados, determinar sus características estructurales a nivel atómico de la red grafitica. Para esta caracterización se utilizó un espectrómetro Micro Raman de la marca Horiba Labranhr con una fuente laser de He-Ne a 633 nm.

5.4.7. Propiedades texturales (Isotermas de Adsorción y medición de Área Superficial).

Las propiedades texturales se basan en la adsorción física o fisisorción de gases, estas propiedades son: superficie específica, volumen y tamaño de poros. Su fundamento radica en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). El análisis de propiedades texturales mediante fisisorción de gases puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, siendo la más común la porosimetría manométrica basada en la medida de la presión reinante en el equilibrio, registrada a una temperatura determinada, para el sistema adsorbato-adsorbente considerado. El resultado de estos análisis es la isoterma de adsorción-desorción, estos gráficos generados consisten en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en

función de las condiciones de presión. La interpretación de estas isothermas mediante diferentes modelos matemáticos permite obtener valores para las propiedades texturales. Las propiedades texturales que se determinaron a todos los materiales sintetizados fueron: área superficial, volumen y distribución de poros. Estas fueron medidas con un equipo marca Quantachrome Instruments modelo Autosorb-1C. Se utilizó nitrógeno a 77K para la fisisorción. Todas las muestras fueron desgasificadas a 250°C por 24 h. antes de las mediciones. El área específica fue calculada usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el cálculo de la distribución y tamaño de poro se utilizó la ecuación de Horváth-Kawazoe (HK). La selección de este método fue debido a que se desarrolló específicamente para grafito y carbones microporosos¹¹¹.

5.4.8. Espectrometría de Rayos X. (XPS).

Esta técnica se fundamenta en el bombardeo a la superficie de la muestra con un flujo de rayos X, con la energía necesaria para excitar todos los elementos químicos. Las fuentes de fotones más utilizadas son las líneas de rayos X MgK α y AlK α con energías de 1253.6 y 1486.6 eV respectivamente. Los fotones emitidos interactúan con los átomos de la superficie de la muestra por el efecto fotoeléctrico causando la emisión de electrones. Se puede hacer la medición de la energía de enlace y mediante la intensidad de los fotoelectrones que proviene de la muestra se puede obtener información sobre la composición elemental, el estado químico de cada elemento, la posición de los átomos con respecto a la estructura cristalina del material, la homogeneidad superficial y los tipos de enlaces entre los diferentes átomos que se encuentran en la superficie. El análisis de superficies se limita a las capas más externas del sólido, lo que desde un punto de vista cuantitativo equivale a espesores entre 1 y 10 monocapas (es decir, los 10 primeros nm o 100 Å)¹¹².

Las mediciones de los espectros se realizaron con un equipo Thermo Scientific modelo Escalab 250Xi equipado con un monocromador. Por falta de disponibilidad de esta técnica solo se realizaron estos análisis a las muestras de fibras de carbono. Como ya se mencionó anteriormente, la finalidad fue determinar el contenido de nitrógeno superficial y los tipos de enlaces que tienen los átomos de nitrógeno con el carbono de la red gráfica.

5.4.9. Cromatografía de Gases con detector de espectrometría de masas.

La combinación de estas técnicas analíticas son una herramienta potente para separar identificar y cuantificar componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas. La cromatografía de gases es una técnica analítica cuantitativa donde se inyecta la muestra en fase gaseosa inmersa en una fase móvil, generalmente un gas inerte como helio. En esta fase los distintos componentes de la muestra pasan a través de una fase estacionaria que se encuentra fijada dentro de una columna

empacada o capilar. Esta columna se encuentra dentro de un horno con control de temperatura, pudiendo alcanzar hasta 300°C ¹¹³ con el fin de mantener las condiciones de fase gaseosa del sistema. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Una vez separados el analito se procede a la detección cualitativa, la que se logra mediante un detector de espectrometría de masas, esta técnica se basa en la ionización de la muestra que, en este caso al estar acoplado a un equipo de cromatografía, ya vienen los compuestos separados, por lo que cada compuesto se ioniza de forma independiente. Esta ionización provoca una desfragmentación de cada compuesto y estas fracciones se encausan mediante campos electromagnéticos en un sistema al vacío. Donde las fracciones más ligeras se verán menos afectadas por los campos y se separaran de las fracciones más pesadas, las cuales pasan a un detector el cual relacionara masa atómica con frecuencia, conformando un histograma el cual se cotejará con una base de datos ya prexistente, para la correcta identificación de los componentes presentes en la muestra. Esta técnica solo se utilizó para la propuesta de mecanismo de descomposición de las aramidas, presente en secciones subsecuentes. El equipo que se utilizó fue un cromatógrafo de gases-masas de la marca Shimatzu modelo GC-2010 plus. Utilizando un gas acarreador de helio (praxair) con flujo de 1.1 cm³/min a una velocidad de 38 cm/s, se utilizó una columna capilar modelo RX1-5SiIMS, con diámetro de 0.25 mm de diámetro y 30 m de longitud.

5.5. Evaluación Electroquímica.

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron las denominadas técnicas electroquímicas potenciodinámicas, voltametría cíclica (CV) y lineal (VL). Se utilizó la Voltametría cíclica para la evaluación electroquímica de adsorción-desorción y de reducción-oxidación de las especies de los materiales sintetizados. Para ello se utilizó un Potenciostato marca Princeton Applied research modelo VersaSTAT 3. Para la determinación de la voltametría lineal se utilizó un equipo de disco rotatorio (RDE) de la marca Pine Research Instrumentation modelo AFMSRCE.

5.5.1. Preparación de la Celda electroquímica.

El montaje de la celda se realizó utilizando una celda electroquímica convencional, a temperatura ambiente con un arreglo de tres electrodos.

- Electrodo de referencia (RE): Electrodo Plata/Cloruro de plata (Ag/AgCl_2 3M KCl) con una diferencia de voltaje de 0.205 Volts con respecto a él electrodo estándar de hidrógeno.
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo: Electrodo de platino en espiral con área suficiente para cumplir con el requisito de tener el doble del área del electrodo de trabajo. Es un electrodo reversible con lectura reproducible y un potencial estable.
- Electrodo de trabajo (WE): Disco de carbón vítreo de 5 mm. de diámetro con un área geométrica de 0.1963 cm^2 donde se deposita la tinta catalítica.

El electrolito ácido consistió en una solución de H_2SO_4 0.5M. En la **figura 21** se presenta esquemáticamente el sistema electroquímico de pruebas.

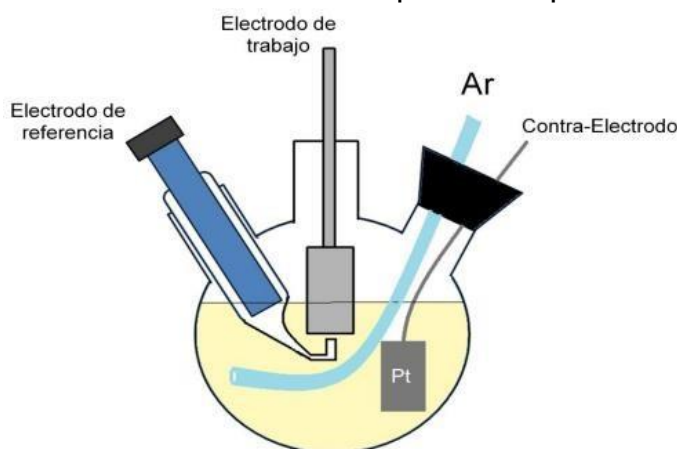


Figura 20. Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos.

5.5.2. Preparación de Tintas catalíticas.

Se preparó una tinta catalítica para cada material sintetizado. La elaboración de la tinta consistió en realizar una mezcla física con 10 mg de muestra de catalizador, $30\mu\text{l}$ de Nafion® (solución 1-3 en volumen con agua destilada) como adhesivo para dar la conductividad protónica y 1 ml de alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) marca J.T.Baker 99.6% que tiene la función de disolvente. Esta solución es introducida a un vial el cual se somete a sonicación por 30 minutos, tratando de que la solución quede homogénea evitando precipitados, agregados o aglomerados. Se recomienda agregar primero el alcohol, antes que el Nafion™ para evitar aglomeraciones posteriores, y procurar que este quede rodeando las partículas de la muestra.

5.5.3. Preparación del electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo (WE) se preparó de la siguiente manera: El electrodo se pulió inicialmente utilizando lija No. 2000, posteriormente se utiliza paño con alúmina de $5 \mu\text{m}$ (Buehler) hasta obtener acabado tipo espejo. Una vez pulido se lava con agua

destilada y se seca a temperatura ambiente. Se depositan sobre el electrodo, 30 μl de tinta mediante una micropipeta, buscando ocupar toda el área del electrodo con una capa lo más delgada posible de catalizador depositado (**figura 22**). Al depositar la muestra sobre el electrodo de carbón vítreo se debe tener cuidado de no rebasar la superficie de este, ya que existiría error en el cálculo del área electroquímicamente activa en caso de que se utilice este parámetro. Se somete a secado por 10 minutos con una fuente infrarroja para evitar contaminación.

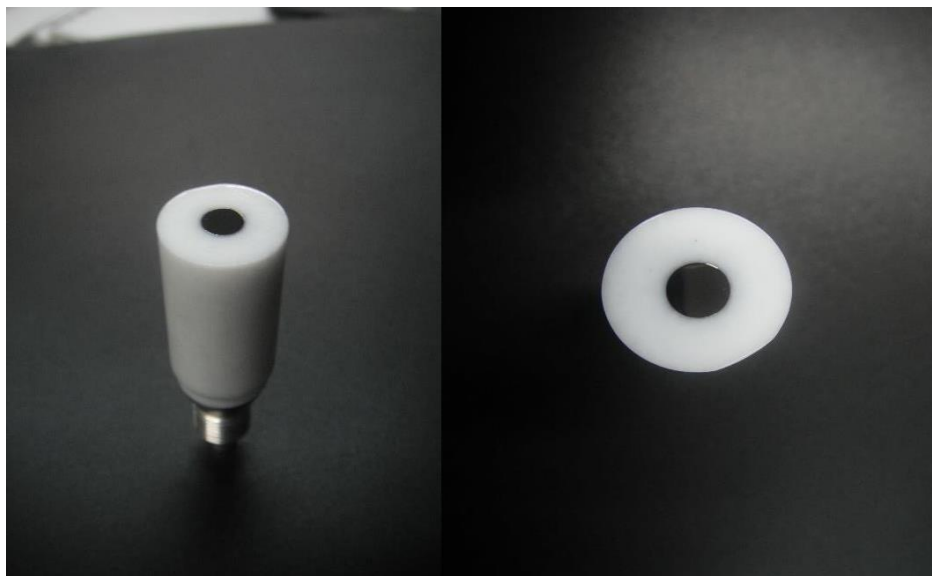


Figura 21. Electrodo de trabajo de carbón vítreo con muestra depositada.

5.5.4. Voltametría Cíclica (C.V.).

La Voltametría cíclica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular. Las velocidades de barrido simétricas triangulares pueden variar desde unos cuantos milivolts por el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción)¹¹⁴.

Para el proceso de activación, el electrólito fue desoxigenado al ser sumergido en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M, preparada con ácido H_2SO_4 J. T. Baker con pureza de 98.3% y agua destilada. A esta solución se le burbujó N_2 de alta pureza (Praxair) durante 20 minutos para deslazar oxígeno disuelto en la solución. La activación de la superficie del electrodo se realizó llevando a cabo barridos cíclicos, en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V vs el electrodo de Ag/AgCl 3M KCl. Se realizó primeramente 20 ciclos de limpieza - activación a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Posteriormente para realizar las mediciones se

realizaron 10 ciclos con una velocidad de 20 mV/s en el mismo intervalo de potencial. En los resultados se muestra el promedio de los ciclos de medición para propósitos de comparación.

5.5.5. Voltametría Lineal (V.L.).

El estudio de la reacción de reducción del oxígeno (ORR) se llevó a cabo utilizando el mismo sistema de preparación de la tinta electrocatalítica sobre el electrodo de trabajo descrito anteriormente. Para la evaluación de la actividad catalítica se utilizó un electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) con un regulador de velocidad rotor PINE Instruments. La solución de electrolito empleada fue ácido sulfúrico (H_2SO_4) (JT Baker) saturada con oxígeno de alta pureza (Praxair) durante 20 min. El electrodo de trabajo se colocó en rotación para obtener las voltamperometrías lineales y se realizó un barrido catódico a 5mV/s con una ventana de trabajo de 1000 a -200mV. Los experimentos se repitieron variando la velocidad de rotación del electrodo en el rango de 300 a 1200 rpm e inyectando oxígeno continuamente durante el análisis.

5.5.5. Herramientas Computacionales.

Se utilizó el software libre XPSPEAK versión 4.1 para la deconvolución de los gráficos de XPS, para el cálculo de los porcentajes proporcionales de los valores de N1, N2, N3 y N4 de las muestras de fibras de carbono pirolizadas y activadas

Para la elaboración de estructuras químicas y mediciones entre unidades atómicas de grafenos dopados con nitrógeno y sin dopar, se utilizó el software CHEMDRAW versión 16, proveído por la Universidad de Cambridge en su modalidad de evaluación.

Para los cálculos termodinámicos de entalpías de formación se utilizó el Software HSC Chemistry versión 6.0 provisto por la compañía Outokumpo. Con licencia para el centro de Investigación en materiales avanzados (CIMAV).

6. Resultados

6.1 Resultados de Nanotubos dopados con Nitrógeno.

En esta sección se revisaron los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización de los nanotubos sintetizados con amoniaco y acetonitrilo y su evaluación electroquímica.

6.1.1 Análisis Elemental (CHONS) de NTC dopados.

Los resultados del analizador elemental mostrados en la **tabla 7** enseñan que los valores de porcentaje de nitrógeno incorporado a los NTC de acetonitrilo y amoniaco es muy similar. Este valor de porcentaje de nitrógeno incorporado es muy semejante al obtenido por medio de los análisis de SEM mediante la utilización de la técnica de EDS. La literatura existente⁷² señala contenidos de nitrógeno incorporado a este tipo de materiales va del 0.5 a 6%, esta variación depende sobretodo de los precursores y el método de síntesis. Aun cuando se conoce que el contenido de nitrógeno es importante para el buen desempeño de la ORR, la disposición y configuración electrónica que tiene el nitrógeno presente, juega un rol importante en la actividad.

Tabla 7. Contenido de nitrógeno mediante análisis elemental CHONS

Muestra	Nitrógeno por CHONS (%)	Nitrógeno por EDS (%)
NTC Acetonitrilo	2.8 +/- 0.4	2.4
NTC Amoniaco	2.7 +/- 0.3	2.3

6.1.2. SEM de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.

Como se puede apreciar en las micrografías los NTC sintetizados con amoniaco (**figura 23**) formaron empaquetamientos a lo largo del tubo de cuarzo, la medición de sus grosores es de $80 \pm 20 \mu\text{m}$. Los nanotubos tienen diámetros entre 40 a 100 nm.

Los empaquetamientos se observan de forma muy regular con muy poco carbón amorfo a sus alrededores. El rendimiento obtenido fue de 2.1 g de NTC por 20 ml de tolueno. Los estudios presentados por Alonso-Núñez¹¹⁵ describen a detalle este método de síntesis, presentando micrografías de NTC tipo bosque, similares a las obtenidas en este trabajo, pero con empaquetamientos con mayores dimensiones (300 a 400 μm) debido muy probablemente a los parámetros de síntesis.

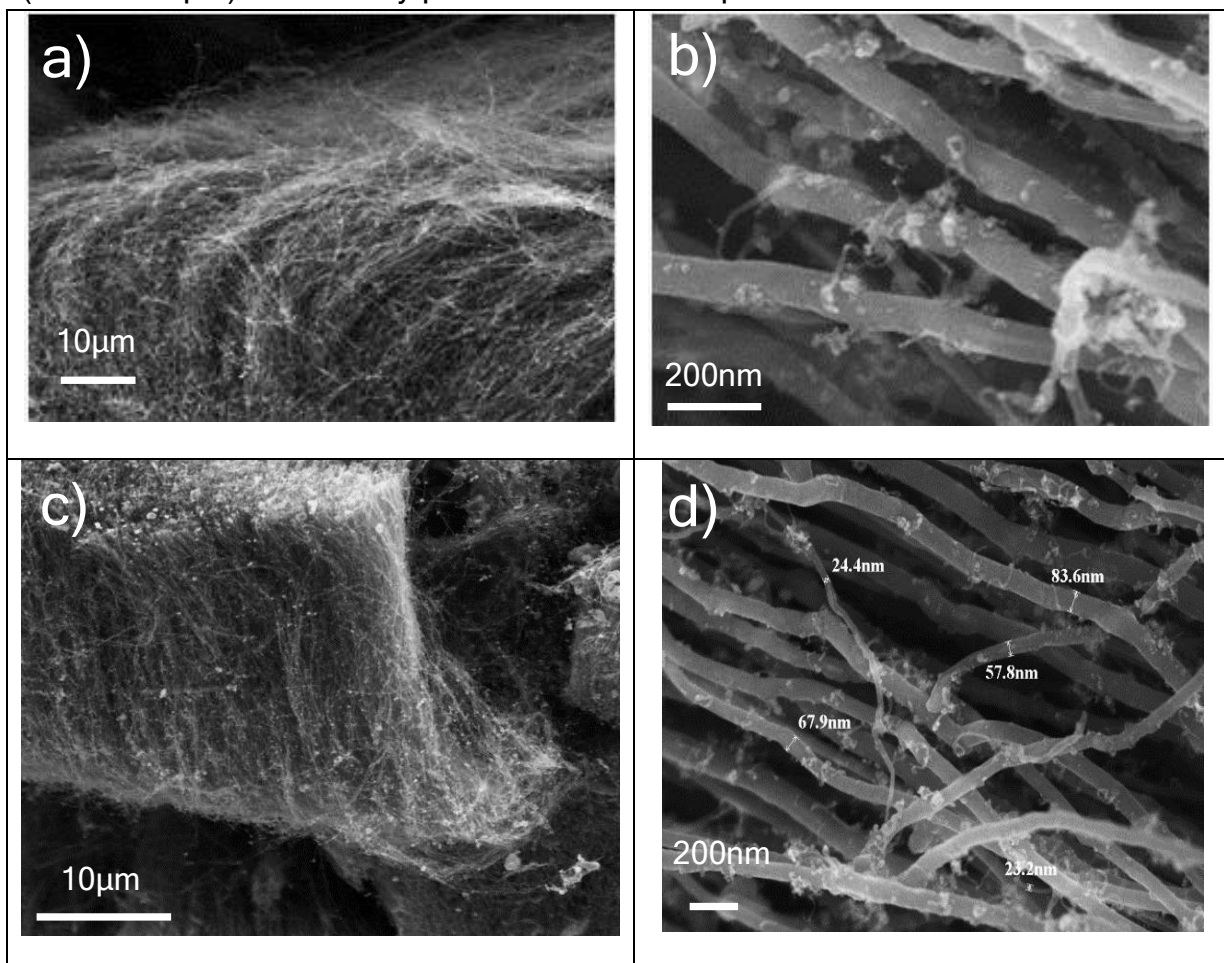
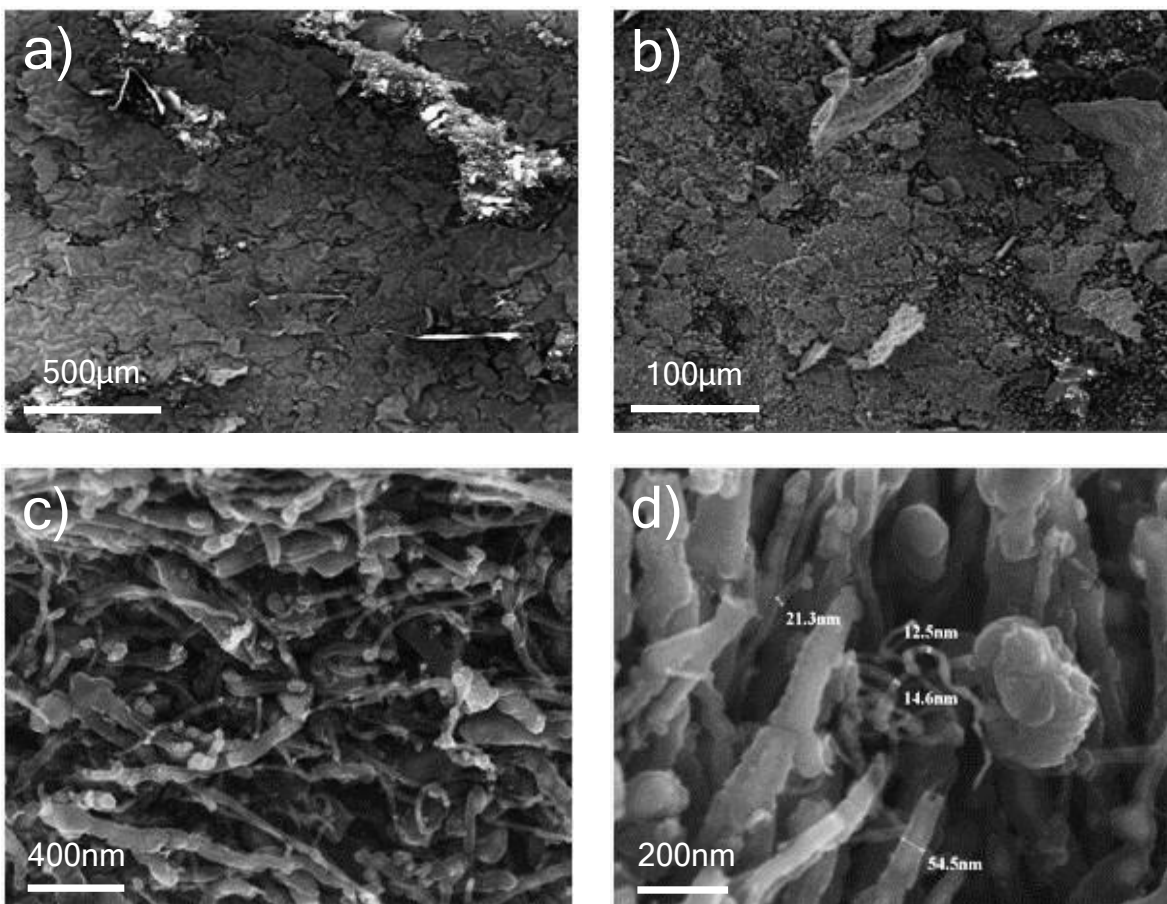


Figura 22. Micrografías de NTC amoniaco a diferentes magnificaciones.

Por lo que respecta a los nanotubos sintetizados con acetonitrilo (**figura 24**) su formación fue muy incipiente, obteniéndose aproximadamente 0.8 g por 50 ml de tolueno. En las micrografías **24a**) y **24b**), a magnificaciones (500x) no se observan

empaquetamientos, solo grandes aglomerados de aproximadamente 100 μm con formas laminares. En las micrografías **24c)** y **24e)** a magnificaciones (100000x) se observan pequeños nanotubos con longitudes de hasta 0.5 μm y diámetros de 10 a 60 nm. La morfología de algunos NTC es similar a pistilos (ejemplo: **figura 24c)**), con terminaciones esféricas. También se observó gran cantidad de carbón amorfo depositado a los alrededores de los nanotubos producto de una síntesis con bajo rendimiento. Se realizaron síntesis variando la cantidad de acetonitrilo a 1.5 g por 50 ml de tolueno no obteniendo crecimiento alguno. Consideramos que la síntesis deficiente de NTC podría deberse a la temperatura utilizada, ya que estudios mostrados por Yadav y col.¹¹⁶ utilizando este mismo precursor, nos indican que la formación de NTC es función de la temperatura, pero con la desventaja de un decremento en la cantidad de nitrógeno funcionalizado. Dichos estudios proponen que la obtención de los mejores rendimientos es a temperaturas de 950 $^{\circ}\text{C}$. En base a esto sería conveniente aumentar la temperatura de la síntesis para obtener NTC mas definidos, pero cuidando que la cantidad de nitrógeno no disminuya considerablemente ya que podría afectar su actividad catalítica.



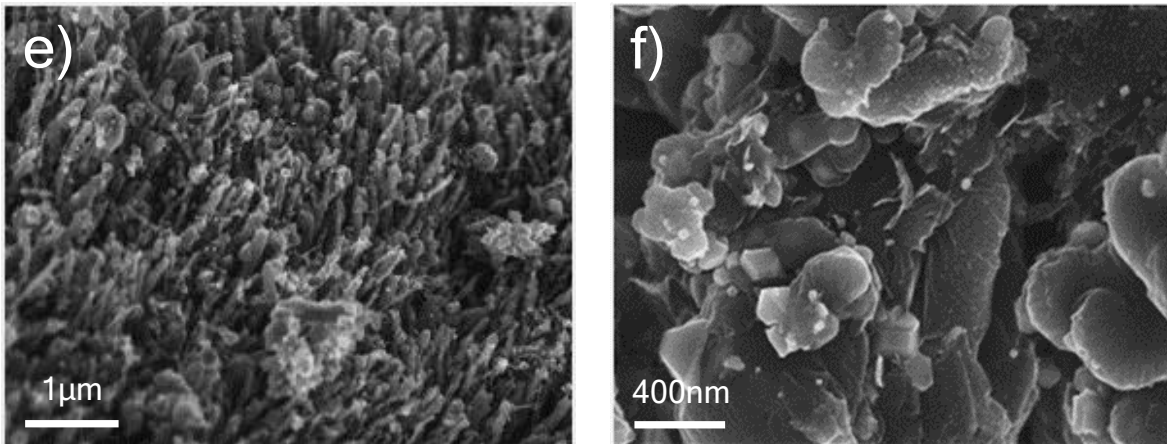


Figura 23. Micrografías de NTC acetonitrilo a diferentes magnificaciones

Las microscopías SEM nos muestran que la síntesis de NTC dopados con amoníaco resulto más efectiva y con mayores rendimientos al observarse grandes manojos de NTC a diferencia de la síntesis con acetonitrilo, donde se observan poco definidos y cúmulos de menor dimensión. La síntesis con acrilonitrilo se ve desfavorecida por las condiciones de síntesis como se mencionó anteriormente, pero hay que tomar en cuenta que la morfología no es un parámetro todavía muy aceptado que denote un incremento en la actividad electrocatalítica en la ORR.

6.1.3. TEM de NTC dopados con amoníaco y acetonitrilo.

En las micrografías obtenidas de los nanotubos sintetizados con amoníaco (**figura 25 a) b) y c)**) se determinó que los diámetros obtenidos son de 60 a 70 nm en promedio. Se aprecia que son del tipo multipared (MWNTC) constituidos entre 40 a 90 capas. Se logran apreciar pequeños cúmulos cilíndricos en el interior del nanotubo, constituidos por Fe o Fe₃C proveniente del catalizador, ya que como se mencionó anteriormente estos nanotubos no fueron lixiviados para su limpieza. En la **figura 24 d)** se observan los NTC formando madejas de varias micras de largo.

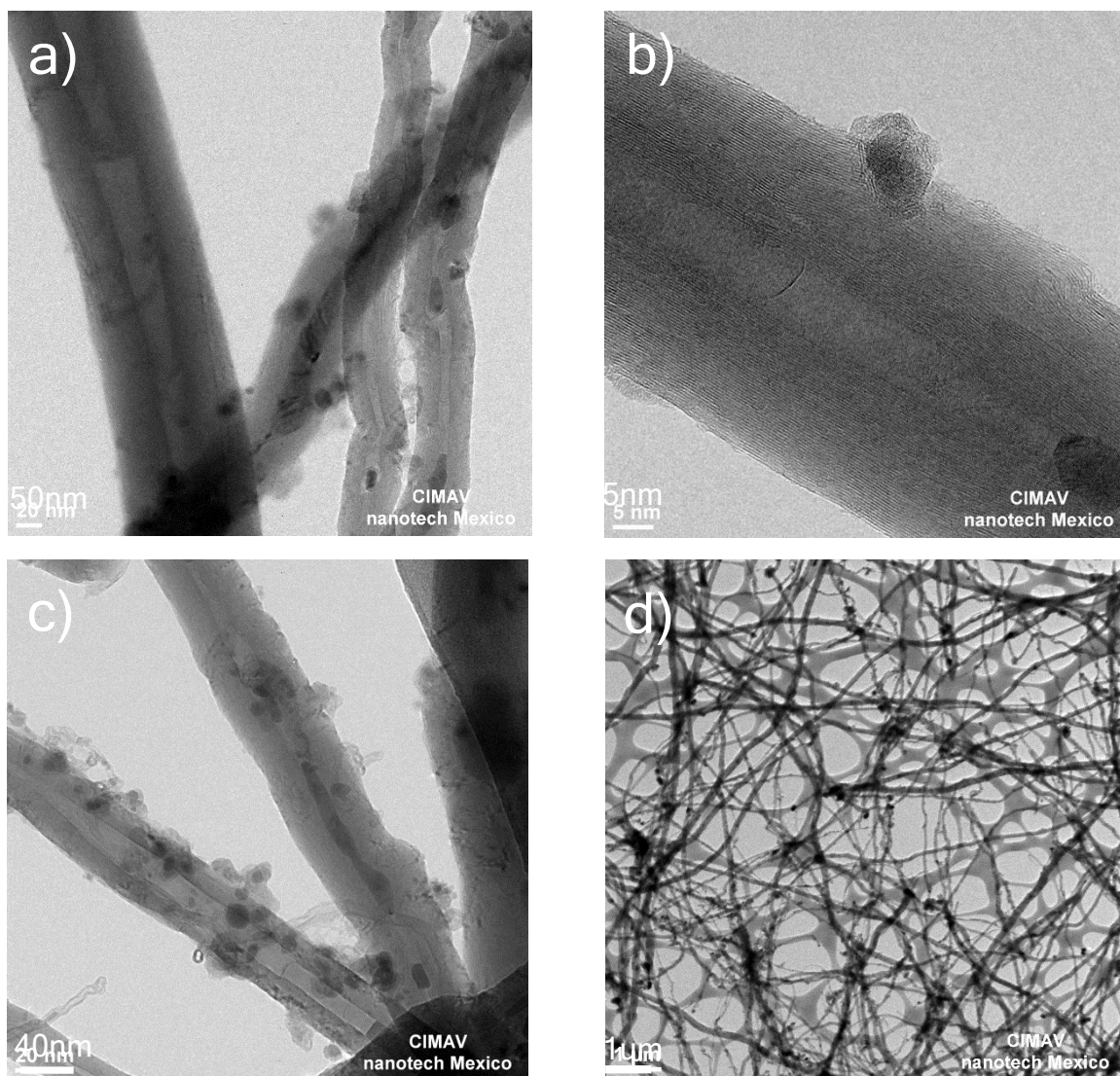


Figura 24. Imágenes TEM de NTC amoniaco a distintas magnificaciones

Los nanotubos sintetizados con acetronitrilo tienen formas irregulares, algunos de ellos tomando formas de espiral y pistilo como se observó por micrografías SEM, esto debido a que no se alcanzaron a formar los NTC totalmente (**figura 26**). Los diámetros de los NTC obtenidos van de 40 a 50 nm. Se observan en las micrografías **a) y c)** cúmulos oscuros de morfologías diversas, probablemente constituidos por carbón amorfo, estas formaciones disminuyen el rendimiento de producción de NTC, ya que parte de los precursores de carbono toman esta vía de síntesis. En todas las micrografías se aprecian al igual que los NTC de amoniaco, cúmulos dentro de los NTC, constituidos probablemente fierro (Fe) o Carburo de fierro (FeC).

Otro punto a discutir es que literatura existente menciona que los NTC dopados con nitrógeno frecuentemente son del tipo bambú, pero no es una regla que se cumpla

siempre, ya que al igual que las morfologías obtenidas de NTC en este estudio. Lai y col. ⁵⁴presentan NTC con similitudes estructurales.

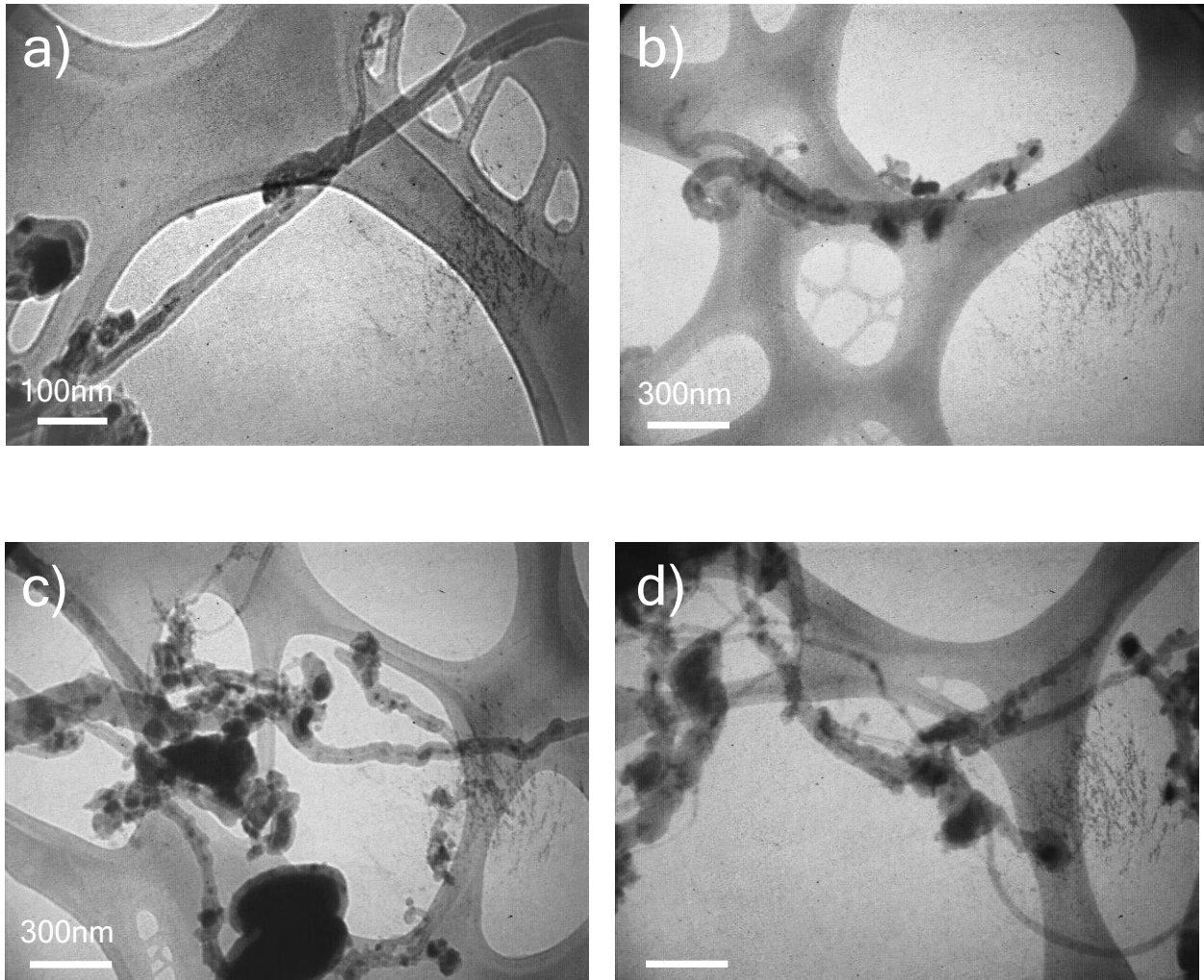


Figura 25. Micrografías de NTC acetonitrilo a magnificaciones de 15kX

6.1.4. Difracción de rayos X de NTC dopados con amoniac y acetonitrilo.

Los patrones de difracción de los NTC sintetizados se muestran en la **figura 27**. La identificación de las diferentes fases se realizó a partir de los difractogramas obtenidos de las muestras en polvo. Debido a que los NTC están conformados por carbón gráfico se identifican las reflexiones correspondientes a los planos cristalográficos de este material, que son: (002) a 26.1° , (101) a 43.9° y (004) a 54° . (261079 ICDD). También se reconocieron los planos referentes al hierro del interior de los NTC (101) a 44.7° y (200) a 65.1° . En menor cantidad se identificaron FeO en el plano (111) a los 35.8° y Fe₃C. Los difractogramas de los NTC amoniac presentan planos de grafito bien definidos indicándonos que la muestra tiene alta cristalinidad. Se cotejaron con síntesis de referencias¹¹⁷ observándose similitud en

las impurezas presentadas por estas. Por otra parte, los difractogramas obtenidos de los NTC acetonitrilo muestran el plano del grafito muy incipiente señal de que la síntesis de NTC fue muy deficiente y de bajo rendimiento.

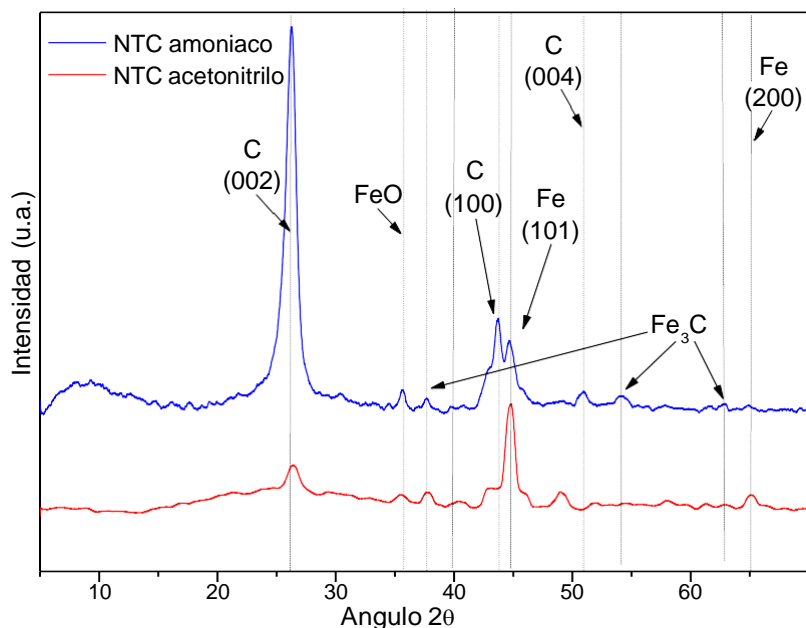


Figura 26. Difracción de rayos X de NTC amoniaco y acetonitrilo.

6.1.5. Isotermas de adsorción – desorción y Área superficial de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.

La **figura 28** muestra las isotermas de adsorción - desorción de las muestras de NTC acetonitrilo y NTC amoniaco, se puede observar que el tipo de isotermas para ambas es tipo II, característica de sólidos macroporosos o no porosos. La **tabla 8** nos muestra los valores de área superficial de ambas muestras. La bibliografía referente al tema, nos indica que el área superficial se ve afectada principalmente a la obstrucción de los extremos de los NTC, pero también tiene un rol predominante el grosor de las paredes de los NTC, tomándose este como el número de paredes concéntricas¹¹⁸ estimando valores mínimos de 10 m²/g. Las muestras obtenidas presentan valores bajos de área superficial debido principalmente a que los NTC sintetizadas por ambas vías no fueron limpiados, por lo que la porosidad se encuentra obstruida y solo el tamaño de partícula contribuye a otorgar área superficial. Los NTC sintetizados con acrilonitrilo presentan formaciones incipientes que no aportan áreas superficiales considerables. Existe una discusión sobre el aporte del área superficial a la ORR. La publicación de Yang y colaboradores¹²⁴ expresa sobre el tema, que este tipo de materiales se pueden ver beneficiados por

áreas superficiales grandes para la ORR, pero que puede ocurrir un fenómeno contrario donde estas altas áreas pueden ocasionar bajar la conductividad de electrones, por un exceso de huecos dieléctricos, decrementando la actividad catalítica. Por lo que es conveniente encontrar un buen equilibrio entre el área superficial y la conductividad eléctrica en el material. El área presentada por nuestros NTC, es relativamente baja por lo que sería conveniente someterlos a un tratamiento de activación moderada para aumentar 2 órdenes de magnitud el área superficial para tratar de aumentar su actividad catalítica.

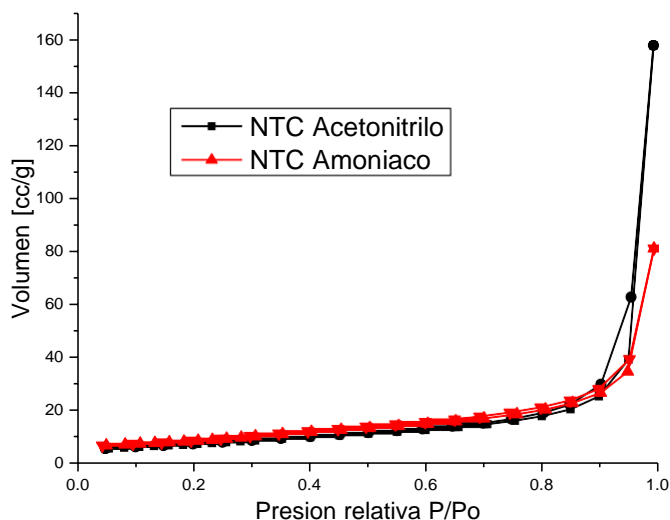


Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de NTCs.

Tabla 8. Valores de áreas superficiales de las muestras de NTC sintetizadas

Muestra	Área superficial (m ² /g)
NTC Acetonitrilo	2.8 +/- 0.4
NTC Amoniaco	2.7 +/- 0.3

6.1.6. Raman de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.

Los espectros Raman obtenidos (**figura 29**) muestran las bandas características de los materiales gráfiticos como son la banda tangencial G relacionada con la hibridación sp^2 presentes en los NTCs¹¹⁹, la cual se presenta alrededor de 1575 cm^{-1} , la intensidad de esta banda se relaciona con el orden gráfitico, cuyo perfil indica el carácter metálico o semiconductor de los NTCs¹²⁰, al doparse estos materiales su carácter metálico disminuye. El otro tipo de banda característica de estos materiales es la banda D (“Disorder-induced”) que es visible alrededor de los 1345 cm^{-1} y G’ que es una banda de sobretono de la banda D. La aparición de estas bandas nos indica que ambas muestras de NTC son del tipo multipared. Otro parámetro importante mostrado en la **figura 29** es el cálculo de la relación de las bandas D y G, denotada como I_D/I_G , para la obtención el grado de desorden estructural presente en las muestras analizadas¹²¹,

lo cual es muy importante para indicar la eficiencia de la funcionalización y dopado de los NTCs, ya que al aumentar esta relación indica que la red gráfitica se encuentra con un número mayor de defectos, pudiendo deberse a la incorporación de nitrógeno a la red. La relación obtenida para los NTC sin dopar es de 0.66, mientras que para los NTC acetonitrilo es de 0.69 y los NTC amoniaco es 0.83, indicándonos que esta última muestra tiene mayores defectos la red gráfitica. Para tratar de explicar la cercanía en valores de los NTC sin dopar y los NTC acetonitrilo, primeramente, debemos comprender que la señales de Raman no se ven afectadas si los NTC están perfectamente definidos o no, la señal solo nos muestra los defectos de la red gráfitica a nivel atómico. Por lo que aun cuando los NTC acetonitrilo no están bien definidos, pero si su estructura atómica gráfitica. La relación más alta es la presentada por los NTC amoniaco debido muy probablemente a los defectos introducidos por el amoniaco en la síntesis.

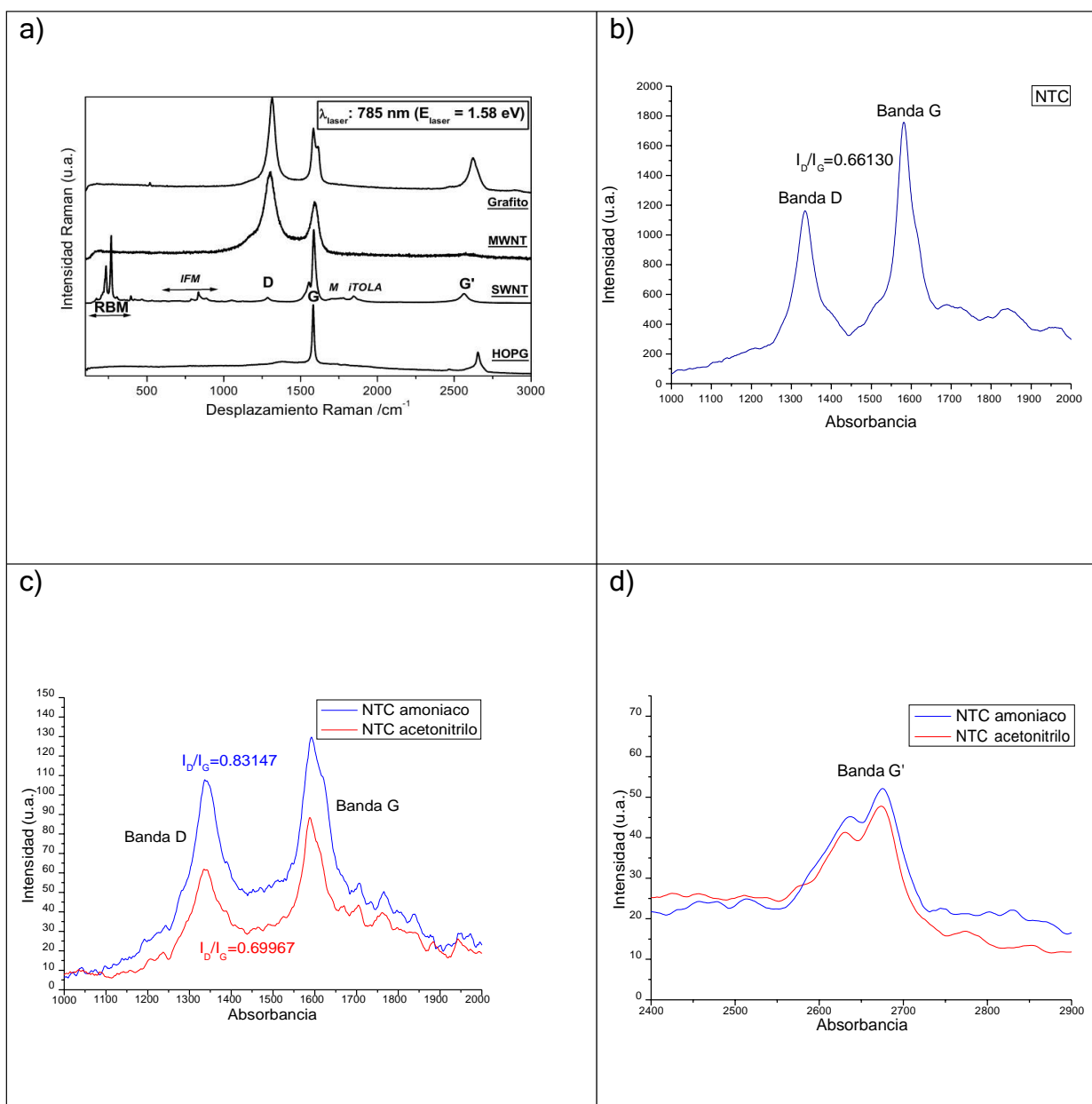


Figura 28. Espectros de Raman de: a) diferentes alótopos de carbono¹¹⁷, b) NTC sin dopar, c) y d) NTC amoniaco y acetonitrilo, relación de bandas I_D/I_G y banda G' .

6.1.7. Voltametría cíclica de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.

Esta técnica electroquímica se fundamenta en la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo, en el sentido directo como inverso, la principal finalidad es la activación y limpieza del electrocatalizador. En los resultados obtenidos de nuestro estudio mostrados en la **figura 30**, se observa que no existen compuestos presentes en las muestras de NTCs que se oxiden o reduzcan al aplicarles un voltaje, salvo las oxidaciones y reducciones del carbón a

0.6 V vs Ag/AgCl característico de estos materiales. Este fenómeno se presenta en la muestra NTC acetonitrilo con mayor intensidad. También se ve como las muestras NTC acetonitrilo presentan una mayor capacitancia ya que tiene una mayor área específica, aunque al compararla con un catalizador comercial como lo es carbon Vulcan 20% Pt (inserto en la **figura 30**) se encuentra por debajo de sus valores. Con respecto a la estabilidad química de los electrodos de ambas muestras de NTCs estos no sufren deterioro alguno aun cuando solo se realizaron 50 ciclos.

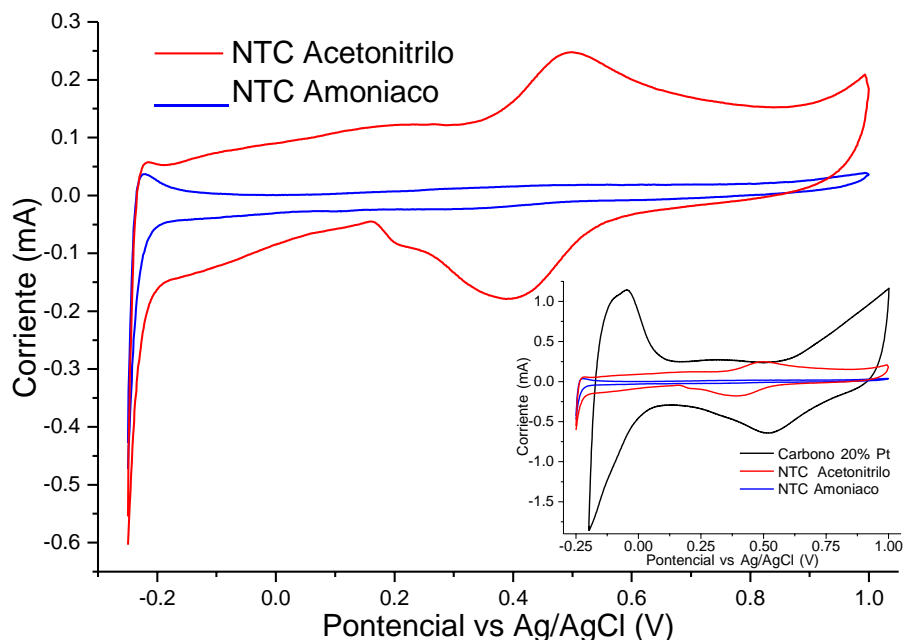


Figura 29. Voltametrías cíclicas de NTC amoniaco y NTC acetonitrilo comparadas con carbón comercial con 20% de platino.

6.1.8. Voltametría lineal de NTC dopados con amoniaco y acetonitrilo.

En las gráficas de la **figura 31** se observa que las muestras dopadas presentan actividad en la ORR, esto se verifica al hacerse el comparativo con la muestra de NTC sin dopar. También se observa que la muestra de NTC acetonitrilo aun cuando no presenta una síntesis con ordenamiento, los valores obtenidos en la ORR son similares a los mostrados por la muestra NTC Amoniaco, por lo que podemos suponer que para nuestros materiales la morfología no es un parámetro que tenga injerencia en la actividad catalítica. Las muestras NTC amoniaco y acetonitrilo presentan valores en el inicio de la ORR (onset) de 0.42 V comparándola con la muestra comercial de carbón Vulcan con 20% Pt de 0.65 V al utilizar un electrodo de Ag/AgCl/3M KCl. Este comportamiento del material de referencia en medio ácido lo podemos observar en los estudios de Kundu y colaboradores.¹²² Expresando en porcentaje calculamos que las muestras de NTCs alcanzan valores de 64% respecto a la referencia, siendo un valor muy aceptable comparado con la literatura.⁶¹ Por lo

que respecta al parámetro de corriente límite, los valores obtenidos para la muestra de referencia son de -0.35 V, y para nuestros materiales se estima alrededor de -0.2 V. Aun cuando estos valores no alcanzan los obtenidos por la muestra patrón de Carbón 20 % consideramos que son valores muy aceptables al compararlos con la bibliografía existente¹²³, ya que a la fecha, ningún grupo de trabajo ha reportado valores superiores en estudios realizados en medio ácido para la ORR utilizando NTC.

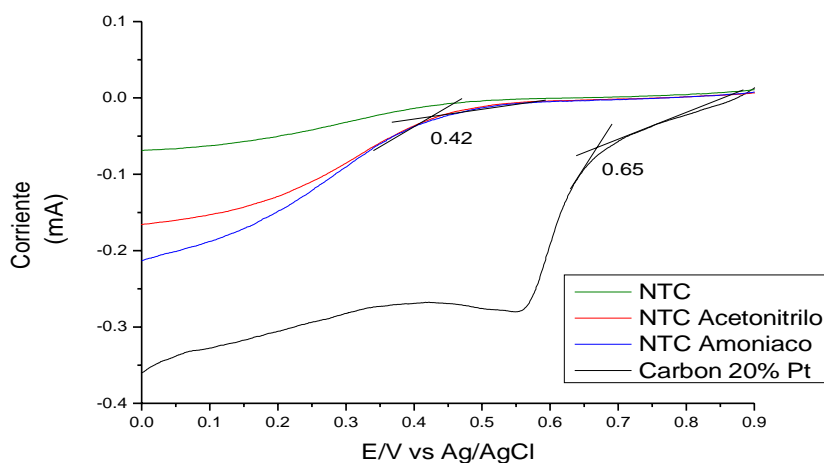


Figura 30. Comparativa de NTC, NTC amoniaco NTC acetoniitrilo y C/Pt 20%. Obtenidas con Voltametría lineal con RDE a 300 RPM en H_2SO_4 0.5M, utilizando electrodo de Ag/AgCl saturado.

6.2. Resultados de grafito mecánicamente exfoliado-grafeno.

En este capítulo se discutieron los resultados de la caracterización de los grafitos exfoliados (grafenos) dopados con nitrógeno, a partir del precursor de urea mediante molienda mecánica utilizando un tratamiento de lavado para eliminar la urea remanente.

6.2.1. Análisis Elemental (CHON-S) de Grafito exfoliado dopado con urea.

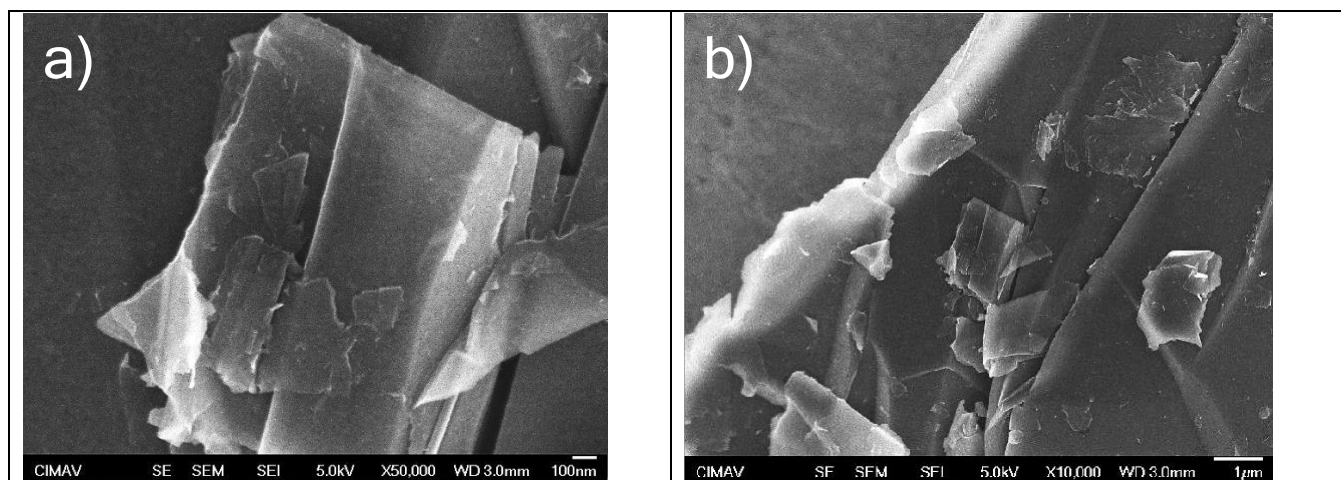
Los resultados del analizador elemental muestran (*tabla 9*) que el porcentaje de nitrógeno incorporado a la muestra de grafito exfoliado-urea 8H es del 1.5%. y para el molido 16H es 1.5%. Esto indica que un incremento en las horas de molienda no aumenta el contenido de nitrógeno que se incorpora a la red gráfica como lo reportan Estrada y col.⁵⁷

Tabla 9. Contenido de nitrógeno mediante análisis elemental CHONS.

Muestra	% Nitrógeno
Grafito exfoliado urea 8H	1.5
Grafito exfoliado urea 16H	1.5

6.2.2. Resultados de Microscopia electrónico de barrido (SEM) de Grafito mecánicamente exfoliado – grafeno dopado con urea.

Las micrografías de la **figura 32** presentan las muestras sintetizadas a diferentes horas de molienda. (0,8,16 H). Se muestran altas y bajas magnificaciones de cada una de ellas, donde podemos apreciar la reducción de tamaño conforme se incrementa las horas de molienda. En todas ellas se observan muy diferentes tamaños, que van desde láminas de grafito de pocas capas hasta aglomerados con tamaño alrededor de varias micras. Esto se debe a que la molienda mecánica no produce tamaños de molienda uniformes en estos materiales, ya que la naturaleza del grafito es blanda y de carácter lubricante, de hecho, esa es una de sus aplicaciones a nivel industrial. Esta falta de dureza produce exfoliación, pero también apelmazamiento de partículas. Por otra parte, existe roce de estas bolas de molienda con el contenedor, creando aglomerados los cuales se acumulan en los puntos muertos del vial, ocasionando que aparezca una diversidad de tamaños de partículas. Una variable que debería considerarse de acuerdo a nuestra experiencia, para eficientar la molienda, sería variar la cantidad o tipo de líquido de control. Por lo que la utilización de compuestos con menos afinidad al grafito, podrían ayudar a evitar el apelmazamiento de partículas, ya que esta variable tiene una gran injerencia en el resultado de la molienda.



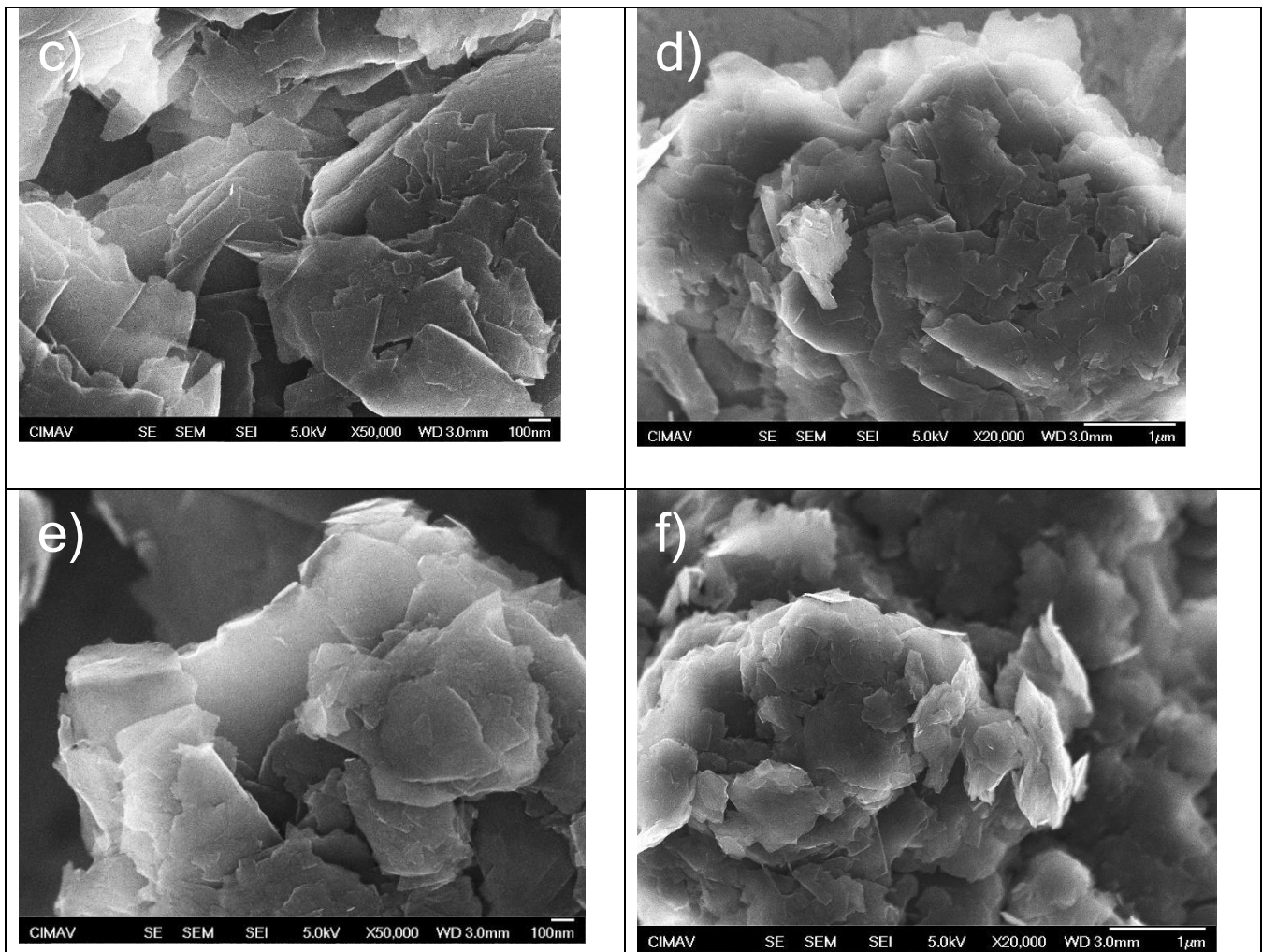


Figura 31. a), b) Grafito natural 0 horas de molienda, c) y d) Grafito exfoliado-grafeno dopado con urea 8 horas de molienda, e) y f) Grafito exfoliado-grafeno dopado con urea 16 horas de molienda.

6.2.3. Resultados de Microscopía electrónico de transmisión (TEM) de Grafito mecánicamente exfoliado – grafeno dopado con urea.

En las micrografías mostradas en la **figura 33** observamos diferentes empaquetamientos del grafito exfoliado. En la micrografía **(a)** señalamos la medición de las placas de grafenos, obteniendo una medición de 2.14 nm. Si tomamos en cuenta que la distancia reportada en la literatura entre cada placa es de 0.34 nm, se calculó que se obtuvieron grafenos de aproximadamente 6 capas. Pero también en contraparte las micrografías de SEM muestran que están presentes empaquetamientos de mucho mayor grosor, alcanzando escala de micras. Esta diversidad de medidas se debe, como se mencionó anteriormente al sistema de molienda ya que esta exfolia y muele al mismo tiempo. La conclusión a la que llegamos es que aun cuando es posible obtener grafenos por este método, la mayor

parte de la muestra presenta un alto grado de empaquetamiento, por lo que sería conveniente elaborar un método de separación de estas fracciones.

En una micrografía de grafito sin moler se observarían los bordes de las placas de grafeno conformadas por centenas de ellos dispuestos paralelamente. Mientras que observando las micrografías de nuestros materiales solo se alcanzan a ver ligeramente estos bordes, debido a la molienda agresiva, que amorfiza la muestra haciendo que se pierdan esos ordenamientos.

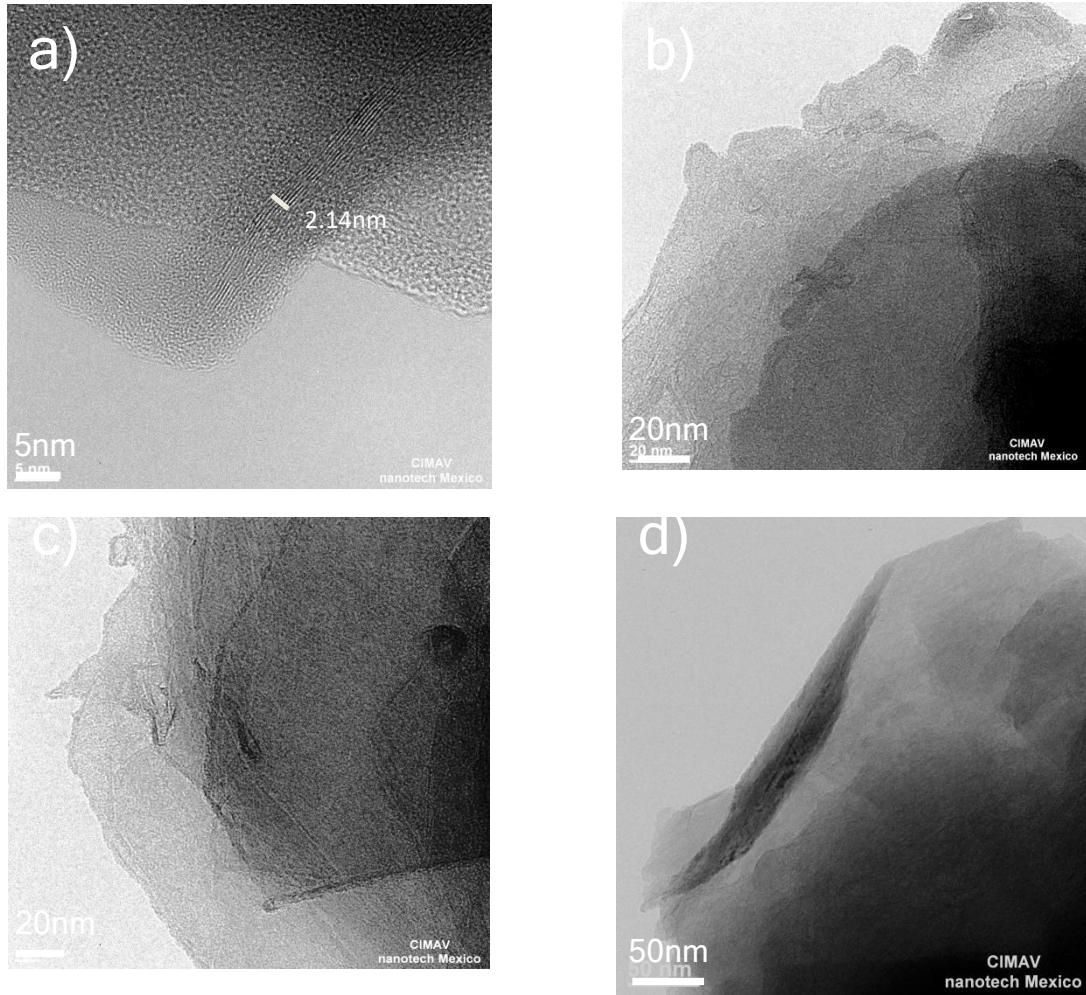


Figura 32. Microscopía de transmisión de grafito exfoliado-grafeno dopado con urea.

6.2.4. Resultados de Difracción de Rayos X (DRX) de Grafito mecánicamente exfoliado – grafeno dopado con urea.

En el comparativo de los difractogramas obtenidos con grafito natural y el exfoliado con Urea (**figura 34**) se muestran los planos cristalográficos del grafito (002) (004) y (100) a 26, 44° y 54° respectivamente, estando presentes en ambos patrones. Se observa un ensanchamiento en el pico principal de la muestra Grafito exfoliado con urea respecto a la muestra de grafito sin moler, ocasionado principalmente por una disminución en el tamaño de cristal, todo esto producido por la acción de la molienda mecánica. Por lo que respecta a la intensidad de las señales, estas se ven disminuidas en la muestra molida al compararla con el grafito natural ya que el material tiende a amorfizarse, igualmente por acción mecánica. Otra característica presente en la muestra exfoliada es la aparición de los planos derivados de la presencia de Hierro metálico en el plano cristalográfico (101) a 43. 2° debido a contaminación de este elemento al desprenderse pequeñas cantidades tanto del contenedor como de las bolas de acero por la acción mecánica intensa. Por lo que respecta a la urea no se detectó alguna señal que nos diera indicios de su presencia probablemente a que la acción de molienda produce descomposición de está.

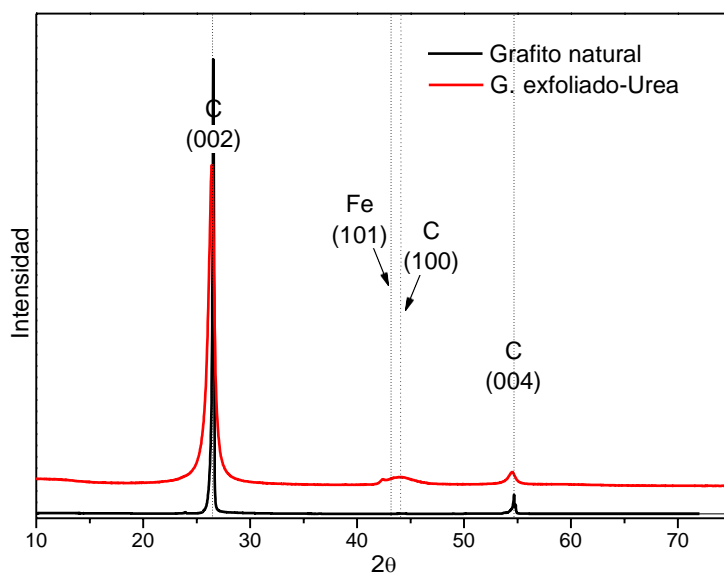


Figura 33. Patrones de difracción de rayos x de grafito natural (0 h de molienda) y grafito exfoliado urea (8 h de molienda).

6.2.5. Resultados de isotermas de adsorción - desorción de Grafito mecánicamente exfoliado – grafeno dopado con urea.

Las isotermas de adsorción – desorción de la muestra de grafito exfoliado dopado con urea molido 8 y 16 H (**figura 35**), enseñan isotermas tipo 2, características de sólidos macroporosos o no porosos, donde el área superficial se ve afectada solo por

el tamaño de partícula al no tener poros la muestra, que en nuestro caso está relacionada directamente con los tiempos de molienda como se muestra en la **tabla 10**. En esta tabla se muestran los materiales sin dopar molidos 8 y 16 horas y los materiales dopados con igual número de horas de molienda. La caracterización de las muestras sin dopar fue realizada únicamente con esta técnica, ya que los análisis nos dan información del proceso de molienda y el proceso de exfoliación, sirviéndonos como referencia para los materiales dopados. En estos análisis observamos que en las moliendas a 16 h se incrementa el área superficial tanto para muestras dopadas como no dopadas, cabe mencionar que las muestras de grafito sin moler presentan áreas alrededor de los $2\text{m}^2/\text{g}$, lo que nos indica que la exfoliación se está llevando a cabo. También observamos como las muestras dopadas disminuye su área superficial un orden de magnitud con respecto a las muestras no dopadas, señal de que el dopante está afectando la molienda apelmazando las partículas de grafito con la urea, por lo que se sugiere modificar la cantidad de precursor dopante de urea o bien experimentar con diferentes agentes de control para eficientar la molienda. Ya que algunos autores¹²⁴ reportan que un aumento en el área superficial favorece la ORR. A partir de los resultados de área superficial se restringió la experimentación en algunas de las caracterizaciones a los materiales dopados con urea 8 horas ya que como podemos apreciar la extensión en el tiempo de molienda, contribuye muy poco en el área superficial y el contenido de nitrógeno de las muestras sintetizadas.

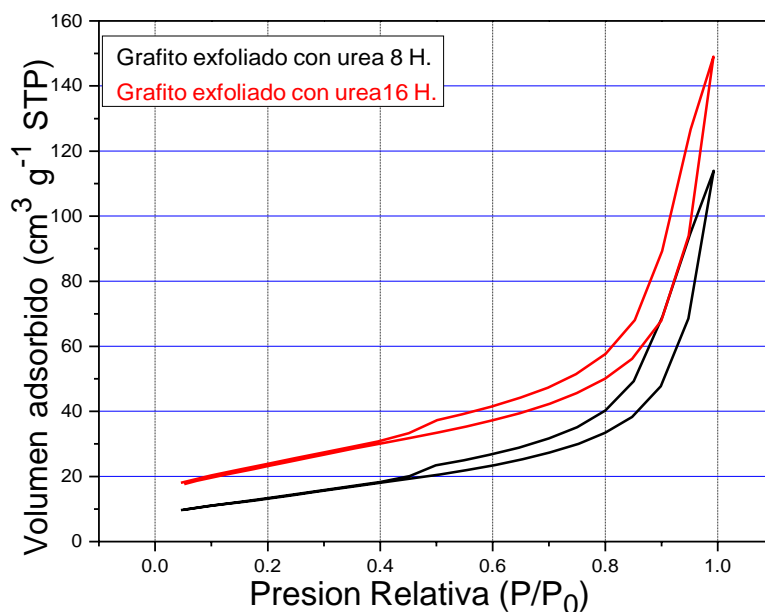


Figura 34. Isotermas de adsorción – desorción de grafito exfoliado urea 8H y 16 H.

Tabla 10. Comparativo de resultados de medición de área superficial a diferentes tiempos de molienda de grafito exfoliado urea, grafito exfoliado y grafito sin exfoliar.

Muestra	Tiempo de Molienda (h)	Área Superficial (m ² /g)
Grafito sin exfoliar	0	2
Grafito exfoliado	8	531
Grafito exfoliado	16	614
Grafito exfoliado + urea	8	56 +/- 15
Grafito exfoliado + urea	16	69 +/-13

6.2.6. Resultados de Espectroscopia Raman de Grafito mecánicamente exfoliado – grafeno dopado con urea.

Ya que partimos de grafito natural, observamos en los espectros de Raman obtenidos (**figura 36**) las bandas características de este material¹²⁵(**figura 29 a**). La primera banda observada es la Banda G en la posición de 1580 que corresponde a los compuestos aromáticos en la estructura del grafito comportándose como un cristal con simetría¹²⁶. La magnitud de esta banda se atribuye al estiramiento de los enlaces híbridos sp² del carbono, por lo que altas intensidades significan que el material es mayormente cristalino. Por lo que respecta a las muestras de grafito sin dopar con 8 h de molienda esta banda es de mayor intensidad al compararla con los materiales dopados 8 y 16 h (**figura 36 b**). por lo que consideramos que la incursión de la urea ayuda a la pérdida de la estructura gráfica. La segunda banda en intensidad que aparece en los espectros obtenidos es la banda D también llamada de defectos, apareciendo a los 1350. Como su nombre lo dice se debe a defectos de la estructura gráfica existiendo una pérdida en la simetría ya sea por la aparición de grafito con tamaños muy pequeños y por la aparición de enlaces híbridos sp³ de los átomos de carbono, debido este cambio estructural a la molienda ya que los

impactos introducen energía al sistema provocando este tipo de hibridaciones. Existe una relación de la intensidad de las señales con efectos de resonancia o también debido a la inserción de heteroátomos¹²⁷ (O, N, H), que en nuestro caso se debe a la inserción de átomos de nitrógeno, ya que es difícil la inserción de átomos de oxígeno o hidrógeno debido a que existen condiciones inertes dentro del contenedor de molienda. Una tercera banda señalada en los espectros es la banda D2 o también llamada D' apareciendo en la posición 1620. Esta banda aparece como un hombro de la banda G y algunos autores también la relacionan con la inserción de heteroátomos en la red¹²⁸.

Se calculó de la relación de las bandas G y D señalada como I_D/I_G (**tabla 11**) esta se incrementa en los materiales dopados con respecto a el grafito sin dopar 8h, esto se debe a que el dopante está afectando el arreglo cristalino de la red. Se observa también que la relación I_D/I_G en la muestra grafito exfoliado 16 h disminuye con respecto a la de 8 h, esto se pudiera deber a que la muestra a mayores tiempos de molienda se amorfiza afectando mayormente la banda G. Se realizó el cálculo de la distancia entre defectos denominada L_D (**tabla 11**), esta medición se basa en la ecuación modificada de Tunistra y Koenig¹²⁹:

$$L_D^2(\text{nm}^2) = 2.3 \times 10^{-9} \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$$

Donde:

L_D = distancia entre defectos

λ = Energía de excitación del láser.

Los resultados muestran valores entre 50 y 60 nm, entre los defectos de las muestras sintetizadas. Estas mediciones también nos indican el desorden intrínseco de los grafenos, pero a diferencia de la relación I_D/I_G nos proporcionan valores medibles de las distancias¹²⁹.

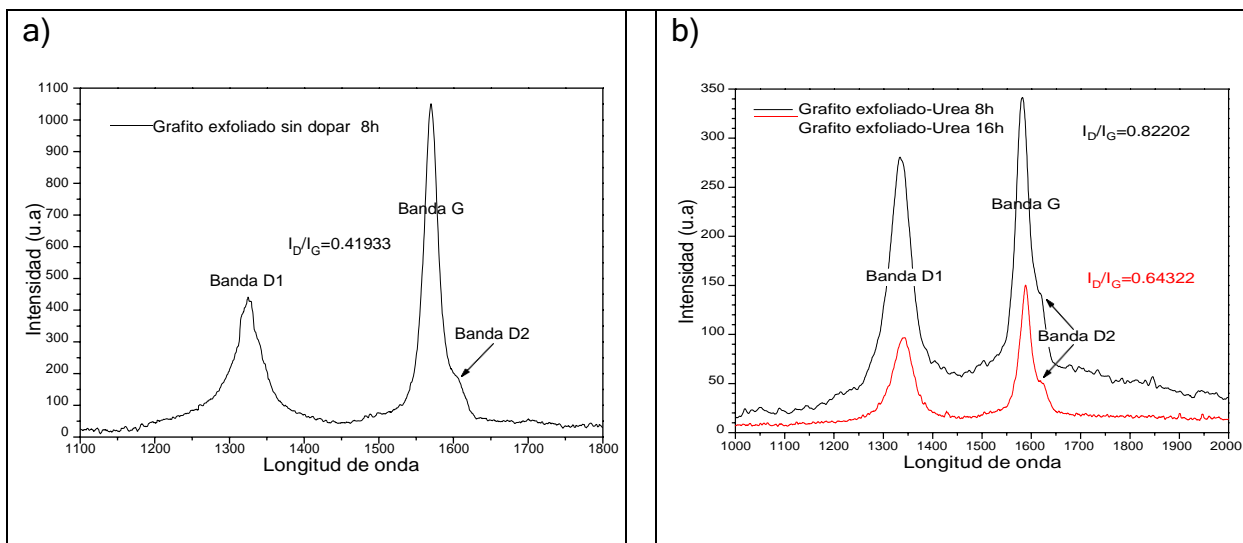


Figura 35. Espectros Raman de a) grafito exfoliado sin dopar 8 h. b) grafito exfoliado urea 8 h y 16 h,

Tabla 11. Cálculo de la relación I_D/I_G y la distancia entre los defectos.

Muestra	Relación I_D/I_G	Distancia L_D (nm)
Grafito sin moler	0.41	99.9
Urea con molienda 8 H	0.82	53.8
Urea con molienda 16 H	0.64	59.0

6.2.7. Resultados de Voltametría cíclica de Grafitos exfoliados dopados con urea.

Como se observa en el comparativo de la **figura 37** el área bajo la curva de la muestra de grafito exfoliado- urea 8h está muy por debajo de la muestra estándar de carbón 20% Pt, su contribución capacitiva es mínima de estos materiales. En el gráfico obtenido podemos observar las señales características de la reducción y oxidación del carbón entre los valores de 0.4 a 0.5 V respectivamente.

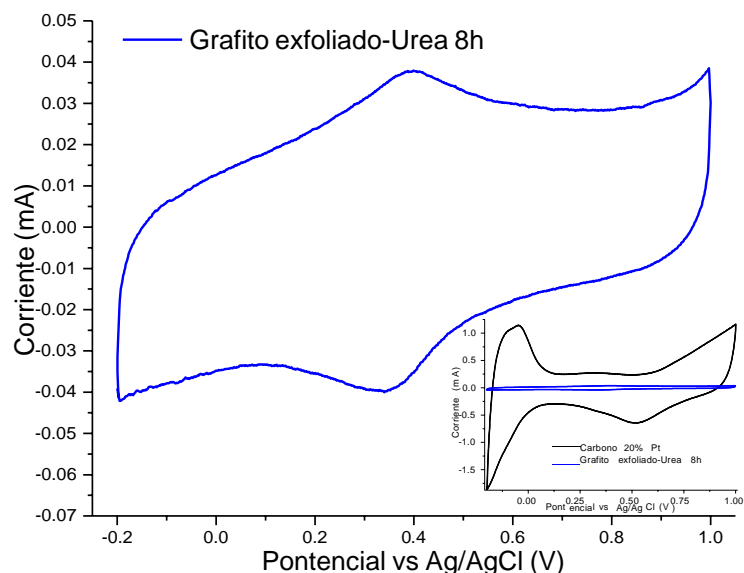


Figura 36. Voltametría cíclica de muestras de grafito exfoliado- urea 8h y carbón 20% Pt en H_2SO_4 0.5M, utilizando electrodo de Ag/AgCl saturado.

6.2.8. Resultados de Voltametría lineal de Grafitos exfoliados dopados con urea.

La muestra Grafito exfoliado 8 h presenta una pobre actividad en la ORR (**figura 38**), sus valores iniciales se encuentran alrededor de los 0.14 V comparados con la muestra de carbón 20% Pt que presenta una actividad a los 0.64 V contra el electrodo de Ag/AgCl. La medición del corriente límite del material de referencia se determinó alrededor de los 0.6 mA. Mientras que nuestro material solo alcanzo 0.2 mA. Si partimos de que la actividad catalítica se asocia con los sitios activos relacionados con el dopado de nitrógeno podríamos relacionar este pobre a los grandes cúmulos de grafito sin expandir derivadas del apelmazamiento de partículas obtenidas en la molienda, ya que estos cúmulos obstruyen la actividad de las capas exfoliadas dopadas. Lo rescatable de esta sección es que los materiales presentan actividad catalítica, y como se ha ido mencionando la factibilidad de obtener estos materiales a nivel industrial a bajo costo es sumamente alta, solo es cuestión de eficientar la síntesis.

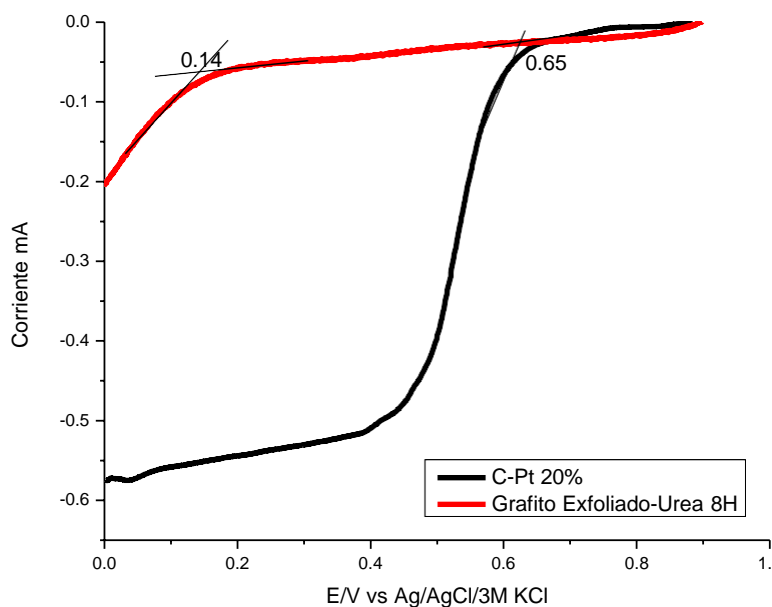


Figura 37. Voltametría lineal de de muestras de grafito exfoliado- urea 8h y carbón 20% Pt. Obtenidas con RDE a 300 RPM en H_2SO_4 0.5M, utilizando electrodo de Ag/AgCl saturado.

6.3. Resultados Fibras Poliméricas Pirolizadas – Activadas.

En esta sección se discutieron los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones de las muestras de fibras de carbono obtenidas de los procesos de pirólisis y activación de las fibras poliméricas comerciales de aramidas.

6.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de Fibras de Kevlar™ y Twaron™ Pirolizadas.

En las micrografías de las **figuras 39 y 40** podemos observar que las fibras obtenidas con precursores de Kevlar™ y Twaron™ tienen diámetros de 5 a 10 μm de diámetro, dimensiones similares a las obtenidas por métodos industriales¹³⁰. También observamos que las fibras se encuentran limpias ya que son mínimos los aglomerados provenientes de carbón amorfo producido en la síntesis. Se puede ver en las micrografías de mayor amplificación (**figuras 39 d) y 40 d)** que las fibras de carbón obtenidas son lisas con mínimas imperfecciones en su exterior. El proceso de pirólisis denota que no se encuentran diferencias significativas entre ambas muestras comerciales, por lo que resulta indistinta la utilización de estas para la síntesis de las fibras de carbono.

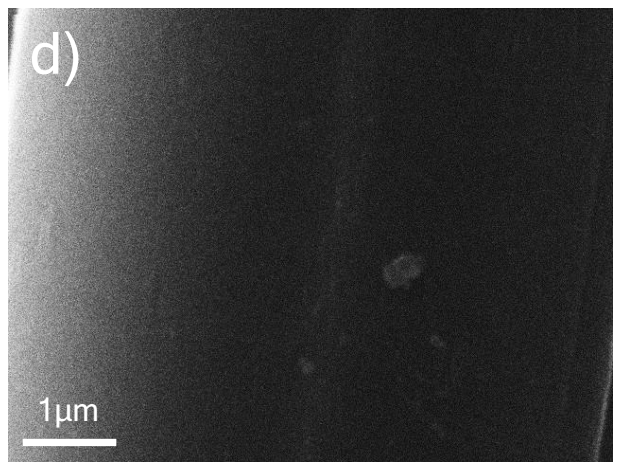
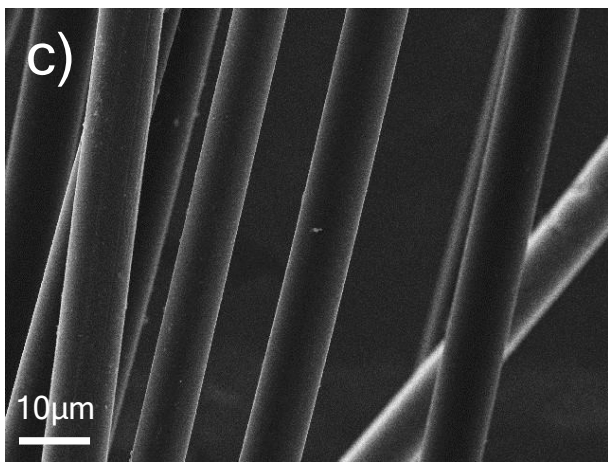
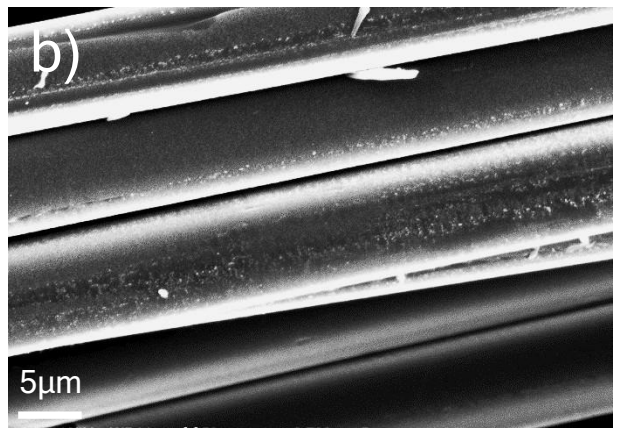
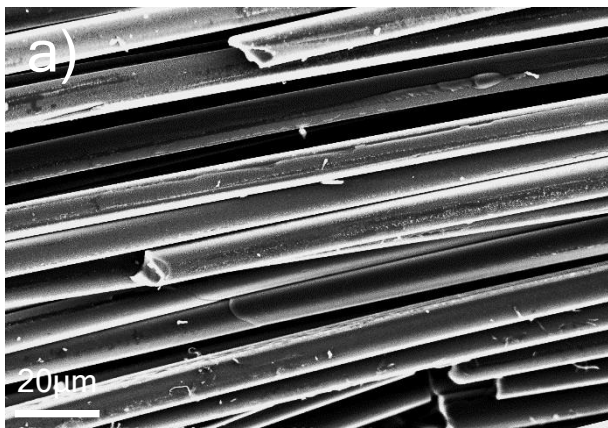
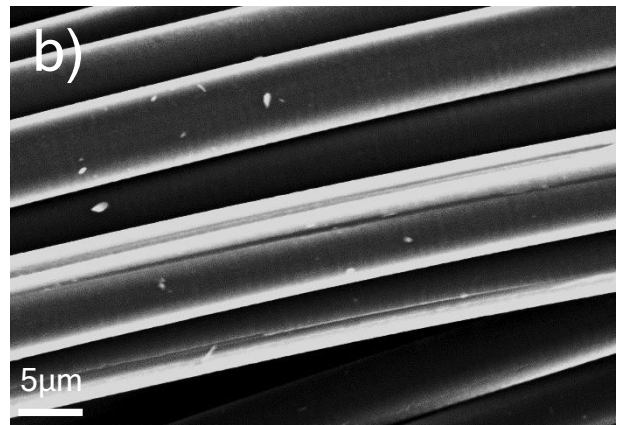
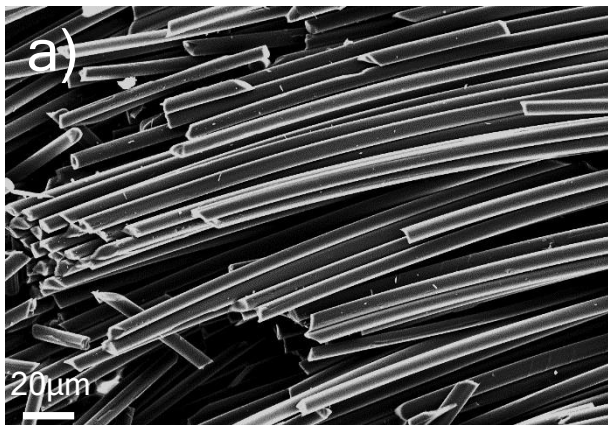


Figura 38. *Fibras de Kevlar pirolizadas*



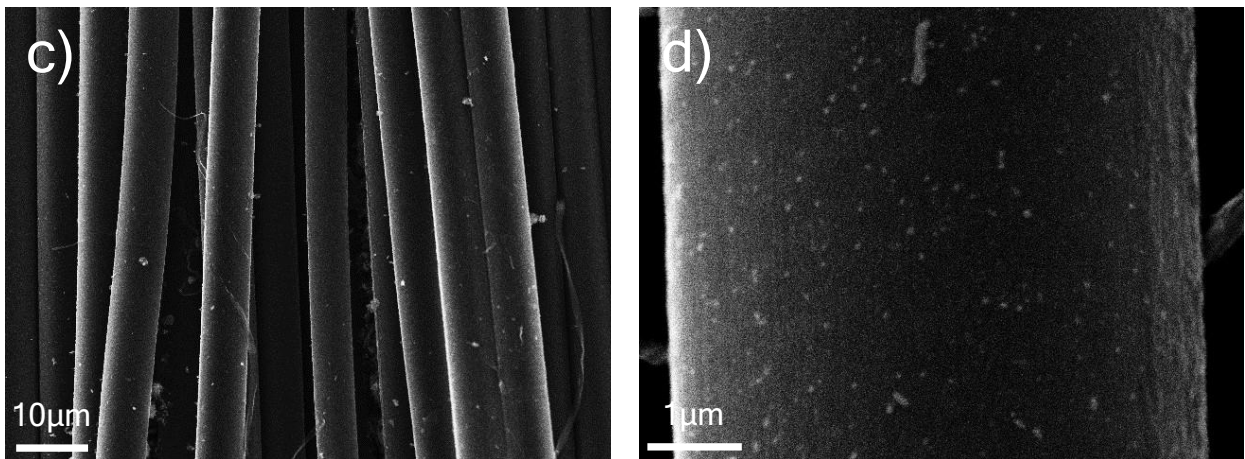
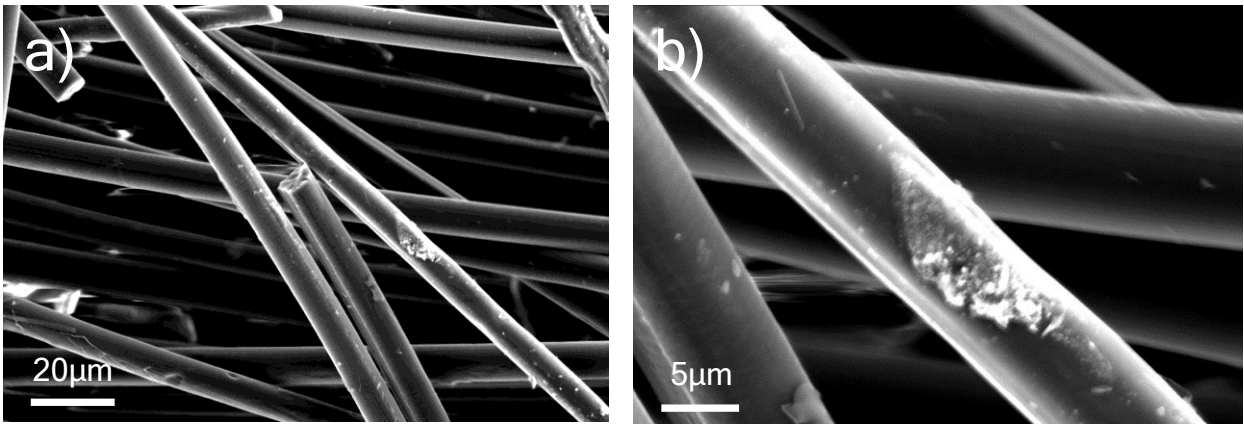


Figura 39. *Fibras de Twaron pirolizadas*

6.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) Fibras de Kevlar y Twaron Activadas.

En las **figuras 41 y 42** se muestran las fibras pirolizadas con un tratamiento de activación, en ellas podemos apreciar que las fibras al ser sometidas a temperatura y una atmosfera con CO₂, su superficie se ve afectada, observándose rugosidad y con defectos visibles de huecos a lo largo de toda la fibra, producidos debido a la interacción del carbón de las fibras con el bióxido de carbono, produciéndose una reacción de difusión parcialmente oxidativa, hacia el interior de la fibra.



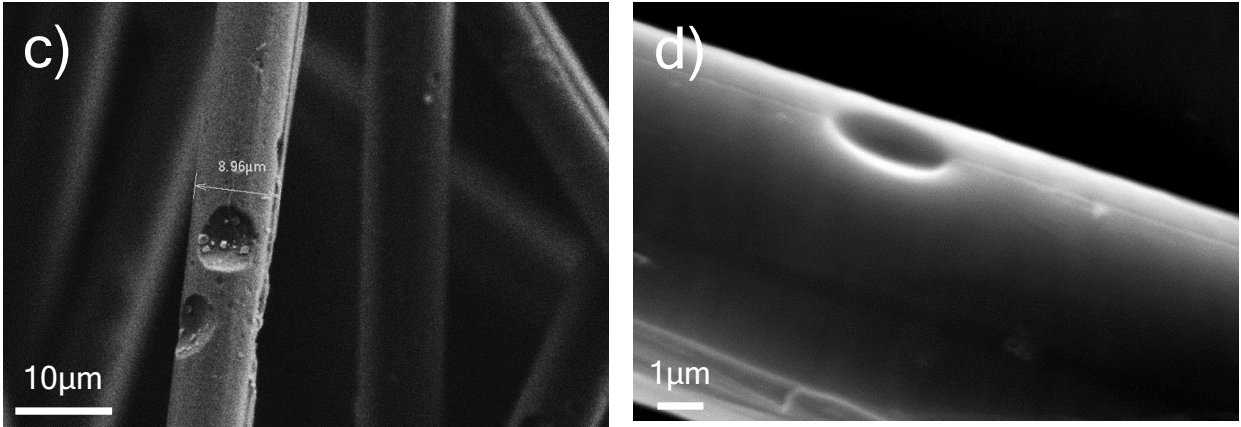


Figura 40. *Fibras de Kevlar activadas*

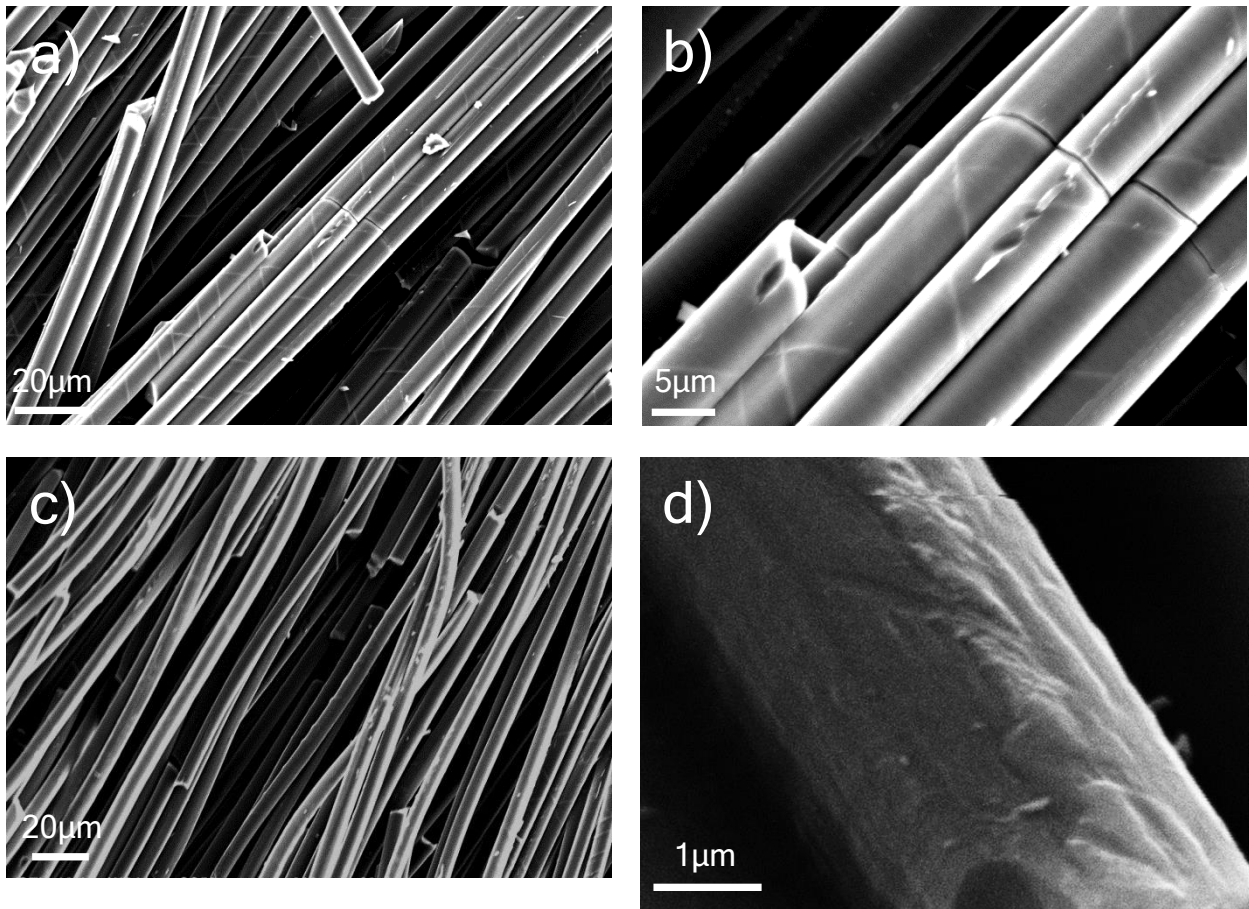


Figura 41. *Fibras de Twaron activadas*

6.3.3. Difracción de Rayos X (DRX) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas.

Los análisis de DRX nos permiten determinar el grado de estructura grafitica presente en una muestra. En la **figura 43** observamos como las fibras de carbono obtenidas mediante fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas tienen poca cristalinidad, presentando la muestra de Kevlar pirolizadas picos con mayor intensidad en pico principal (26°). Todas las muestras presentan las señales características de los grafitos a 26° (002) y 44° 2θ (101). Las muestras pirolizadas presentan ligeros desplazamientos en el pico principal a ángulos más bajos debido a tener espaciados mayores en sus parámetros de red y a la vez un ensanchamiento de los picos debido al aumento de desorden en la red que le da el proceso de pirólisis,¹³¹ mientras que el proceso de activación por ser un segundo tratamiento térmico provoca que las estructuras grafiticas traten de ordenarse, nuevamente observándose como un recorrido de los picos a ángulos mayores comportamiento normal en estructuras grafiticas al someterlas a tratamientos térmicos¹³². En conclusión, las apariciones de las bandas características de los planos grafiticos nos indican que las fibras poliméricas se transformaron en fibras de carbono muy probablemente autodopadas con nitrógeno. Las pocas definiciones de los planos nos indican que las muestras son muy amorfas, pero tienen dominios cristalinos, que a nuestra consideración serían los puntos activos para la ORR.

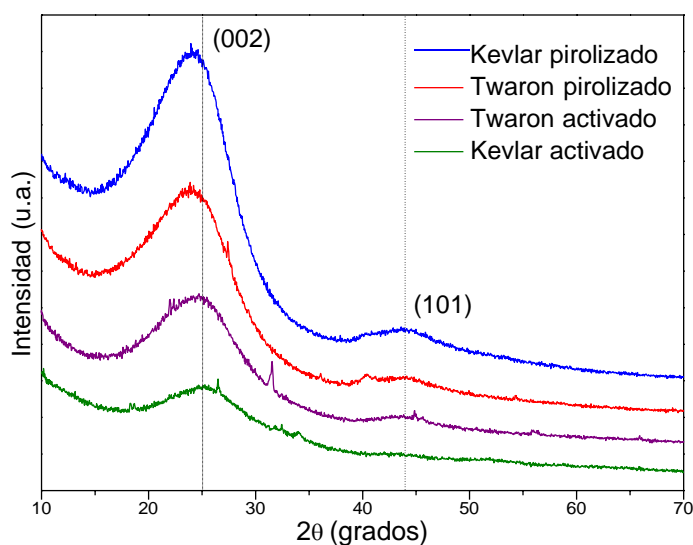


Figura 42. Patrones de difracción de fibras pirolizadas y activadas

6.3.4. Área superficial (BET) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas e Isotermas de adsorción – desorción.

Las muestras pirolizadas (inserto en la **fig. 44**) no presentan porosidad siendo sus valores de adsorción y desorción en el rango de error del equipo. Por otra parte, las muestras activadas presentan mayormente microporosidad y en menor grado mesoporosidad, así como una isoterma tipo I. siendo características típicas de los carbones activados. (**Figura 44**).

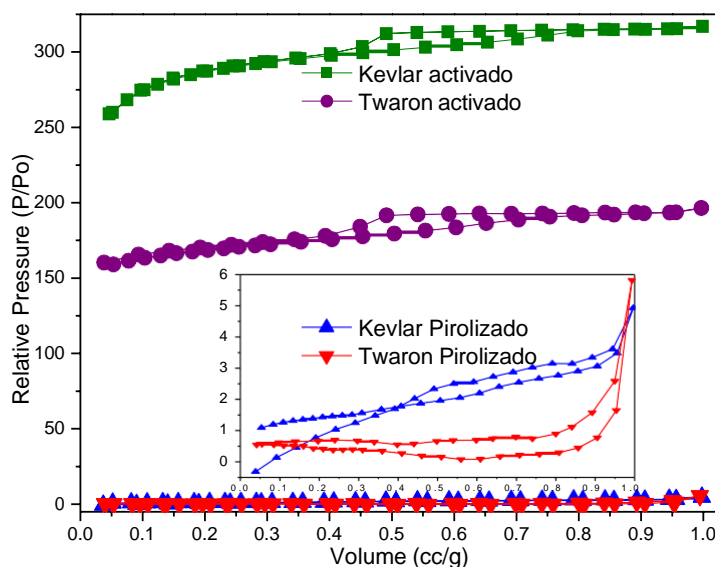


Figura 43. Isotermas de adsorción - desorción. De muestras pirolizadas y activadas

El proceso de pirólisis no genera porosidad, no así el de activación de las fibras que nos genera un incremento de dos magnitudes (**tabla 12**) en los valores de área superficial. Aun cuando este valor es posible llevarlo a valores de hasta 1500 m²/g, aplicando tiempos y temperaturas mayores, se decidió solo aplicar la activación 30 minutos tratando de evitar que una muy alta porosidad interfiera con la conductividad eléctrica, indispensable en la función de un electrocatalizador. Además, se obtendrían materiales con valores menores en el contenido de nitrógeno, ya que, en el proceso de activación también podría reaccionar nitrógeno produciendo NO_x, pudiendo decaer la actividad catalítica. Esta premisa se basa en que los diferentes carbones sin dopar presentan poca actividad catalítica¹³³. Más adelante se propondrá un mecanismo explicativo de la interacción del nitrógeno con el carbón de la red grafitica en el proceso de activación.

Tabla 12. Área superficial de fibras pirolizadas y activadas

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
Kevlar Pirolizado	1 +/-0.3	-	-
Twaron pirolizado	5 +/-0.9	-	-
Kevlar Activado	1046 +/-29	0.49	1.4
Twaron Activado	902 +/-21	0.30	1.4

6.3.5. Espectroscopia Raman de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas.

Como ya se mencionó anteriormente la espectrometría Raman es una gran herramienta que nos permite ver diferencias en materiales de carbono (**figura 45 a**), ya que estos presentan dos bandas principales, denominadas banda G que aparece aproximadamente a 1575 cm⁻¹ y la banda D a 1355 cm⁻¹, asociadas al orden grafitico de la red y a los defectos estructurales de la misma respectivamente, así como bandas secundarias derivadas de las principales como lo son la banda G' a 2700 cm⁻¹ que también indica el grado de grafitización, al pasar de grafito a carbón amorfo, esta banda desaparece totalmente¹³⁴.

Con respecto a los análisis mostrados en la **figura 45 b) y c)**, los resultados muestran que en los espectros de Raman no existen diferencias entre las fibras de Kevlar y Twaron, ambas se grafitizaron muy similarmente, por lo que se reafirma que la diferencia de síntesis en su elaboración no afecta en nada su transformación en fibras de carbono. Se observa como las muestras pirolizadas y pirolizadas-activadas presentan las bandas G, D y en menor intensidad la banda G', características de las fibras de carbono¹³⁵ como se aprecia en el comparativo. De los

valores de intensidad se realizó el cálculo de la relación I_D/I_G la cual nos dice el grado de desorden en la fracción gráfica, se observa como esta relación aumenta ligeramente en las muestras activadas ya que el proceso de activación daña mayormente la red gráfica al extraer átomos de carbono y en menor grado los átomos de nitrógeno presentes. Cabe mencionar que debido a la poca literatura sobre el tema quedan algunas interrogantes como la relación de la grafitización con la actividad electrocatalítica.

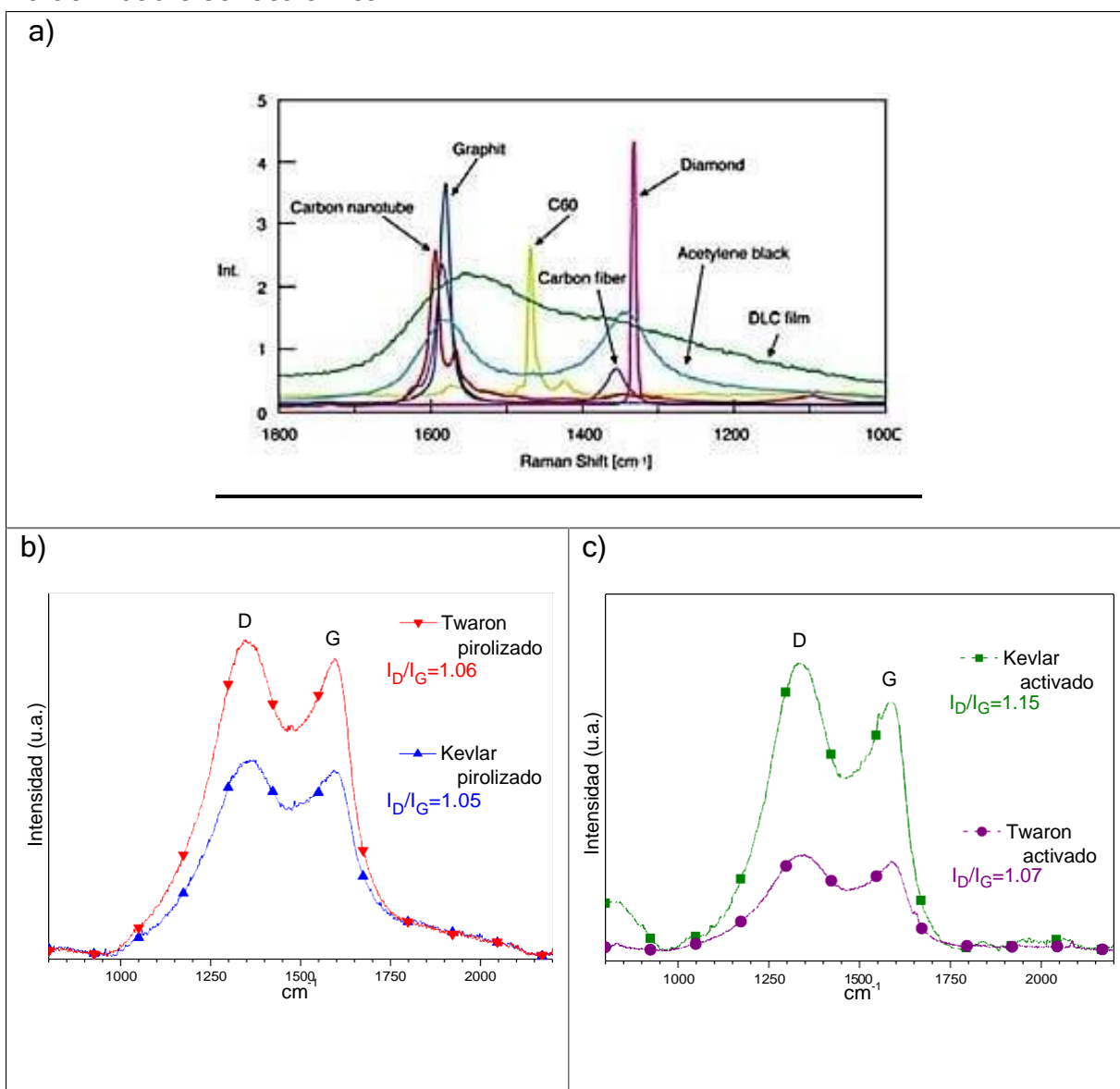


Figura 44. Espectros Raman. a) Comparativo de diferentes tipos de compuestos de carbón¹³⁶. b) Muestras pirolizadas c) Muestras activadas

6.3.6. Espectroscopia de rayos X (XPS) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y activadas.

La técnica de espectroscopia de rayos X (XPS) es una técnica que se usó para determinar la cantidad y tipo de especies de nitrógeno en la superficie de los electrocatalizadores propuestos. En la **tabla 13** se presentan los contenidos de nitrógeno para cada muestra, de estos resultados podemos concluir que el contenido de nitrógeno se encuentra alrededor de 7.6% para las muestras pirolizadas y de 5% para muestras activadas, como ya mencionamos anteriormente el tratamiento de activación provoca esta disminución al reaccionar parte del nitrógeno. Cabe mencionar que esta medición de nitrógeno es a nivel superficial, al igual que ocurre el proceso de activación. Los espectros de XPS (**figura 46**) obtenidos de las fibras pirolizadas muestran que las estructuras de estos materiales fueron modificadas seriamente por el tratamiento de pirólisis. Las señales de los diferentes tipos de enlaces N1, N2, N3 y N4 se ven claramente en los espectros de XPS para ambas fibras pirolizadas. El contenido de nitrógeno en la superficie en las muestras de Kevlar pirolizado y Twaron pirolizado fueron del 6,2 y 4,2%, respectivamente. Los porcentajes atómicos relativos para cada tipo de enlace se pueden ver en la **Tabla 14**. La muestra de Kevlar pirolizado tiene principalmente enlaces pirrólicos y la muestra de Twaron pirolizada contiene enlaces en su mayoría del tipo cuaternario. También el contenido del enlace N-piridina oxidado es considerablemente diferente entre ambas muestra. Esto podría deberse a que el proceso de pirólisis es un proceso regido por la transferencia de calor y a la difusividad de la termólisis tanto en el interior como en el exterior de la muestra, donde son múltiples variables las que interactúan pudiendo tomar diferentes rutas de reacción produciendo diversos subproductos. Los espectros de XPS para las muestras activadas muestran que el tratamiento de activación tiene influencia en la reducción drástica en enlaces pirrólicos al disminuir su contenido con respecto al tratamiento de pirólisis, esto se debe a un segundo tratamiento térmico proporciona energía para sustituir a un átomo de carbono por un átomo de nitrógeno en la estructura, que forma un anillo hexagonal de seis carbonos más estable. En el caso de muestras Kevlar activadas, se observa un aumento en los enlaces tanto, piridínico como cuaternario, mientras que en las muestras de Twaron activadas sólo los enlaces piridínico aumentan. Por otra parte, el considerable aumento de enlaces piridínico oxidado después del tratamiento de activación con CO₂, podría atribuirse a la competencia entre los átomos de carbono y de nitrógeno para formar enlaces con el oxígeno. También se observa que el contenido total de nitrógeno en las muestras activadas fue 5.7 y 4.8 % en peso para muestras de Twaron activadas y Kevlar activado respectivamente, disminuyendo de 20 a 30% con respecto a las fibras de pirolizados debido al segundo tratamiento térmico.

Tabla 13. Determinación de porcentajes de nitrógeno en muestras sintetizadas por medio de la técnica de XPS.

Muestra	Nitrógeno (%)
Kevlar Pirolizado	7.7
Twaron pirolizado	7.5
Kevlar Activado	5.7
Twaron Activado	4.8

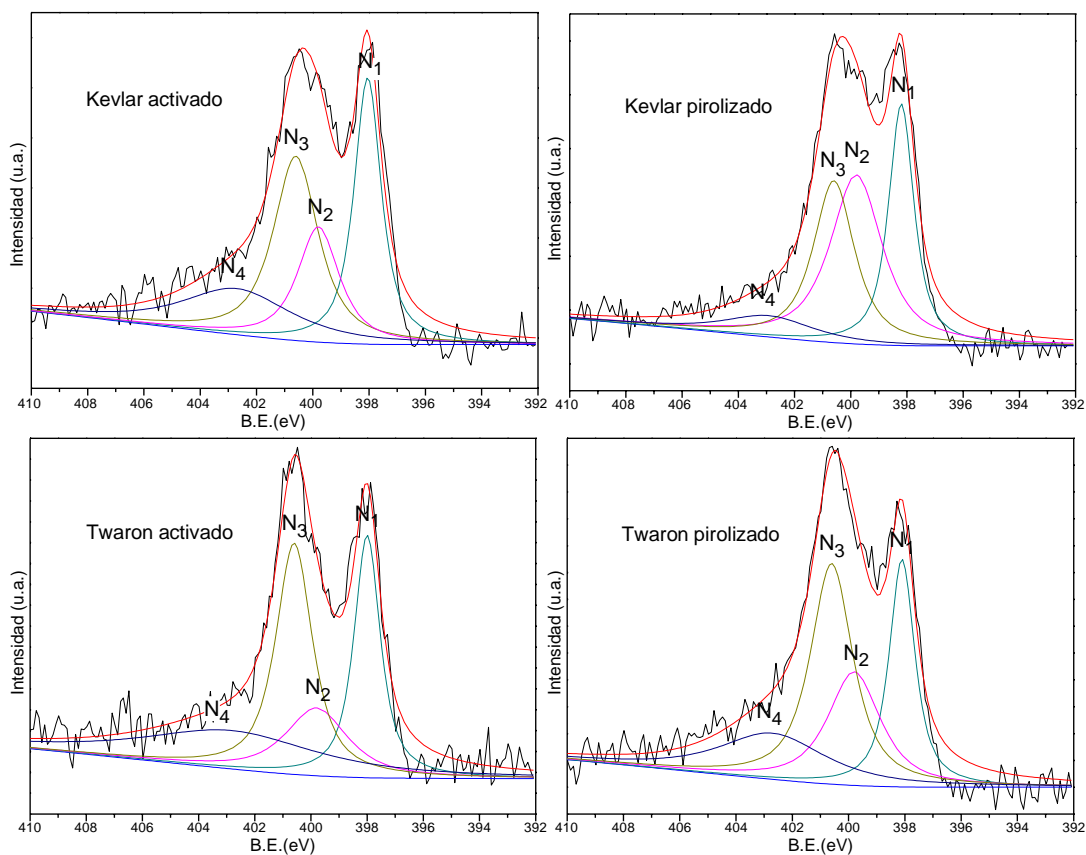


Figura 45. Espectroscopia de Rayos X (XPS) de muestras pirolizadas y activadas

Tabla 14. Energías de enlace calculadas a partir de la deconvolución del gráfico de XPS y los porcentajes de cada tipo de enlace para cada muestra.

Energía de enlace (eV) / Concentración atómica relativa (%)				
Muestra	N1	N2	N3	N4
	Piridínico	Pirrólico	Cuaternario	Piridínico-N-oxidado
Kevlar	398.2	399.8	400.8	402.9
Pirolizado	26.1	37.5	28.2	8.2
Twaron	398.1	399.8	400.8	402.8

pirolizado	22.4	22.9	35.7	19.0
Kevlar	398.1	399.8	400.8	402.8
Activado	28.4	18.9	32.6	20.1
Twaron	398.1	399.8	400.8	402.8
Activado	24.5	16.2	32.7	26.6

6.3.7. Evaluación Electroquímica de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y Activadas.

En esta sección se discuten los resultados de electroquímica, como se mencionó anteriormente no se encontró en la bibliografía referencias donde hayan utilizado este tipo de materiales en aplicaciones como electrodos para celdas de combustible.

6.3.7.1. Voltametría Cíclica de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y Activadas.

Como se observa en la gráfica de la **figura 47**, ambas muestras no presentan picos que denoten presencias de compuestos que se reduzcan u oxiden. Se observa en los ciclos de VC que las muestras presentan valores de capacitancia, siendo estos mayores en las muestras activadas. Esto se debe principalmente al aumento en el área superficial, ya que como todo catalizador existe una relación entre el área activa y su rendimiento electroquímico, por ser una reacción que se lleva a nivel superficial. Estos valores obtenidos son indicativos de que las fibras activadas podrían ser potencialmente viables para aplicaciones de supercapacitores electroquímicos¹³⁷.

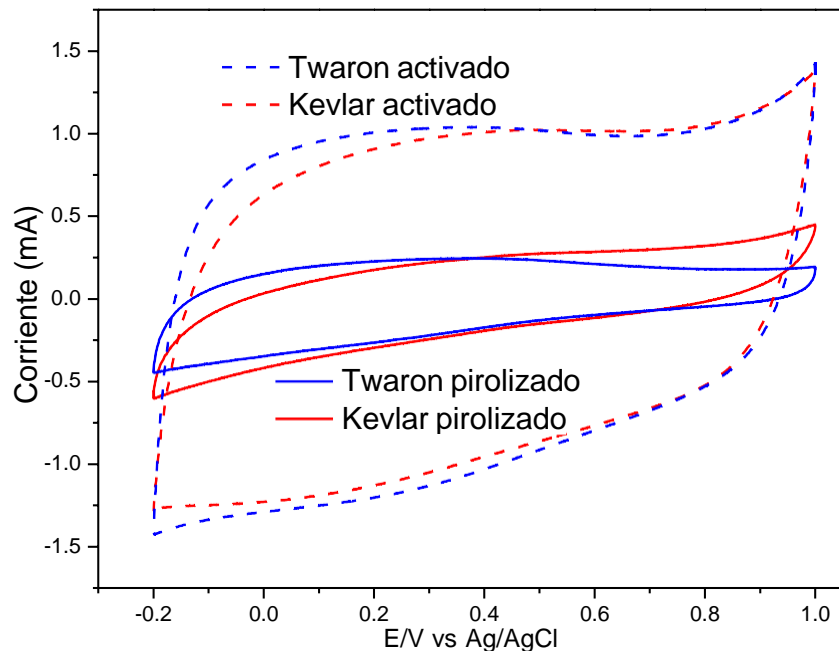


Figura 46. Voltametría cíclica de muestras pirolizadas y activadas.

6.3.7.2. Voltametría Lineal (Reacción de reducción de oxígeno RRO) de fibras de Kevlar y Twaron pirolizadas y Activadas.

Los estudios de voltametría lineal para la reacción de reducción de oxígeno, se realizaron bajo las mismas condiciones que la voltametría cíclica, con la diferencia que el electrolito ácido se saturó con gas oxígeno y se realizaron corridas a velocidades de 300 RPM, mediante la técnica de disco rotatorio (RDE). Esta prueba es la más importante para determinar si un material tiene cualidades electrocatalíticas para la ORR, es por eso que se realiza un comparativo con un material comercial como lo es el carbón con 20 % Pt, los resultados (**figura 48**) enseñan valores de inicio de la ORR (onset) que las muestras de Kevlar pirolizado y Twaron activado (0.47 V, 0.42 V vs Ag/AgCl 3M KCl) presentan una buena actividad en la reacción de ORR al compararse con las mediciones de las muestras de Carbón 20% Pt (0.65 V vs Ag/AgCl 3M KCl). Las muestras pirolizadas presentan corrientes límites definidas, las sintetizadas con Twaron alrededor de 0.1 mA y las de Kevlar en 0.3 mA, muy cercana a la reportada por la muestra patrón (0.35 mA), lo que hace de este último material un buen candidato para ORR. Por lo que respecta a las muestras activadas, estas no presentan corrientes límites definidas, además el inicio de la ORR se ve desplazado a corrientes menores, siendo un comportamiento inusual, pero ya reportado por estudios de Alonso y colaboradores donde utilizaron procesos de activación. Creemos que la causa estriba en problemas difusionales por la alta área superficial que presentan estos materiales, por lo que no es posible evaluar su contribución por lo que respecta a la corriente límite generada. Consideramos que estos materiales activados también podrían ser buenos candidatos para la ORR

porque si presentan buena actividad, pero es necesario explicar esos comportamientos atípicos en los resultados de voltametría lineal.

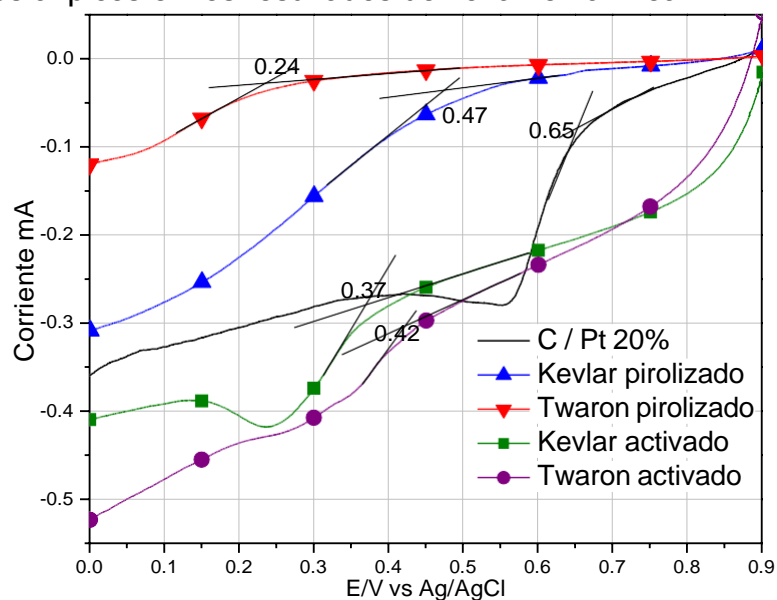


Figura 47. Cuadro comparativo de los resultados de Voltametría lineal en ORR de fibras pirolizadas, activadas y Referencia de Carbón 20% Pt con disco rotatorio (RDE) a 300 RPM.

6.4. Propuesta de mecanismo de pirólisis de las aramidas.

En esta sección proponemos un mecanismo para conocer los posibles mecanismos de descomposición y formación de redes grafiticas dopadas con nitrógeno a partir de aramidas como los son las fibras de Kevlar y Twaron, la literatura existente nos muestra estudios del grupo de investigación de Mosquera y colaboradores¹⁰³ donde estos realizaron trabajos sobre aramidas pirolizadas en atmosfera de gas inerte. Estudios con espectrometría de infrarrojo (FTIR) (**Tabla 15**) reportan los grupos funcionales desprendidos del proceso térmico, así como la presencia de compuestos resultantes en el intervalo de temperatura de 550-760°C.

Tabla 15. Estudios de FTIR de Mosquera y colaboradores de la pirólisis de las aramidas¹⁰³.

Temperatura (°C)	Evento (FTIR)
550-573	Se rompen enlaces C=O, C-N, N-H, despolimerización
575-640	Aparecen nitrilos, quinonas, benceno
733	Carbonización, hidrocarburos aromáticos policíclicos (ciclohexano)
750	Coke y semicoke
760	Nitrógeno está presente en heterocíclicos aromáticos quinoleínas

Las gráficas obtenidas del análisis termogravimétrico (TGA) (**figura 49**) muestran que el comportamiento térmico de las aramidas de Kevlar™ y Twaron™, es muy similar tanto en porcentajes de pérdida de material como de temperaturas. Las muestras comienzan la pirólisis a la temperatura de 550°C, finalizando la mayor parte de la reacción de pirólisis cerca de los 630°C. A partir de esta temperatura la reacción ocurre de una manera más lenta, ya que la muestra se encuentra casi totalmente carbonizada.

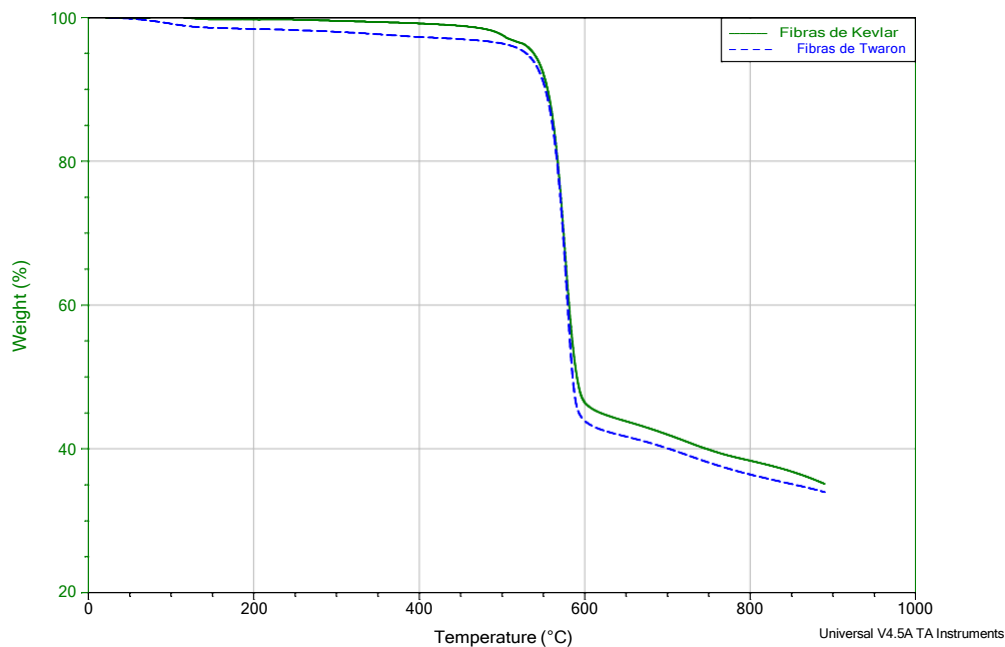


Figura 48. Análisis TGA de fibras comerciales de Kevlar y Twaron.

En base a los estudios reportados con FTIR y los realizados en TGA se tomaron las temperaturas de 550°C y 600°C como temperaturas base para posteriores tratamientos. Aun cuando la temperatura de pirólisis utilizada en la obtención de las fibras de carbono fue de 800°C, se observa que en el intervalo de temperatura de 600 a 800°C no existe una pérdida considerable de compuestos.

El tratamiento consistió en pirolizar la muestra de Kevlar en un horno con tubo de cuarzo utilizando una isoterma de 30 minutos a 550 y 600°C en atmosfera de argón, (por su similitud estructural y degradación pirolítica, se omitió el análisis de Twaron). Se tomaron muestras a estas temperaturas, y con el fin de identificar los compuestos derivados de la pirólisis se analizaron con un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas. El equipo identifico y cuantifico 5 compuestos principales derivados del proceso de pirólisis para cada experimentación. Los resultados obtenidos se presentan en la **tabla 16**. Donde se observa el ciclohexano como compuesto mayoritario en ambas temperaturas de pirólisis, así como un aumento drástico en la cantidad de benceno producido a la temperatura de 600°C. Entre los compuestos nitrogenados se observan el benzonitrilo y la anilina, estos compuestos disminuyen su cantidad producida a 600°C con respecto a la pirólisis a 550°C.

Tabla 16. Compuestos identificados por el cromatógrafo de gases – masas, de las muestras pirolizadas de Kevlar a 550 y 600°C.

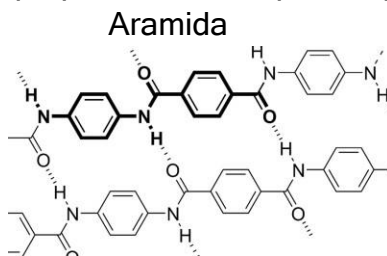
Muestra 550°C

Compuesto	Porcentaje aproximado (%)
Ciclohexano	50.9
Benzonitrilo	22.3
Anilina	16.9
Benceno	8.4
Tolueno	1.5

Muestra 600°C

Compuesto	Porcentaje aproximado (%)
Ciclohexano	35.3
Benzonitrilo	16.5
Anilina	12.2
Benceno	29.3
Tolueno	6.7

En base a estos resultados se propuso el siguiente mecanismo (*figura 50*) para la pirólisis de las Kevlar hasta convertirse en una red gráfica dopada con nitrógeno pudiendo encontrarse en forma cuaternaria, piridinicamente y pirrolicamente dependiendo de la conjugación del grupo anilina con radicales bencil, piridín y pirrol respectivamente. Este mecanismo involucra primeramente un craqueo de las cadenas poliméricas de las aramidas, obteniendo principalmente amidas que a su vez al romperse producen benzamida, benceno y anilina en una segunda etapa. La benzamida obtenida al craquearse produce acetonitrilo y este a su vez tolueno, benceno y nitrilo. Todos estos compuestos como se mencionó anteriormente fueron identificados en los análisis de cromatografía – masas. Respecto a la parte gráfica dopada con nitrógeno que se forma, se propuso su origen a partir de la incorporación de fracciones de anilina que al unirse con fracciones de acetonitrilo logran formar el entramado característico del grafito con inserciones de nitrógeno. Hay que tomar en cuenta que gran parte de las aramidas quedan como carbón amorfo con estructuras no definidas, y el mecanismo propuesto es solo para la parte gráfica.



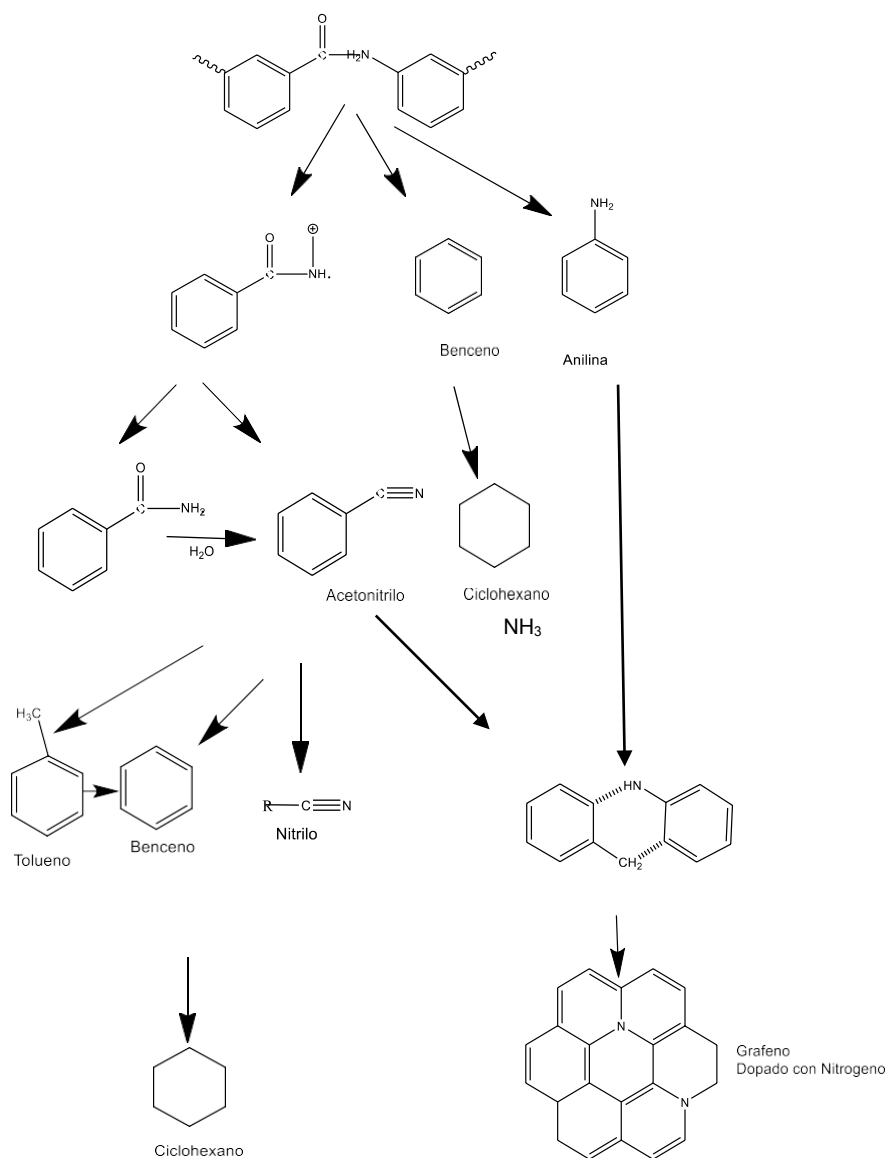


Figura 49. Mecanismo propuesto para la pirólisis de las Kevlar.

6.5. Estudio del mecanismo de activación de aramidas pirolizadas dopadas con nitrógeno.

En esta sección se hace un estudio del proceso de activación de las fibras pirolizadas de las aramidas comerciales dopadas con nitrógeno. Es bien conocido el proceso de activación de los diferentes tipos de carbones, pero no existen estudios donde se tome en cuenta la interacción del nitrógeno dopante con la atmosfera de CO_2 , o si existe una selectividad del nitrógeno con respecto al carbón grafitico. En esta sección no se toma en cuenta la configuración electrónica de los diferentes enlaces C-N (cuaternario, pirrolico y piridínico) ya que no existen datos termodinámicos.

6.5.1 Activación del carbón.

La **figura 51** presenta un esquema de cómo podría ser estructuralmente el carbón activado, donde se podrían apreciar dominios cristalinos tipo grafito y zonas amorfas extensas en forma de pliegues. Por lo que respecta a nuestro trabajo se seleccionó un método físico para la activación de las fibras pirolizadas como es la utilización de una atmosfera de dióxido de carbono. Las reacciones típicas de la activación del carbón es la ecuación (a), y estamos proponiendo una ecuación alterna (b) donde se incluye el nitrógeno el cual puede producir óxido de nitrógeno y monóxido de carbono al reaccionar con el dióxido de carbono.

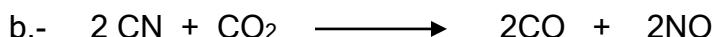
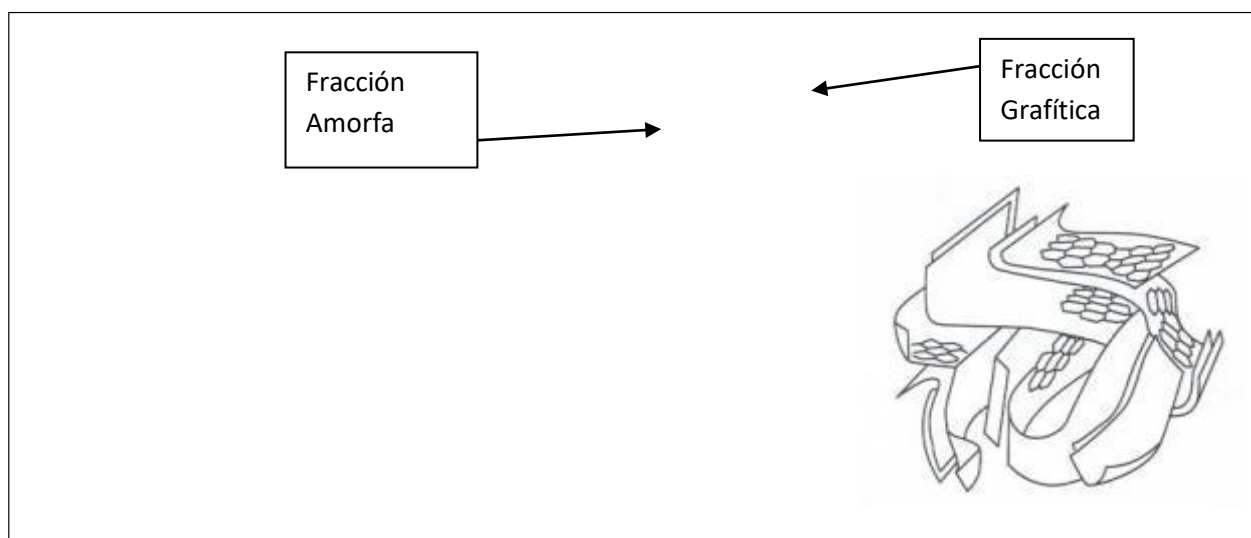
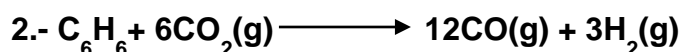
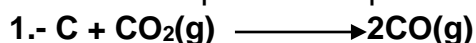


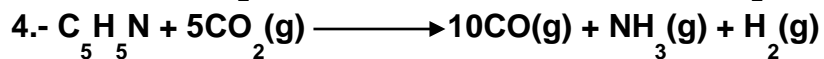
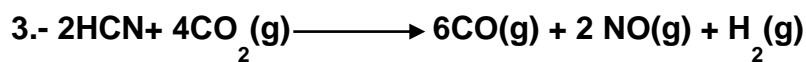
Figura 50. Esquema de una muestra de carbón activado.¹³⁸ Y las posibles reacciones del proceso de activación con carbones nitrogenados.

6.5.2. Estudio termodinámico de la energía libre para evaluación de posibles reacciones del proceso de activación.

Debido a que la reacción del CO_2 con el nitrógeno dopante desfavorece el rendimiento del dopado disminuyendo la cantidad de nitrógeno en la red gráfica activada, se realizó una evaluación termodinámica para calcular el ΔG de las reacciones para determinar su espontaneidad. Para este fin se utilizó el software HSC Chemistry 6.0.

Las posibles reacciones que ocurrirían en la red gráfica sin dopar y dopada con nitrógeno al realizar el proceso de pirólisis serían las siguientes:





Las ecuaciones **1** y **2** corresponderían al carbono amorfo y a la red grafitica respectivamente sin dopar. Recciones que se llevan a cabo con el proceso de activación de acuerdo a la bibliografía.¹³⁹

Las ecuaciones **3** y **4** serían reacciones correspondientes a las 2 primeras pero con inclusión de nitrógeno dopante.

El cálculo de la energía libre para la ecuación **1** se ve favorecida con un ΔG negativo a partir de los 700°C, mientras que la ecuación **2** con el grupo benceno, a partir de los 500°C. Indicándonos las temperaturas mínimas para que el proceso sea factible y espontaneo.

Los cálculos de energía libre para la ecuación **3** indican que el cianuro de hidrógeno no reacciona para formar NO, ya que el valor nunca es negativo. La ecuación **4** nos indica que la piridina reacciona con el CO₂ a partir de los 500°C.

A partir de estos resultados se concluye que la reacción del CO₂ con el carbón es más probable que con el cianuro no afectando el contenido de nitrógeno.

Mientras que para las reacciones del CO₂ con el benceno y la piridina ambas reacciones inician su espontaneidad a partir de la misma temperatura (500°C).

Esto confirma nuestra experimentación, donde el proceso de activación a las fibras de carbono produce una disminución en el contenido de nitrógeno, debido a que ambas reacciones de activación (**3** y **4**), termodinámicamente no tienen selectividad por alguna de ellas pudiendo llevarse a cabo simultáneamente.

6.6. Mecanismo propuesto de la interacción del nitrógeno como dopante en la red grafitica al actuar como electrocatalizador en la ORR.

En esta sección se propone un mecanismo para la explicación de la función del nitrógeno dopante en la red grafitica al actuar como electrocatalizador en la ORR. El mecanismo propuesto dista de otros propuestos basados en el mecanismo del platino para la ORR, ya que nuestro estudio propone la posible interacción de los átomos de nitrógeno en la red grafitica y el flujo electrónico necesario para la ORR en una etapa anterior a la posible adsorción del oxígeno sobre el electrocatalizador.

6.6.1 Efecto túnel cuántico.

La propuesta involucra lo que es el efecto de túnel cuántico. Este fenómeno se contrapone a la mecánica clásica y consiste en que una partícula penetra una barrera de potencial o impedancia mayor a la energía cinética de la partícula. La partícula aun cuando no cuenta con la energía suficiente para traspasar esta barrera, la sobrepasa atravesándola energéticamente (**figura 52**) ya que a nivel cuántico exhibe un comportamiento ondular que, de acuerdo a la teoría, es posible describirla

como una función de onda donde existe la posibilidad de que esta partícula se desplace a través de la estructura.^{140,141}

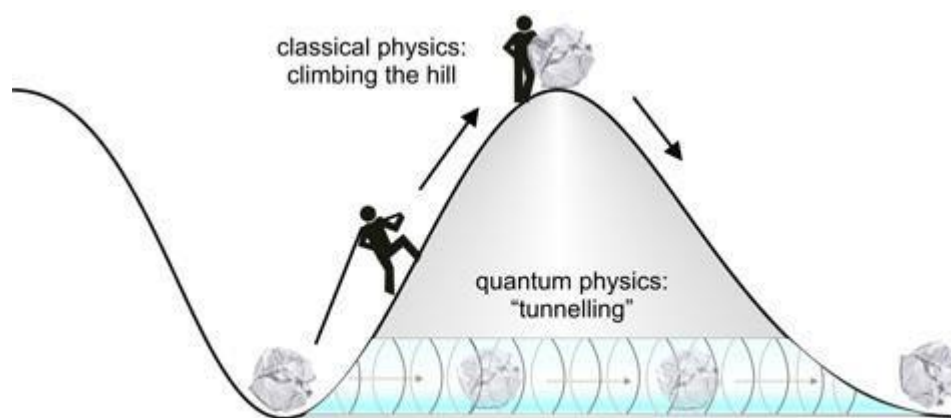


Fig. 1

Figura 51. Esquema donde se muestra el efecto túnel al comparar un comportamiento de la mecánica clásica y mecánica cuántica¹⁴².

6.6.2 Inversión del nitrógeno

Un tipo de túnel cuántico es el fenómeno llamado inversión del nitrógeno, el cual fue descubierto en 1934¹⁴³; el cual consiste en la traslación del par de electrones solitarios a través del núcleo de nitrógeno y reaparecer en la cara opuesta, a este efecto se le da el nombre de “inversión del nitrógeno”. Este efecto tiene un estado intermedio con la aparición de orbitales p con una estructura trigonal. La estructura pasa de orbitales híbridos sp^3 a sp^2 para posteriormente estabilizarse en la forma sp^3 de su isómero óptico. El Nitrógeno debe tener 3 grupos diferentes y un par solitario y los enantiómeros producidos no se pueden aislar por la inversión alrededor del átomo de nitrógeno ya que se produce constantemente.¹⁴³

Un ejemplo se observa en la molécula de etil-metil amina (**figura 53**) la cual tiene una estructura tetrahedral (sp^3) en el átomo de nitrógeno y un par de electrones en un orbital sp^3 . Se observa que esta estructura de amina tetrahedral no es estática tiene una inversión pasando de R- etilendiamina a S- etilamiamina.



Figura 52. Ejemplo de inversión de nitrógeno en la molécula de etil-metil-amina.¹⁴⁴

La inversión ocurre en átomos que tienen un par de electrones solitarios. Teóricamente muchas moléculas están en condiciones de invertir, pero las mediciones a nivel laboratorio muestran que el nitrógeno es el elemento con la barrera energética de inversión lo suficientemente baja para que ocurra este fenómeno en una forma continua. Otros elementos como el azufre y fósforo con pares de electrones solitarios presentan inversión muy lenta en algunas ocasiones.

6.6.3. Comportamiento del par de electrones libres del átomo de nitrógeno en compuestos presentes en la red gráfica.

Una red gráfica se puede explicar cómo una serie de grupos bencénicos en resonancia, y si esta red está dopada con átomos de nitrógeno podríamos interpretar esta misma red como grupos piridínicos y pirrólicos. Esta sección trata de explicar cómo podría continuar esta resonancia aun cuando se encuentran insertados átomos de nitrógeno en la red gráfica. Existe una idea equivocada de que los pares de electrones solitarios pueden estar siempre deslocalizados en resonancia, conjugación o aromatización. La verdad es que solo pares de electrones en orbitales tipo p pueden actuar en estos fenómenos¹⁴⁵.

Para poder comprender cómo se comporta el par de electrones solitario en el átomo de nitrógeno adyacente presentamos tres casos.

El primer caso es el estudio de la molécula de pirrolidina¹⁴⁵ (**figura 54**) conformada por un anillo con cuatro carbonos y un átomo de nitrógeno el cual tiene 4 ligaduras: dos grupos de carbón, un grupo de hidrógeno y un par de electrones solitarios. La molécula buscando estabilidad, organiza estos enlaces para minimizar la repulsión electrónica que existe alrededor del átomo de nitrógeno o átomo central utilizando una geometría tetraédrica la cual involucra orbitales tipo sp^3 localizándose el par solitario en uno de ellos, ocasionando que la molécula no presente resonancia.

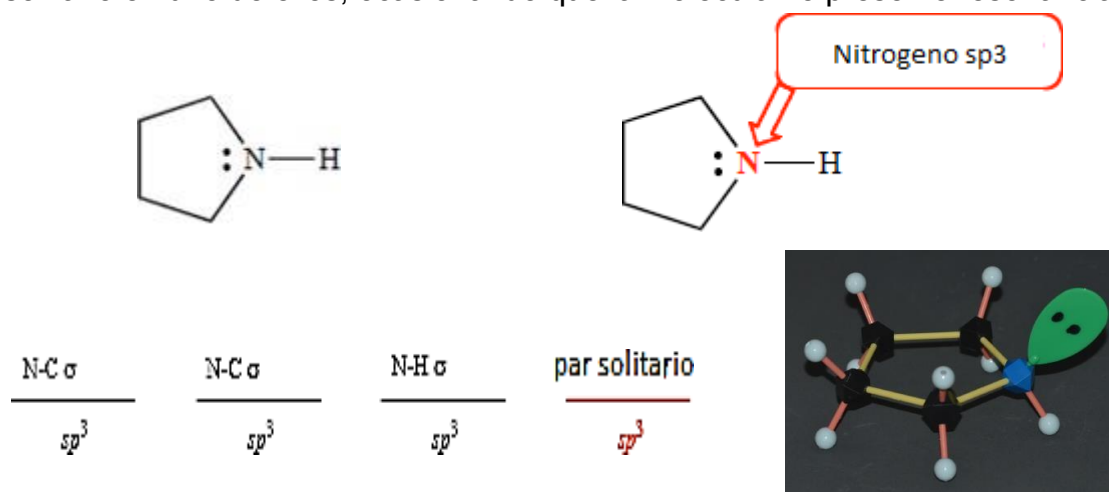


Figura 53. Estructura electrónica de la molécula de pirrolidina¹⁴⁵.

En el segundo caso se presenta la molécula de pirrol (**figura 55**), a diferencia de la anterior esta consta de dos dobles enlaces en carbonos próximos al átomo de nitrógeno. Tiene similitud al ejemplo anterior ya que consta con un átomo de nitrógeno con un par de electrones solitarios, pero en esta ocasión el átomo de nitrógeno presenta una hibridación sp^2 y el par solitario se encuentra en un orbital p , provocando con esto la existencia de resonancia con los enlaces p de los carbonos cercanos⁸⁵.

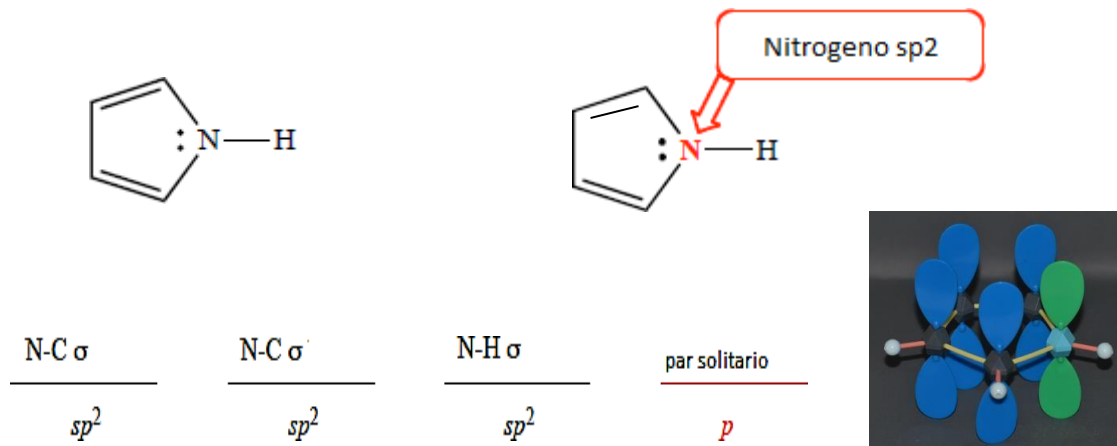


Figura 54. Estructura electrónica de la molécula de pirrol¹⁴⁵.

El tercer caso es la piridina la cual se sustituye un nitrógeno por una unidad CH del benceno se obtiene un compuesto aromático heterocíclico denominado piridina (**figura 56**). En esta molécula el par de electrones solitarios del nitrógeno se encuentran en un orbital híbrido sp^2 situado en el plano del anillo aromático. La densidad electrónica asociada a este orbital no puede entrar en resonancia con el sistema de orbitales p deslocalizados porque se encuentra situado perpendicular a estos.

Por otra parte, la molécula de piridina presenta el fenómeno de inversión del nitrógeno pudiendo tomar hasta 4 diferentes posiciones el par electrónico en la molécula¹⁴⁶.

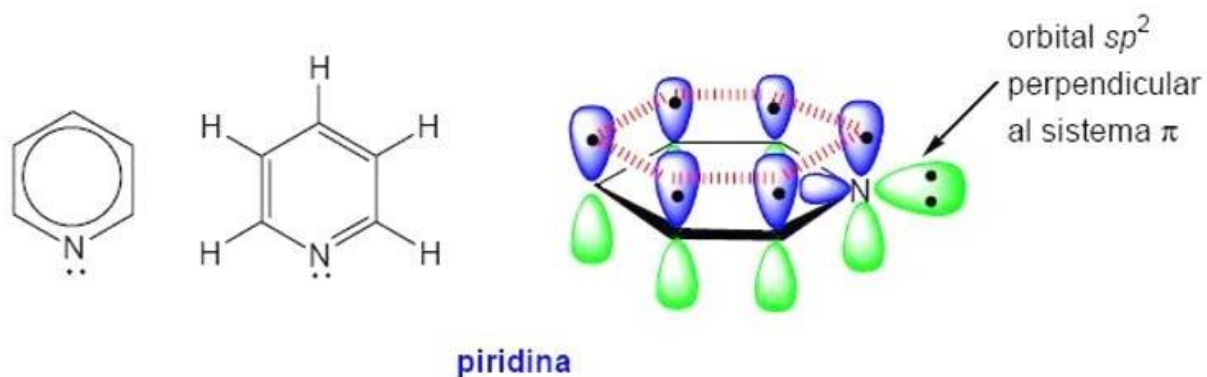


Figura 55. Estructura electrónica de la molécula de piridina¹⁴⁷.

6.6.4.- Inversión del nitrógeno y su posible comportamiento en la red grafitica.

Si tuviéramos una red grafitica con inserciones de nitrógeno, seria semejante a tener una serie de pirroles y piridinas intercaladas con los carbonos grafiticos, donde los enlaces se encuentran en hibridación sp^2 , ocasionando resonancia con los átomos de carbono adyacentes, produciendo un flujo electrónico por toda la red grafitica, esta se comportaría como un excelente conductor eléctrico con un gap 0 al igual que se comporta todos los compuestos grafiticos como NTC, grafenos etc. Por lo que aun cuando se encuentra el nitrógeno insertado en la red no ayudaría para la ORR porque los electrones viajarían a lo largo de toda la red sin interactuar con el oxígeno, por representar una barrera energética mayor.

Otro punto importante es que el fenómeno de inversión del nitrógeno ocurre cuando existen tres grupos distintos alrededor del nitrógeno central como se mencionó anteriormente y el nitrógeno en la red grafitica se ve a su alrededor con los mismos grupos de carbono, por lo que no podría suceder la inversión en teoría.

Para poder explicar estas contrariedades comenzaremos explicando que experimentalmente la actividad electrocatalítica en la ORR se ve favorecida en un entorno de una red grafitica con múltiples defectos, como lo comprueban los análisis de Raman. Estos defectos se pueden producir tanto por las inserciones de nitrógeno como por las hibridaciones sp^3 del carbón, indicándonos que en algunas regiones los hexágonos bencénicos no son perfectos encontrándose distorsionados los ángulos con los carbonos adyacentes en un entorno 2D y 3D al aparecer el carbono con estructuras trigonales y tetraédricas respectivamente (**figuras 57 y 58**). Esta distorsión suponemos que ocasiona que el átomo de nitrógeno presente una hibridación sp^3 donde no existe resonancia electrónica. Por otra parte, la misma distorsión de la red grafitica produce una variación en la medida de los ángulos de los carbonos unidos al átomo de nitrógeno (**tabla 17**), esto pudiera provocar que el átomo de nitrógeno tome a sus átomos adyacentes como diferentes (aun cuando son el mismo carbón) pudiendo lograr que se produzca la inversión del nitrógeno pasando el par de electrones atravesando el núcleo del nitrógeno provocando estados híbridos $sp^2 - sp^3$ continuamente.

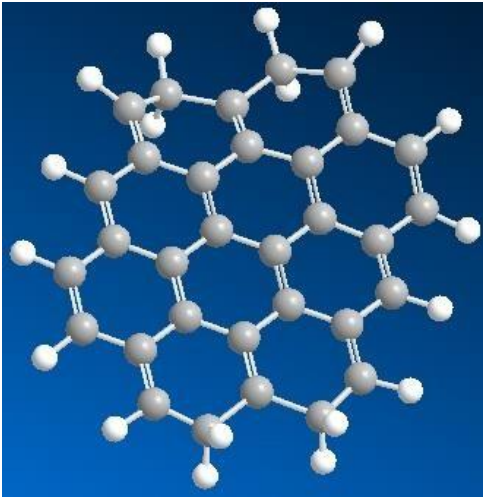
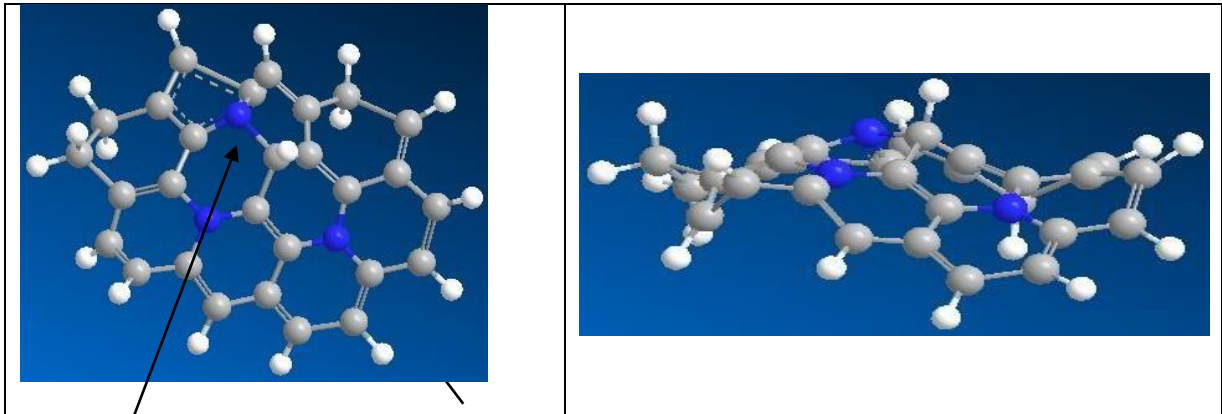


Figura 56. Modelo atómico de una red gráfica con estructura trigonal plana con solo hibridaciones sp^2 .



Nitrógeno
Piridínico

Nitrógeno
sustitucional

Figura 57. Modelo atómico de una red gráfica con inserción de átomos de nitrógeno y carbón con hibridación sp^3 y sp^2 .

Tabla 17. Mediciones de los ángulos de los nitrógenos grafiticos sustitucional y pirrólicos con carbonos vecinos en el modelo atómico de las figuras 57 y 58.

Enlace	Angulo (°)
Grafitico Sustitucional	
C1-N sp ³	123.99
C2-N sp ²	111.99
C3-N sp ³	124.00
Enlace	Angulo (°)
Pirrólicos	
C1-N sp ³	143.12
C2-N extremo	110.99
C3-N extremo	105.87

6.6.5. Como podría funcionar la inversión del nitrógeno para favorecer la actividad catalítica.

La inversión del nitrógeno produce cambios de hibridación sp³ a sp² y viceversa a muy alta velocidad haciendo que el nitrógeno se comporte primeramente como un interruptor. Esta alternancia de configuraciones electrónicas es posible ya que al pasar a la hibridación sp², el par de electrones solitarios pasan a un orbital tipo p, pudiendo provocar con los carbonos cercanos el paso de electrones al producirse la resonancia. Al volverse a alternar la inversión del nitrógeno produce que este cambie a hibridación sp³ interrumpiendo la resonancia y el flujo electrónico. Causando que el nitrógeno tome la función de un tipo diodo donde la corriente seguirá una sola dirección, pudiendo estos electrones interactuar con el oxígeno y lograr alcanzar el sobrepotencial necesario para que se lleve a cabo la ORR, estos eventos se repetirían constantemente y cíclicamente. Otros eventos que podrían favorecer esta reacción es que las estructuras de carbono en hibridación sp³ podrían retener cargas electrostáticas ya que su comportamiento es el de un aislante eléctrico como lo comentan diversos estudios,¹⁴⁸ que al activarse la resonancia funcionaria como un capacitor con interacciones de carga-descarga cada vez que se activa la resonancia, alcanzando la capacitancia valores energéticos mayores. Se podría también observar un muy pequeño desplazamiento del nitrógeno hacia dentro y fuera de la estructura

grafítica al cambiar su hibridación debido a la inversión ya que se modificarían los ángulos de enlace con el nitrógeno¹⁴⁹.

Aun cuando este mecanismo está desprovisto de alguna técnica que pueda confirmar las aseveraciones planteadas, existen indicios de que son posibles los eventos antes mencionados. Uno de ellos es la actividad catalítica que presentan el dopado con otros átomos como el azufre y el boro, compuestos que también pueden presentar inversión, incluso el mismo carbono puede presentar este efecto túnel¹⁵⁰, lo que explicaría estudios recientes donde estructuras gráficas con altos desordenes presentan pequeñas actividades catalíticas.¹⁵¹

7.0. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas, van enfocadas a los objetivos planteados y al aporte científico propuesto en nuestro estudio:

- Las micrografías de SEM, TEM y los análisis elementales muestran que se lograron sintetizar NTC conteniendo nitrógeno al utilizar precursor de amoníaco siendo del tipo multipared. Por lo que respecta a los NTC acetonitrilo estos al parecer se sintetizaron de una forma muy incipiente. La espectrometría de Raman nos muestra con la relación I_D/I_G disminuye en los NTC amoníaco y acetonitrilo con respecto a lo NTC sin dopar, obteniendo indicios de posible incorporación de nitrógeno en la red grafitica. La síntesis de grafito exfoliado-urea mediante mecanosíntesis fue posible realizarla, llegando a sintetizar grafenos como se mostró en las micrografías de TEM, pero con bajos rendimientos y contenido de nitrógeno del 1.6%. También que observo que la incorporación del dopante disminuía considerablemente el área superficial.
- Se obtuvieron fibras de carbono con diámetros entre 5-10 micras. La superficie de las fibras activadas aumentó hasta dos órdenes de magnitud en comparación con las fibras pirolizados . Por otra parte, estas fibras tienen fracciones de grafito cristalino según lo confirmado por el análisis Raman y DRX. Los espectros de XPS muestran que las fracciones de grafito de todas las fibras sintetizados contienen nitrógeno en sus 4 configuraciones para el carbono dopado con nitrógeno. Sin embargo, después de que el tratamiento de activación el contenido total de nitrógeno en las fibras disminuye entre 20 y 30% con respecto a las fibras pirolizados.
- Los análisis de electroquímica muestran que todas las muestras presentan actividad para la reacción de ORR. Al realizar un comparativo utilizando un electrocatalizador comercial de C-20% Pt, las muestras de grafito exfoliado-urea son los de menor actividad, siguiéndoles los NTC acetonitrilo y amoníaco. Mientras que las muestras de las fibras pirolizadas y activadas de Kevlar y Twaron obtuvieron valores superiores al 60% de actividad registrados vs muestra referencia, siendo las fibras pirolizadas de Kevlar las que obtuvieron máximos valores con un 71%. Cabe mencionar que de los materiales sintetizados ninguno alcanzo los valores de la referencia comercial. Por lo que corresponde a la corriente limite el comportamiento fue muy similar, los valores menores fueron los presentados por las muestras de grafito

expandido-urea y NTCs , pero con la diferencia que las muestras activadas obtuvieron valores mayores a las muestras pirolizadas equiparables a los del C-20% Pt. Las muestras de fibras activadas mostraron altas capacitancias en curvas CV, mayores a las obtenidas con la muestra comercial, lo que significa que estos materiales pueden ser evaluados en otros dispositivos electroquímicos tales como supercondensadores o baterías.

- Un punto a destacar de este trabajo donde se utilizaron diferentes alotropos de carbono, donde las fibras de carbono con su estructura semicristalina presenta mejores valores para la ORR, al compararse con los nanotubos de carbono y los grafitos exfoliados-grafenos, nos hace suponer que el orden cristalino de la red grafitica no influye en la ORR.
- Se propuso un mecanismo para explicar cómo afecta el dopado de nitrógeno en la red grafitica para la ORR. donde involucramos conceptos de inversión de nitrógeno y efecto túnel, dicho planteamiento no se encuentra reportado. Por lo que consideramos que sería recomendable buscar técnicas analíticas o computacionales que pudieran dar sustento a esta teoría.

8.0. Referencias Bibliográficas

¹ Dekel, D. R. (2018). Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375, 158-169..

² Sazali, N., Wan Salleh, W. N., Jamaludin, A. S., & Mhd Razali, M. N. (2020). New perspectives on fuel cell technology: A brief review. *Membranes*, 10(5), 99.

³ Gonzo, E. E. Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. 2010. Editorial Unsa, ISBN 978-987-633-074-9. Argentina.

⁴ Hsu, C.-H. and P.-L. Kuo (2012). "The use of carbon nanotubes coated with a porous nitrogen-doped carbon layer with embedded Pt for the methanol oxidation reaction." *Journal of Power Sources* 198: 83-89, *ibid*.

⁵ Ouyang, W., D. Zeng, X. Yu, F. Xie, W. Zhang, J. Chen, J. Yan, F. Xie, L. Wang, H. Meng and D. Yuan (2014). "Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction." *International Journal of Hydrogen Energy* 39(28): 15996-16005.

⁶ Chetty, R., S. Kundu, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke and M. Muhler (2009). "PtRu nanoparticles supported on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes as catalyst for methanol electrooxidation." *Electrochimica Acta* 54(17): 4208-4215.

⁷ Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied energy*, 88(4), 981-1007.

⁸ Song, X., & Zhang, D. (2014). Bimetallic Ag-Ni/C particles as cathode catalyst in AFCs (alkaline fuel cells). *Energy*, 70, 223-230.

⁹ Liangti Qu, Yong liu, Jong-Beom Baek, Liming Dai, “ Nitrogen-Doped Graphene as efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen reduction in fuel cell “ ACS Nano (2010)

¹⁰ Lee, K. R., K. U. Lee, J. W. Lee, B. T. Ahn and S. I. Woo (2010). "Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media." *Electrochemistry Communications* 12(8): 1052-1055.

¹¹ Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied energy*, 88(4), 981-1007.

¹² Andújar, J. M. and F. Segura (2009). "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(9): 2309-2322.

¹³ Larminie, J., Dicks, A., & McDonald, M. S. (2003). *Fuel cell systems explained* (Vol. 2). Chichester, UK: J. Wiley.

¹⁴ Yoo, H. D., E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon and D. Aurbach (2014). "On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion." *Materials Today* 17(3): 110-121.

¹⁵ Romero Gutiérrez Carolina (2013) “Síntesis y caracterización de una nano estructura metálica con propiedades catalíticas para su uso como electrodo en celdas combustibles” (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia. Manizales, Colombia.

¹⁶ Cao, Y., Li, Y., Zhang, G., Jermisittiparsert, K., & Razmjoo, N. (2019). Experimental modeling of PEM fuel cells using a new improved seagull optimization algorithm. *Energy Reports*, 5, 1616-1625.

¹⁷ Wu, S., Yang, W., Yan, H., Zuo, X., Cao, Z., Li, H., ... & Chen, H. (2021). A review of modified metal bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(12), 8672-8701.

¹⁸ Ioroi, T., Siroma, Z., Yamazaki, S. I., & Yasuda, K. (2019). Electrocatalysts for PEM fuel cells. *Advanced Energy Materials*, 9(23), 1801284.

¹⁹ Pan, W., Wang, P., Chen, X., Wang, F., & Dai, G. (2020). Combined effects of flow channel configuration and operating conditions on PEM fuel cell performance. *Energy Conversion and Management*, 220, 113046..

²⁰ Mert, S. O., Z. Ozcelik and I. Dincer (2015). "Comparative assessment and optimization of fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* 40(24): 7835-7845.

²¹ Gómez-Marín, A. M., Rizo, R., & Feliu, J. M. (2013). Some reflections on the understanding of the oxygen reduction reaction at Pt (111). *Beilstein journal of nanotechnology*, 4, 956.

²² F.J. Rodriguez Varela. (2010). "Introducción-Celdas de Combustible." ISBN 978-0-9809915-2-9.

²³ Damo, U. M., Ferrari, M. L., Turan, A., & Massardo, A. F. (2019). Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Energy*, 168, 235-246.

²⁴ Changizian, S., Ahmadi, P., Raeesi, M., & Javani, N. (2020). Performance optimization of hybrid hydrogen fuel cell-electric vehicles in real driving cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35180-35197.

²⁵ Gonzalez Cruz Ricardo, (2006)
<http://www.archivos.ujat.mx/dacb/historial%20de%20eventos/2006/catalisis%20heterogenea/cuatro.pdf>

²⁶ Suarez-Alcantara, K., Rodriguez-Castellanos, A., Solorza-Feria, O. (2008). Diseño y construcción de un go-kart híbrido pila de combustible PEM/batería recargable. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 24(4), 183-189.

²⁷ Mauritz, K. A. and R. B. Moore (2004). "State of Understanding of Nafion." *ChemInform* 35(50).

²⁸ Chica, A., Fernández, A., Fernández, J. R., Grasa, G., Laguna-Bercero, M. A., Lázaro, M. J., ... & Valiño, L. *Tecnologías del Hidrógeno Hydrogen Technologies*.

²⁹ Bruno, M., Franceschini, E., Thomas, Y., Corti, H., Roberti, M., & Fraigi, L. (2009). Application of structured materials: catalysts, supports and gas diffusion layer in PEM fuel cells. *Revista Ciências Exatas*, 15(1).

³⁰ Díez Tascón, J. M. (2007). Materiales de carbono: estructuras y formas. *Óptica pura y aplicada*, 40(2), 149-159.

³¹ Medrano, M. G. M., Rosu, H. C., & González, L. T. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*, 22(3), 20-23.

³² Errandonea, D. (2009). Más duro que el diamante. *Investigacion y Ciencia*, 75.

³³ Pablo Santiesteban Fernández, (2006). "Materiales carbonosos de distinta índole para el almacenamiento y la conversión electroquímica de energía" Tesis, Universidad nacional de la plata, Argentina.

³⁴ Vargas, E. (2015). Balones moleculares interestelares.

³⁵ Martín, N. (2011). Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor*, 187(Extra_1), 115-131.

³⁶ Sin autor. Imágenes obtenidas de las páginas web: www.neoteo.com

<http://flagellum.wordpress.com/2011/06/13/circuitos-integrados-con-grafeno> (2022)

³⁷ Andrade Guel, M. L., López López, L. I., & Sáenz Galindo, A. (2012). Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 43(3), 9-18.

³⁸ S. Iijima, T. Ichihashi, Single -shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature (London)* 363,603 (1993)

³⁹ Alonso Nunez G, Valenzuela-Muniz, A, M, Verde, Y. Miki-Yoshida. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis using new iron organometallic complex as catalytic agent. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, V 8,12, 6456-6460, (2008).

⁴⁰ Gupta, N., Gupta, S. M., & Sharma, S. K. (2019). Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters*, 29(5), 419-447.

⁴¹ Devrim, Y., & Arica, E. D. (2019). Multi-walled carbon nanotubes decorated by platinum catalyst for high temperature PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18951-18966.

⁴² Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature materials* 6 (3), 183-191 (2007)

⁴³ Grande, L., V. T. Chundi, D. Wei, C. Bower, P. Andrew and T. Ryhänen (2012). "Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics." *Particuology* 10(1): 1-8.

⁴⁴ Garcia Gallegos, J. C., Sistemas híbridos de polianilina y nanoestructuras de carbono para su aplicación en músculos artificiales y supercondensadores, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante (2012)

⁴⁵ Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S., Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics* 2009, 81, 109-111.

⁴⁶ Imágenes obtenidas de la página web: <http://la-mecanicacuantica.blogspot.mx/2009/08/el-enlace-molecular.html>

⁴⁷ Rodriguez, C., & Vasilievna, O. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías, XI (38)*, 1-7.

⁴⁸ Can Wang , Zhenghong Huang , Liang Zhan , Yanli Wang , Wenming Qiao, Xiaoyi Liang , Licheng Ling. Nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized with carbon nanotubes as cataly. *Diamond & Related Materials* 20 1353-1356 (2011)

⁴⁹ Aguilar-Elguézabal, A., Antúnez, W., Alonso, G., Delgado, F. P., Espinosa, F., & Miki-Yoshida, M. (2006). Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond and related materials*, 15(9), 1329-1335.

⁵⁰ Silva, E., Pratas, S., Jaggernauth, A., Silva, R., Neto, M., Oliveira, F., & Silva, R. (2019). An Overview of CVD Diamond Growth on Ceramics and Synthesis of CNTs at the University of Aveiro. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (54), 55-65.

⁵¹ Mendoza Cachú, D. (2019). Síntesis de nanocompuestos basados en NTC: funcionalizados con NPs para aplicaciones catalíticas y en aleaciones Al-Mg para aplicaciones automotrices.

⁵² Arava Leela Mohana Reddy, Anchal Srivastava, Sanketh R. Gowda, Hemtej Gullapalli, Madan Dubey, and Pulickel M. Ajayan. "Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application", *ACS Nano*, Vol. XXX, No. XX

⁵³ Madrona, C., Vila, M., Oropeza, F. E., Víctor, A., & Vilatela, J. J. (2021). Macroscopic yarns of FeCl₃-intercalated collapsed carbon nanotubes with high doping and stability. *Carbon*, 173, 311-321.

⁵⁴ Lai, Y.-H., H.-B. Lian and K.-Y. Lee (2009). "Field emission of vertically aligned carbon nanotubes with various content of nitrogen." *Diamond and Related Materials* 18(2-3): 544-547.

⁵⁵ Mukul Kumar, Yoshinori Ando, "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes a review on growth mechanism and Mass Production" (2010)

⁵⁶ Chen, W., Huo, D., Shi, Y., & Hale, J. M. (2018). State-of-the-art review on vibration-assisted milling: principle, system design, and application. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 97(5), 2033-2049.

⁵⁷ Estrada-Guel, I., Lardizábal-Gutiérrez, D., Leyva, C., & Martínez-Sánchez, R. (2011). A Method for Graphite Exfoliation by a Mechanical-Chemical Route. *Microscopy and Microanalysis*, 17(S2), 1540-1541.

⁵⁸ El-Eskandarany, M. S., Al-Hazza, A., Al-Hajji, L. A., Ali, N., Al-Duweesh, A. A., Banyan, M., & Al-Ajmi, F. (2021). Mechanical milling: a superior nanotechnological tool for fabrication of nanocrystalline and nanocomposite materials. *Nanomaterials*, 11(10), 2484.

⁵⁹ Knieke, et al. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination. *Carbon*, Vol. 48, 3196-3204, (2010)

⁶⁰ San Miguel, G. (2015). Pirólisis y carbonización de biomasa. *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*, 161.

⁶¹ Arjona Vegas, L. (2021). EL carbono y sus diferentes formas.

⁶² Marbán, G., & Ania, C. (2008). Otra creación de materiales carbonosos. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (9), 1-14.

⁶³ Rangel, E. R., García, J. A. R., Peña, E. M., García, E. R., Cruz, A. L., & Munive, G. (2011). Estudio de la resistencia mecánica de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras de carbono. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 81-88.

⁶⁴ Denchev, Z., & Dencheva, N. (2012). *Manufacturing and Properties of Aramid Reinforced Composites*. Synthetic Polymer-Polymer Composites, Hanser Publishers, 251-280.

⁶⁵ Hassan, M. F., Sabri, M. A., Fazal, H., Hafeez, A., Shezad, N., & Hussain, M. (2020). Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145, 104715.

⁶⁶ Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966-2005.

⁶⁷ Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 819-825.

⁶⁸ Xie, Y. (2022). Electrochemical and hydrothermal activation of carbon fiber supercapacitor electrode. *Fibers and Polymers*, 23(1), 10-17.

⁶⁹ Zhou, J., Luo, A., & Zhao, Y. (2018). Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(12), 1269-1277.

⁷⁰ Oginni, O., Singh, K., Oporto, G., Dawson-Andoh, B., McDonald, L., & Sabolsky, E. (2019). Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100266.

⁷¹ Vargas, J. E., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2008). Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de *Mucuna* sp. *Revista colombiana de química*, 37(1), 67-77.

⁷² Wong, W. Y., W. R. W. Daud, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, K. S. Loh and 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(22): 9370-9386.

⁷³ Kaur, M., Kaur, M., & Sharma, V. K. (2018). Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in colloid and interface science*, 259, 44-64.

⁷⁴ Gong, K., F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai (2009). "Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction." *Science* 323(5915): 760-764.

⁷⁵ Eltayeb, N. E., & Khan, A. (2019). Design and preparation of a new and novel nanocomposite with CNTs and its sensor applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2238-2246.

⁷⁶ Mou, Z., X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang and S. Wang (2011). "Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea." *Applied Surface Science* 258(5): 1704-1710.

⁷⁷ Susi, T., T. Pichler and P. Ayala (2015). "X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms." *Beilstein J Nanotechnol* 6: 177-192.

⁷⁸ Zahoor, A., Christy, M., Hwang, Y. J., Lim, Y. R., Kim, P., & Nahm, K. S. (2014). Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 633-641.

⁷⁹ Mukherjee, S. and T. P. Kaloni (2012). "Electronic properties of boron- and nitrogen-doped graphene: a first principles study." *Journal of Nanoparticle Research* 14(8).

⁸⁰ Terrones, M., P. M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D. L. Carroll, J. C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, x000Fc, M. hle, T. Seeger and H. Terrones (2002). "N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74(3): 355-361.

⁸¹ Y. Okamoto, et al. (2009). *Appl. Surf. Sci.* 256.

⁸² Ozaki. et al. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study, *J. Phys. Chem. C*, 1 12, 14706, (2008).

⁸³ Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1), 1-24.

⁸⁴ Dai, J., Yuan, J., & Giannozzi, P. (2009). Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: a theoretical study. *Applied Physics Letters*, 95(23), 232105.

⁸⁵ Li, F., Li, J., Feng, Y., Yang, L., & Du, Z. (2011). Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid. *Sensors and actuators B: Chemical*, 157(1), 110-114.

⁸⁶ Zhang, L., Lee, K., Bezerra, C. W., Zhang, J., & Zhang, J. (2009). Fe loading of a carbon-supported Fe-N electrocatalyst and its effect on the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 54(26), 6631-6636.

⁸⁷ Song, Y., Luo, Y., Zhu, C., Li, H., Du, D., & Lin, Y. (2016). Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials. *Biosensors and Bioelectronics*, 76, 195-212.

⁸⁸ Ma, G., K. Huang, Q. Zhuang and Z. Ju (2016). "Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets for Na-ion batteries." *Materials Letters* 174: 221-225.

⁸⁹ Bayram, E., G. Yilmaz and S. Mukerjee (2016). "A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes." *Applied Catalysis B: Environmental* 192: 26-34.

⁹⁰ Balamurugan, J., G. Karthikeyan, T. D. Thanh, N. H. Kim and J. H. Lee (2016). "Facile synthesis of vanadium nitride/nitrogen-doped graphene composite as stable high performance anode materials for supercapacitors." *Journal of Power Sources* 308: 149-157.

⁹¹ Jiang, M., L.-B. Xing, J.-L. Zhang, S.-F. Hou, J. Zhou, W. Si, H. Cui and S. Zhuo (2016). "Carbohydrazide-dependent reductant for preparing nitrogen-doped graphene hydrogels as electrode materials in supercapacitor." *Applied Surface Science* 368: 388-394.

⁹² Ratso, S., Kruusenberg, I., Joost, U., Saar, R., & Tammeveski, K. (2016). Enhanced oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped graphene/multi-walled carbon nanotube catalysts in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*.

⁹³ Mo, Z., Zheng, R., Peng, H., Liang, H., & Liao, S. (2014). Nitrogen-doped graphene prepared by a transfer doping approach for the oxygen reduction reaction application. *Journal of Power Sources*, 245, 801-807.

⁹⁴ Ombaka, L. M., P. G. Ndungu, B. Omondi, J. D. McGettrick, M. L. Davies and V. O. Nyamori (2016). "A facile approach towards increasing the nitrogen-content in nitrogen-doped carbon nanotubes via halogenated catalysts." *Journal of Solid State Chemistry* 235: 202-211.

⁹⁵ Soares, O. S. G. P., Rocha, R. P., Gonçalves, A. G., Figueiredo, J. L., Órfão, J. J. M., & Pereira, M. F. R. (2016). Highly active N-doped carbon nanotubes prepared by an easy ball milling method for advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 296-303.

⁹⁶ Wu, G., More, K. L., Johnston, C. M., & Zelenay, P. (2011). High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science*, 332(6028), 443-447.

⁹⁷ Kim, J., J.-S. Jang, D.-H. Peck, B. Lee, S.-H. Yoon and D.-H. Jung (2016). "Control of nitrogen content and its effects on the electrochemical behavior of nitrogen-doped carbon nanofibers." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 768: 34-40.

⁹⁸ Tian, X., N. Zhao, Y. Song, K. Wang, D. Xu, X. Li, Q. Guo and L. Liu (2015). "Synthesis of nitrogen-doped electrospun carbon nanofibers with superior performance as efficient supercapacitor electrodes in alkaline solution." *Electrochimica Acta* 185: 40-51.

⁹⁹ Higgins, D. C., J. Wu, W. Li and Z. Chen (2012). "Cyanamide derived thin film on carbon nanotubes as metal free oxygen reduction reaction electrocatalyst." *Electrochimica Acta* 59: 8-13.

¹⁰⁰ Bradley, R. H. Chemical Transformations resulting from pyrolysis and carbon dioxide activation of Kevlar. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/doi=10.1.1.550.657>

¹⁰¹ Giraldo, L., Ladino, Y., Piraján, J. C., & Rodríguez, M. P. (2007). Synthesis and characterization of activated carbon fibers from Kevlar. *Eclética Química*, 32(4), 55-62.

¹⁰² Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., & Tascon, J. M. D. (2001). Studies on pyrolysis of Nomex polyaramid fibers. *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, 58, 105-115.

¹⁰³Mosquera, M. E., Jamond, M., Martinez-Alonso, A., & Tascon, J. M. (1994). Thermal transformations of Kevlar aramid fibers during pyrolysis: infrared and thermal analysis studies. *Chemistry of materials*, 6(11), 1918-1924.

¹⁰⁴ Y.Verde, G. Rosado. (2006). Tesis " Aplicación de materiales nanoestructurados en celdas de combustible como una fuente alterna de energía".

¹⁰⁵ Gomez, J., Y. Verde, J. Lara-Romero and G. Alonso-Nuñez (2009). "In-Situ Deposition of Nickel Nanoparticles on Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis." *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 17(5): 507-518.

¹⁰⁶ Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics–HERVEX*, Băile Govora, Romania (pp. 7-9).

¹⁰⁷ Gates-Rector, S., & Blanton, T. (2019). The powder diffraction file: a quality materials characterization database. *Powder Diffraction*, 34(4), 352-360.

¹⁰⁸ Ul-Hamid, A. (2018). *A beginners' guide to scanning electron microscopy* (Vol. 1, p. 402). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.

¹⁰⁹ Pedro Cañada (2011), extraído de http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/tem/tem.html

¹¹⁰ Ewen Smith, Geoffrey Dent, *Introduction, basic theory and principles, Modern Raman spectroscopy a practical approach*, Gran Bretaña: John Wiley, 2005, pp. 1-20.

¹¹¹ Seo, S. W., Choi, Y. J., Kim, J. H., Cho, J. H., Lee, Y. S., & Im, J. S. (2019). Micropore-structured activated carbon prepared by waste PET/petroleum-based pitch. *Carbon letters*, 29(4), 385-392.

¹¹² Roland, A., Fullenwarth, J., Ledeuil, J. B., Martinez, H., Louvain, N., & Monconduit, L. (2022). How carbon coating or continuous carbon pitch matrix influence the silicon electrode/electrolyte interfaces and the performance in Li-ion batteries. *Battery Energy*, 1(1), 20210009.

¹¹³ Retamal Prado, M. A. (2011). Desarrollo y optimización de estrategias analíticas basadas en el uso de la espectrometría de masas con triple cuadrupolo acoplado a cromatografía gaseosa y líquida para la multi-determinación de contaminantes orgánicos en matrices ambientales.

¹¹⁴ Pumera, M. (2009). The electrochemistry of carbon nanotubes: fundamentals and applications. *Chemistry-A European Journal*, 15(20), 4970-4978.

¹¹⁵ Alonso-Núñez, G. (2008). Nanoquímica: Ingeniería de Nanomateriales. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 1(1).

¹¹⁶ Yadav, R., Dobal, P., Shripathi, T., Katiyar, R. S., & Srivastava, O. N. (2008). Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon-nitrogen (C-N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor. *Nanoscale research letters*, 4(3), 197.

¹¹⁷ Stamatina, I., Morozan, A., Dumitru, A., Ciupina, V., Prodan, G., Niewolski, J., & Figiel, H. (2007). The synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37(1), 44-48.

¹¹⁸ Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., & Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581-2602.

¹¹⁹ Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martinez-Alonso, A., & Tascón, J. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523-1532.

¹²⁰ Santoro, G., & Domingo, C. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono.

¹²¹ Maldonado, S., Morin, S., & Stevenson, K. J. (2006). Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon*, 44(8), 1429-1437.

¹²² Kundu, S., Nagaiah, T. C., Xia, W., Wang, Y., Dommele, S. V., Bitter, J. H., ... & Muhler, M. (2009). Electrocatalytic activity and stability of nitrogen-containing carbon

nanotubes in the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14302-14310.

¹²³ Wu, G., Santandreu, A., Kellogg, W., Gupta, S., Ogoke, O., Zhang, H., ... & Dai, L. (2016). Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. *Nano Energy*.

¹²⁴ Yang, L., Zhao, Y., Chen, S., Wu, Q., Wang, X., & Hu, Z. (2013). A mini review on carbon-based metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(11), 1986-1991.

¹²⁵ Kudelski, A. (2008). Analytical applications of Raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1), 1-8.

¹²⁶ Reich, S., & Thomsen, C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2271-2288.

¹²⁷ López-Díaz, D., Delgado-Notario, J. A., Clericò, V., Diez, E., Merchán, M. D., & Velázquez, M. M. (2020). Towards understanding the Raman spectrum of graphene oxide: the effect of the chemical composition. *Coatings*, 10(6), 524.

¹²⁸ Lv, R., Li, Q., Botello-Méndez, A. R., Hayashi, T., Wang, B., Berkdemir, A., Kim, Y. A. (2012). Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Scientific reports*, 2.

¹²⁹ Araujo, P. T., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2012). Defects and impurities in graphene-like materials. *Materials Today*, 15(3), 98-109.

¹³⁰ Chatzi, E. G., & Koenig, J. L. (1987). Morphology and structure of Kevlar fibers: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 26(3-4), 229-270.

¹³¹ Kalfon-Cohen, E., Pegoretti, A., & Marom, G. (2010). Annealing of drawn monofilaments of liquid crystalline polymer vectra/vapor grown carbon fiber nanocomposites. *Polymer*, 51(5), 1033-1041.

¹³² Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F., & Mustafa, A. (2007). A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1421-1432.

¹³³ Liu, Q., H. Zhang, H. Zhong, S. Zhang and S. Chen (2012). "N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction." *Electrochimica Acta* 81: 313-320.

¹³⁴ Roy, D., Kanojia, S., Mukhopadhyay, K., & Eswara Prasad, N. (2021). Analysis of carbon-based nanomaterials using Raman spectroscopy: Principles and case studies. *Bulletin of Materials Science*, 44(1), 1-9..

¹³⁵ Sui, X., Xu, Z., Hu, C., Chen, L., Liu, L., Kuang, L., ... & Deng, H. (2016). Microstructure evolution in γ -irradiated carbon fibers revealed by a hierarchical model and Raman spectra from fiber section. *Composites Science and Technology*, 130, 46-52.

¹³⁶ Leah Pandiscia, PhD, consulta (2016). <http://www.jascoinc.com/Raman-2/evaluation-of-carbon-materials>

¹³⁷ Grande, L., V. T. Chundi, D. Wei, C. Bower, P. Andrew and T. Ryhänen (2012). "Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics." *Particuology* 10(1): 1-8.

¹³⁸ White, R. J. (Ed.). (2015). *Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors* (No. 32). Royal Society of Chemistry.

¹³⁹ Radovic, L. R. (2009). Active sites in graphene and the mechanism of CO₂ formation in carbon oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 131(47), 17166-17175.

¹⁴⁰ Miyazaki, T. (Ed.). (2013). *Atom tunneling phenomena in physics, chemistry and biology* (Vol. 36). Springer Science & Business Media.

¹⁴¹ Bell, R. P. (2013). *The tunnel effect in chemistry*. Springer.

¹⁴² Moser, S. (2008, March). Watching electrons tunnel. In APS March Meeting Abstracts (Vol. 1, p. 1142).

¹⁴³ Sin autor(2016)http://www.chem.ucla.edu/~harding/tutorials/nitrogen_inversion.pdf

¹⁴⁴ Wade Jr, L. G. (1987). Organic Chemistry, Chapter 17. Reactions of Aromatic Compounds, 762-763.

¹⁴⁵ Sin autor, 2016.http://www.chem.ucla.edu/harding/tutorials/lone_pair.pdf.

¹⁴⁶ González, C. B., Ramírez, M. D. P. C., & Santos, S. E. (2014). Química heterocíclica. Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED.

¹⁴⁷Sin autor, consultado (2016) http://www.geocities.ws/qo_19_benceno/

¹⁴⁸ Miyasato, T., Kawakami, Y., Kawano, T., & Hiraki, A. (1984). Preparation of sp³-rich amorphous carbon film by hydrogen gas reactive RF-sputtering of graphite, and its properties. Japanese Journal of Applied Physics, 23(4A), L234.

¹⁴⁹ Gilli, G., Bertolasi, V., Bellucci, F., & Ferretti, V. (1986). Stereochemistry of the R1 (X:) C (sp²)-N (sp³) R₂R₃ fragment. Mapping of the cis-trans isomerization path by rotation around the carbon-nitrogen bond from crystallographic structural data. Journal of the American Chemical Society, 108(9), 2420-2424.

¹⁵⁰ McMahon, R. J. (2003). Chemical reactions involving quantum tunneling. Science, 299(5608), 833-834.

¹⁵¹ Waki, K., Wong, R. A., Oktaviano, H. S., Fujio, T., Nagai, T., Kimoto, K., & Yamada, K. (2014). Non-nitrogen doped and non-metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes: mechanism and origin of ORR activity. Energy & Environmental Science, 7(6), 1950-1958.