

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería Arquitectura y Diseño
Centro de Nanociencias y Nanotecnología



“Optimización del sistema de pirólisis de aerosoles para la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno”

Tesis

Presenta:

Misael Rodríguez Bastarrachea

Director de Tesis:

Dr. José M. Romo Herrera

Codirector de Tesis:

Dr. Jorge O. Mata Ramírez

Ensenada, Baja California, México, mayo de 2016.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO**

**“Optimización del sistema de pirólisis de aerosoles para la síntesis de
nanotubos de carbono dopados con nitrógeno”**

TESIS

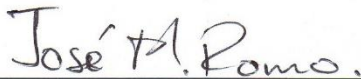
PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

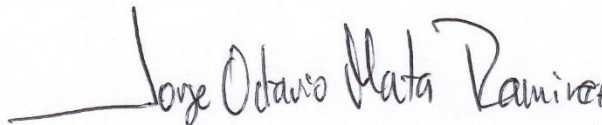
PRESENTA:

MISAEAL RODRÍGUEZ BASTARRACHEA

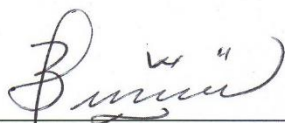
Aprobada por:



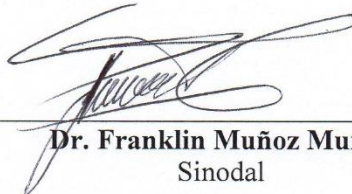
Dr. José Manuel Romo Herrera
Director



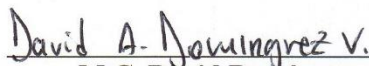
Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Codirector



Dra. Eunice Vargas Viveros
Sinodal



Dr. Franklin Muñoz Muñoz
Sinodal



M.C. David Domínguez
Sinodal

Resumen

Se estudió la variación en las características de las muestras de CN_x (Nanotubos de Carbono dopados con nitrógeno) obtenidas como función de la temperatura de reacción y el flujo de alimentación. Las muestras se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés, SEM) para ver su morfología general y su crecimiento tipo tapete; Microscopía Raman para ver la cristalinidad de los tubos, haciendo la relación de la intensidad de la banda D sobre la intensidad de la banda G (ID/IG); Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por rayos X (XPS) para ver la concentración de nitrógeno en cada muestra y también para observar las distintas especies de nitrógeno; Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para observar la estructura tipo bambú y ver con mayor resolución los nanotubo; Análisis Termogravimétrico para ver su estabilidad térmica. Al finalizar con estas caracterizaciones se eligió la temperatura óptima y se prosiguió a variar el flujo de la síntesis para mejorar el rendimiento general de las muestras sintetizadas.

Abstract

The variations of the obtained samples (Nitrogen Doped Carbon Nanotubes; CN_x) was studied as a function of the synthesis temperature and the carrier gas flux. The different samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) to see the powders general morphology; Raman Spectroscopy to see the samples quality and degree of defects by relating the intensity of the D band with the G band (ID/IG); X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to see the presence and concentration of nitrogen for each sample and to analyze the different nitrogen species present in the carbon nanotubes samples; Transmission Electron Microscopy (TEM) to search for the bamboo-like structure; and Thermogravimetric Analysis to study the thermal stability of the samples. Once finished the different type of characterization analyses the optimal temperature was chosen and the carrier gas (Argon) flow was varied to tune and improve the general yield obtained from the synthesized samples.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología –UNAM

A mi Director de Tesis:

Dr. José Manuel Romo Herrera, por apoyarme académicamente, por su atención brindada, transmitir y compartir su conocimiento, por su paciencia, motivación y guiarme durante mis dudas, las cuales han sido fundamentales para mi formación.

A mi Codirector de tesis:

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez, por su gran apoyo académico y administrativo durante toda la carrera.

A mi Comité de Tesis:

Dra. Eunice Vargas Viveros, Dr. Franklin Muñoz Muñoz y el M.C. David Domínguez por su ayuda durante mis dudas y su gran paciencia.

A todos mis Maestros:

Por sembrar el conocimiento en mí y demostrarme que estudiar es divertido e interesante.

A los encargados de las caracterizaciones:

Dra. Zaira Bedolla, M.C. David Domínguez, Dr. Franklin Muñoz Muñoz y al Ing. Israel Gradilla, por su apoyo y paciencia.

Al Dr. Jassiel Rodríguez por su apoyo durante la síntesis de CN_x.

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mi madre, Mónica Bastarrachea Conteras:

Por su gran esfuerzo, comprensión, amor y su apoyo incondicional.

A mi hermana Zaira R. Bastarrachea mi cuñado Sergio E. Rentería y mi tío Nicolás Bastarrachea Conteras:

Por todo su apoyo incondicional durante toda la carrera.

A todos mis maestros de la carrera y compañeros.

Índice General

| | |
|---|----|
| 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1. ¿Qué son los nanotubos de carbono?..... | 2 |
| 1.2. Propiedades de los nanotubos de carbono..... | 2 |
| 1.3. CVD (Depósito de vapores químicos) por pirólisis de aerosoles..... | 4 |
| 1.3.1. Mecanismos de reacción..... | 4 |
| 1.3.2. Crecimientos de los nanotubos..... | 5 |
| 1.3.3. Catalizador para el crecimiento de los nanotubos de carbono..... | 8 |
| 1.3.4. Efecto de la temperatura para el crecimiento de los nanotubos de carbono..... | 8 |
| 1.4. Tipos de dopaje en los nanotubos de carbono..... | 9 |
| 1.4.1. Dopaje exohedral o intercalación..... | 10 |
| 1.4.2. Dopaje endohedral o encapsulación..... | 10 |
| 1.4.3. En el plano o dopaje sustitucional..... | 11 |
| 1.5. Posibles configuraciones de enlace del nitrógeno a la red grafitica de los MWNT... | 11 |
| 2. Antecedentes..... | 12 |
| 3. Hipótesis..... | 18 |
| 4. Objetivo general..... | 18 |
| 5. Objetivos particulares..... | 18 |
| 6. Metodología..... | 18 |

| | |
|--|----|
| 7. Principios básicos de las técnicas de caracterización utilizados..... | 21 |
| 7.1. Espectroscopía Raman..... | 22 |
| 7.1.1 Espectroscopía Raman para MWNT..... | 23 |
| 7.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 25 |
| 7.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 26 |
| 7.4. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)..... | 26 |
| 7.5. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)..... | 27 |
| 8. Técnicas de Caracterización..... | 29 |
| 8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 29 |
| 8.2. Espectroscopía Raman..... | 30 |
| 8.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 31 |
| 8.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)..... | 32 |
| 8.5. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)..... | 33 |
| 9. Resultados y discusión..... | 34 |
| 9.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 35 |
| 9.2. Espectroscopía Raman..... | 36 |
| 9.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 39 |
| 9.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)..... | 41 |

| | |
|--|----|
| 9.5. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)..... | 49 |
| 9.6. Designación de la Temperatura Optima..... | 50 |
| 10. Conclusiones..... | 53 |
| Referencias..... | 54 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estructura de los nanotubos de carbono (Montes Fonseca, 2009)..... | 1 |
| Figura 2. Tipos de estructuras en los nanotubos de carbono. a) SWNT, b) DWNT y c) MWNT.... | 2 |
| Figura 3. Mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono (M. Kumar and Y. Ando 2010)..... | 7 |
| Figura 4. Modelación molecular del mecanismo de crecimiento base (F. Ding, et al. 2008)..... | 7 |
| Figura 5. Modelos moleculares representando los tipos de dopaje en los que se pueden encontrar los nanotubos de carbono (Terrones M. et al. 2008)..... | 9 |
| Figura 6. Posibles configuraciones para el N en la red de los nanotubos (Ewels C. et al. 2007)... | 12 |
| Figura 7. Imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (Sumpter et al. 2007)..... | 13 |
| Figura 8. Densidad de carga total de la superficie del nanotubo durante una simulación molecular (Sumpter et al. 2008)..... | 14 |
| Figura 9. Se muestran dos tipos de enlaces que podrían estar presentes en los CN _x (Terrones M. et al. 2008)..... | 14 |
| Figura 10. Diagrama de mecanismo para el crecimiento de los CN _x (M. Reyes-Reyes et al. 2004)..... | 17 |
| Figura 11. Precursores utilizados para la síntesis de CN _x | 19 |
| Figura 12. Sistema completo de pirólisis de aerosol para la síntesis de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno..... | 21 |
| Figura 13. Nebulizador neumático utilizado para la formación de aerosol de los precursores en la técnica de pirólisis de aerosoles..... | 21 |
| Figura 14. Esquema de los tres tipos de dispersión (Imagen tomada de http://sistemas.fcencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf)..... | 23 |
| Figura 15. Espectro común de Raman para los MWNT..... | 24 |
| Figura 16. Modo de vibraciones tangenciales en los átomos de carbón (http://tesis.ula.ve/postgrado/tde_busca/archivo.php?codArchivo=267)..... | 25 |
| Figura 17. Estructura de TEM (http://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/tem.htm)..... | 27 |
| Figura 18. Diagrama del proceso fotoeléctrico. a) Emisión de un fotoelectrón y b) emisión de un electrón Auger (http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/articulo_feliu.pdf)..... | 28 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. SEM JEOL JSM-5300..... | 29 |
| Figura 20. Microscopio donde se llevó a cabo la espectroscopía Raman..... | 30 |
| Figura 21. Analizador térmico SDT Q600 (TGA)..... | 31 |
| Figura 22. XPS SPECS con el cual se realizó la caracterización..... | 32 |
| Figura 23. Microscopio de transmisión electrónica de alta resolución JEOL JEM-2010 utilizado para la caracterización de los nanotubos de carbono..... | 33 |
| Figura 24. Resultados de las seis muestras a diferentes temperaturas..... | 34 |
| Figura 25. Vista panorámica de los CN _x tomada por SEM. Se observa el crecimiento alineado en forma de tapete..... | 35 |
| Figura 26. Imágenes de microscopia SEM de CN _x a diferentes temperaturas..... | 36 |
| Figura 27. Comparación Raman de las 6 muestras a diferentes temperaturas..... | 37 |
| Figura 28. Comparación Raman de CN _x a 850 °C contra MWNT..... | 38 |
| Figura 29. Gráfica del TGA de las seis muestras a diferentes temperaturas..... | 40 |
| Figura 30. Temperatura inicial de descomposición de las muestras en el TGA..... | 41 |
| Figura 31. Espectro de los nanotubos de carbono para las diferentes temperaturas obtenidas con XPS..... | 43 |
| Figura 32. Graficas de nitrógeno mostrando los resultados del XPS de las seis diferentes muestras. a) la proporción del nitrógeno respecto al carbón (N ₂ /C)..... | 44 |
| Figura 33. Espectro de los CN _x ajustadas con tres gaussianas..... | 46 |
| Figura 34. Graficas de nitrógeno mostrando los resultados del XPS de las seis diferentes muestras..... | 48 |
| Figura 35. Imágenes obtenidas por TEM de los CN _x | 49 |
| Figura 36. Resultados de la síntesis de CN _x a 850 °C variando el flujo..... | 51 |
| Figura 37. Micrografías SEM de las cuatro muestras diferentes flujos..... | 52 |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla I. Valores en los picos de las bandas D y G del espectro Raman..... | 48 |
| Tabla II. Tipos y porcentajes de nitrógeno presentes en las muestras..... | 57 |

1. Introducción

Se sabe que los defectos en los nanotubos de carbono (NTC) afectan la estructura cristalina de la red gráfitica. A pesar de esto diferentes estudios y aplicaciones han demostrado grandes ventajas de los defectos sobre las propiedades físicas y electrónicas en los NTC. Por ejemplo, los defectos producidos durante la síntesis, como enlaces sueltos o vacancias, promueven el anclaje de moléculas en las paredes de los NTC para su funcionalización. Otro tipo de defectos pueden ser la incorporación de átomos que no son de carbón a la red gráfitica del NTC, esta variedad de átomos modifican las propiedades fisicoquímicas de los mismos, dependiendo del átomo que se incorpore (Betancourt et al. 2014). La incorporación de algunos de estos átomos en la red gráfitica lleva a la activación química de la superficie de los nanotubos de carbono, la cual de otra manera permanecería pasiva.

Un método eficiente de introducir defectos, es durante la síntesis de los NTC. En particular el CVD (Depósito de Vapores Químicos) es el principal método que se utiliza en la actualidad para producir nanotubos de carbono, al cual puede modificársele parámetros, tales como los precursores, temperatura, flujo de gas y el tiempo de reacción (Betancourt et al. 2014).

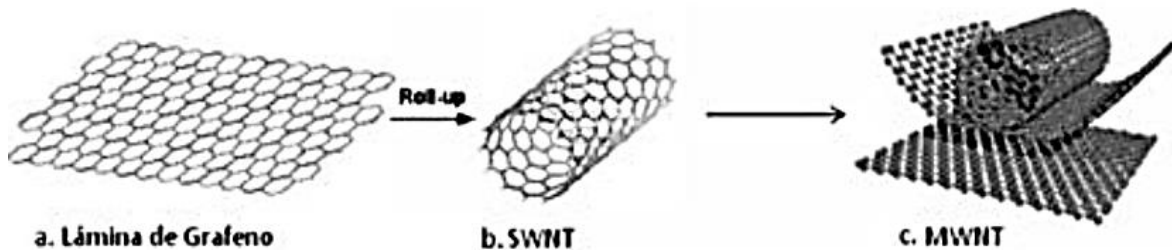


Figura 1. Estructura de los nanotubos de carbono (Montes Fonseca, 2009).

1.1. ¿Qué son los nanotubos de carbono?

Un NTC es una nanoestructura de forma cilíndrica de una o múltiples capas de grafeno enrolladas, las cuales están compuestas por una red de hexágonos formada por átomos de carbono (Figura 1). Su diámetro varía en el rango de nanómetros y puede llegar a medir hasta milímetros de longitud. Cada átomo de carbono en la red tiene tres vecinos a los cuales se encuentran enlazados covalentemente con una hibridación tipo sp^2 . De acuerdo con la cantidad de cilindros concéntricos o capas que posee el nanotubo se pueden clasificar como: pared sencilla (SWNT, del inglés *single-walled nanotubes*), doble pared (DWNT, del inglés *double-walled nanotubes*) o múltiple pared (MWNT, del inglés *multi-walled nanotubes*) (Montes, 2009), como se ilustra con la Figura 2.

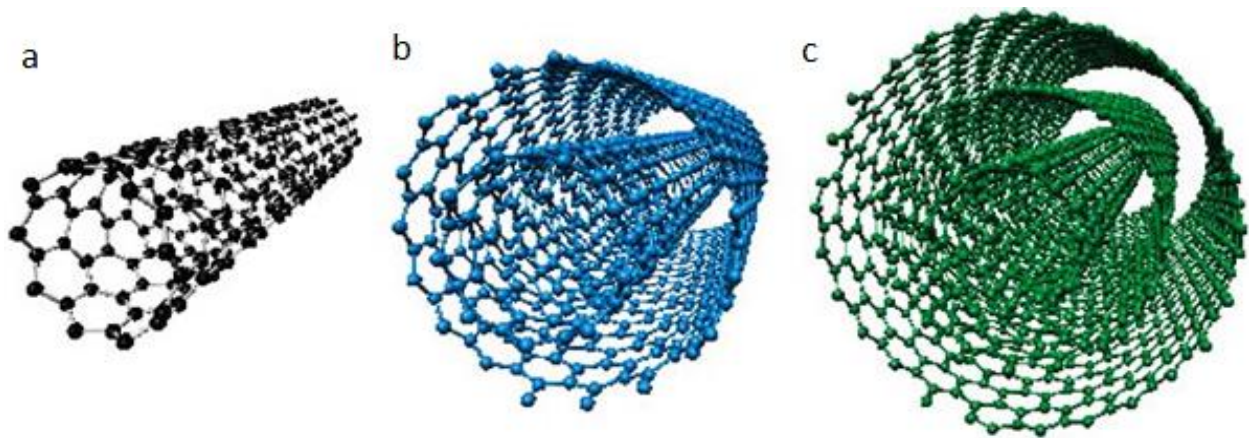


Figura 2. Tipos de estructuras en los nanotubos de carbono. a) SWNT, b) DWNT y c) MWNT.

1.2. Propiedades de los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono han llamado la atención debido a sus propiedades fisicoquímicas tales como: gran resistencia mecánica, son muy ligeros, son buenos conductores térmicos y tienen grandes propiedades de conducción eléctrica, por lo cual han revolucionado la ciencia de los

materiales (Terrones & Terrones, 2004). Esto ha traído consigo un gran interés científico así como también industrial en los nanotubos de carbono (Pang et al. 2015).

Los electrones al pasar por los NTC fluyen con muy poca dispersión. Es decir, muy poco calor es disipado en su interior. Son capaces de conducir una gran cantidad de corriente sin llegar a sobrecalentarse. Este comportamiento es muy importante para los circuitos integrados donde los electrodos transparentes pueden ser formados por NTC conductores (Pang et al. 2015).

Los nanotubos de carbono de múltiple-capa (MWNT) y los de pared-sencilla (SWNT) tienen un gran potencial para su uso como materiales avanzados. Este potencial ofrece grandes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Así son usados como bloques constructores para materiales compuestos y dispositivos nanoelectrónicos que aún se encuentran en desarrollo. Esto es en parte debido al control de la reactividad de la capa externa de los NTC (Sumpter et al. 2007). Mantienen una gran promesa en una amplia variedad de aplicaciones electrónicas incluyendo, diodos, nanotransistores, sensores, etc. (Czerw et al. 2001).

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) han llamado mucho la atención en el área de nanoelectrónica, como un análogo directo del dopaje heteroatómico convencional en los semiconductores (Ewels C. et al. 2007).

En el caso del dopaje distribuido en las paredes de los nanotubos de carbono proporciona regiones “activas” químicamente. Estas regiones pueden ser utilizadas para funcionalización química con moléculas y quizá también para la unión de tubo-tubo. Notablemente muchas de las aplicaciones requieren funcionalización o superficies activas químicamente y algunos requieren solubilidad en distintos solventes. Una de las propiedades que es más importante para los CN_x es su biocompatibilidad. Estudios toxicológicos de los CN_x en ratas mostraron una respuesta significativamente menos tóxica que los MWNT convencionales (Ewels C. et al. 2007).

1.3. CVD (Depósito de vapores químicos) por pirólisis de aerosoles

CVD es un método químico comúnmente utilizado para la elaboración de materiales. Sus principales aplicación involucran la creación de películas delgadas para recubrimiento de superficies, aunque también se utiliza para producir materiales y polvos con gran pureza así como fabricar materiales compuestos (Park y Sudarshan, 2001). En particular la técnica de pirólisis de aerosoles consiste en descomponer químicamente ciertos precursores provenientes en forma de aerosol mediante calentamiento a altas temperaturas. Un sistema típico de pirólisis de aerosoles para la síntesis de nanotubos de carbono consta de un nebulizador que convierte una solución líquida en aerosol, un horno (que alcance temperaturas >700 °C), un gas de arrastre inerte y un tubo que resista la temperatura del horno. En el nebulizador se agregan los precursores, el cual forma microgotas de la solución líquida, y es transportado por el gas inerte, donde los precursores son llevados al tubo de cuarzo que se encuentra dentro del horno el cual está a la temperatura deseada. Al momento de que la solución es llevada al horno ocurre la reacción donde los materiales son sintetizados. Al final los desechos de la reacción salen hacia una trampa de agua.

Para la formación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se utiliza comúnmente la técnica de CVD que consta de la descomposición térmica de hidrocarburos que contengan nitrógeno sobre partículas de metal (por ejemplo, Fe, Co o Ni) lo cual resulta en la formación de CN_x (Terrones M. et al. 2008).

1.3.1. Mecanismos de reacción.

Al momento en que los precursores entran en contacto con las altas temperaturas del horno ocurre la reacción de crecimiento de los nanotubos de carbono. Los pasos en la reacción de CVD se han discutido por varios grupos de investigación y aunque no se sabe lo que realmente sucede se cree

que ocurren tres pasos básicos dentro del horno para formación de los nanotubos de carbono: el primero, es cuando los precursores son expuestos a estas temperaturas se lleva a cabo su descomposición molecular; el segundo, es cuando se forman agregados de hierro, los cuales funcionan como catalizadores para el crecimiento de los nanotubos de carbono como último paso.

1.3.2. Crecimiento de los nanotubos de carbono.

El mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono se ha investigado desde su descubrimiento. Se han propuesto algunas posibilidades para este mecanismo basándose en las condiciones de reacción y el análisis del depósito de los productos. Sin embargo, hasta la fecha se discute sobre los posibles mecanismos de crecimiento. De todos los mecanismos propuestos, hay uno muy aceptado, el cual considera los siguientes pasos: los hidrocarburos se descomponen debido a la temperatura del horno, primero se separan en especies de carbón e hidrógeno, el hidrógeno escapa pero el carbón es disuelto en los pequeños agregados de metal recién formados. Después el carbón cristaliza en una red cilíndrica energéticamente estable. La descomposición de hidrocarburos (proceso exotérmico) libera calor a la zona del metal, mientras que la cristalización del carbón (proceso endotérmico) absorbe calor del hierro. Este gradiente de temperatura mantiene el proceso activo (M. Kumar and Y. Ando 2010).

Hay 2 variantes por las cuales puede ocurrir este mecanismo:

El primero es cuando la interacción del catalizador con el sustrato es débil (Figura 3a). La descomposición de los precursores se lleva a cabo en la superficie de la partícula de metal, el carbón se propaga a través del metal y los nanotubos crecen en la parte inferior empujando hacia arriba la partícula de metal (etapa i). Mientras que la parte superior de la partícula de metal se encuentra disponible para que sigan interaccionando los hidrocarburos y se sigan descomponiendo,

esto da pie para que sigan creciendo los NTC (etapa ii). Al final la partícula se cubre con un exceso de carbón y esto hace que su actividad catalítica se agote y por lo tanto termina el crecimiento de los NTC (etapa iii). Este proceso se conoce como “modelo de crecimiento de punta” (Figura 4) (M. Kumar and Y. Ando 2010).

El otro caso, es cuando la interacción del sustrato con el catalizador es fuerte (Figura 3b), la descomposición inicial y la difusión del carbón en la partícula de metal es un caso similar al del crecimiento de punta, sólo que en este caso el tubo no se precipita en la parte inferior, por lo que los nanotubos se ven obligados a emerger por la parte superior del metal (teniendo una mínima interacción del sustrato), primero el carbón cristaliza en una cúpula semiesférica que luego se extiende hacia arriba en forma de cilindro (Figura 4). El depósito de los hidrocarburos toma lugar en la parte inferior del metal (contrario al crecimiento de punta, donde el depósito de los hidrocarburos toma lugar en la parte superior de la partícula) y el carbón se difunde hacia arriba. De este modo los NTC crecen con la partícula catalítica en su base, esto se conoce como “el modelo de crecimiento base” como se muestra en la figura 3b (M. Kumar and Y. Ando 2010).

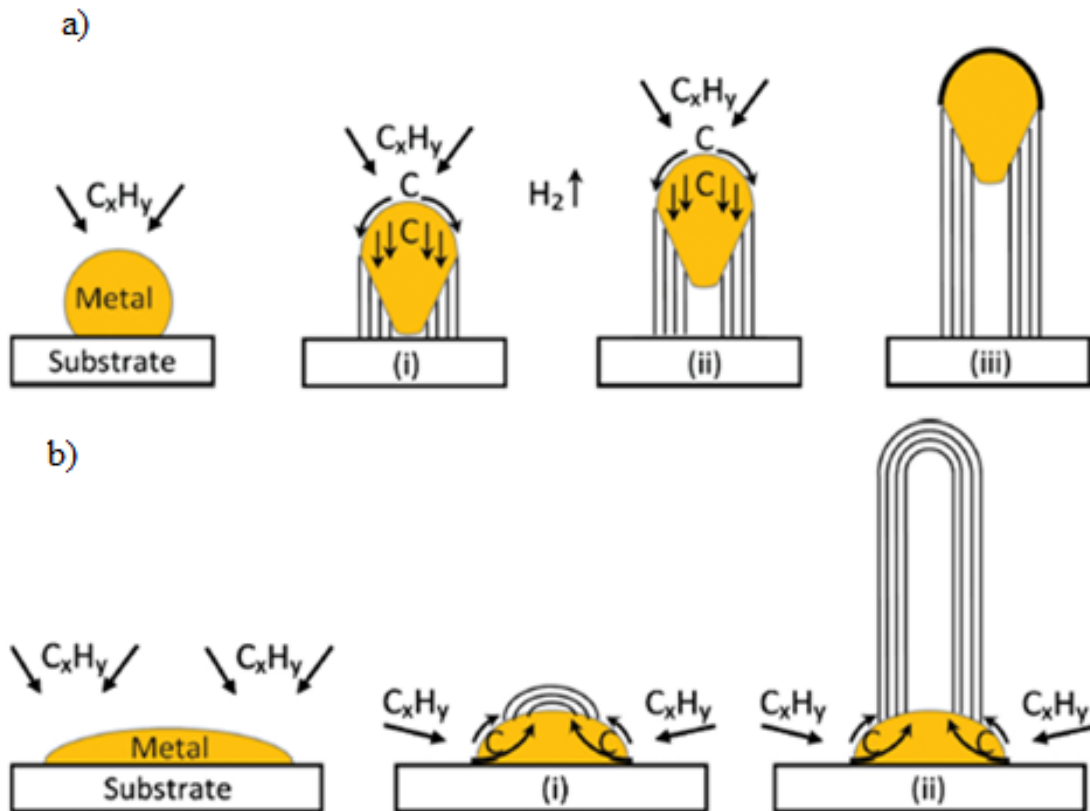


Figura 3. Mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono. a) Modelo de crecimiento de punta, b) Modelo de crecimiento base (M. Kumar and Y. Ando 2010).

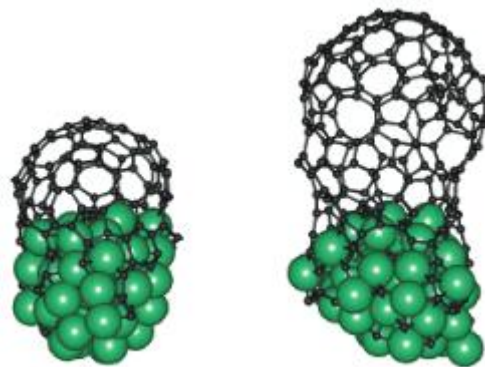


Figura 4. Modelación molecular del mecanismo de crecimiento base (F. Ding, et al. 2008).

1.3.3 Catalizador para el crecimiento de los nanotubos de carbono

Para la síntesis de nanotubos de carbono, se utilizan partículas de metal de tamaño nanométrico (agregados atómicos) que auxilian en la descomposición de los hidrocarburos a una temperatura inferior a su temperatura espontanea. Se usan comúnmente Fe y Co por dos razones principales: 1) el carbón tiene alta solubilidad en estos metales a altas temperaturas; y 2) se difunde fácilmente en estos metales. Además que, el alto punto de fusión de estos metales ofrece una amplia variación de la temperatura del CVD para un amplio intervalo de precursores de carbón.

Los metalocenos (por ejemplo el ferroceno) se utilizan para la catálisis en el crecimiento de los nanotubos de carbono, ya que liberan nanopartículas (NPs) metálicas *in-situ* las cuales catalizan la descomposición de hidrocarburos más eficientemente. Se ha comprobado que la NP ayuda a controlar el tamaño del diámetro del nanotubo. Se encontró que el hierro tiene un gran efecto catalítico en la descomposición de hidrocarburos, lo que otorga un gran depósito de nanotubos de carbono, la desventaja es que al utilizar el hierro como catalizador los NTC obtenidos tienen una baja calidad comparados con el cobalto (M. Kumar and Y. Ando 2010).

1.3.4 Efecto de la temperatura para el crecimiento de los nanotubos de carbono

Se ha investigado el efecto de la temperatura en el CVD en un rango de 500 °C-1000 °C. Se observó que los precursores no alcanzaban a descomponerse a temperaturas por debajo de 500 °C. A 550 °C se observó que los tubos obtenidos tenían muy poca longitud. Sin embargo su crecimiento incrementa a partir de los 600 °C. También observaron en TEM que el diámetro de los NTC incrementa drásticamente con el aumento de temperatura, esto sugiere que a altas temperaturas, los átomos de metal se aglomeran en grupos más grandes guiando el espesor de los tubos. También las temperaturas altas promueven la descomposición provocando una mayor

generación de carbón y por lo tanto más capas y más largos los nanotubos. A 850 °C y por encima, se empezaron a formar MWNT. Y por último los nanotubos que crecieron a bajas temperaturas se encontraron casi libres de metal como también de carbón amorfo (M. Kumar and Y. Ando 2010).

1.4. Tipos de dopaje en los nanotubos de carbono.

Se ha observado que los nanotubos de carbono, como ya lo hemos mencionado, tienen grandes propiedades mecánicas y electrónicas que dependen de su estructura; por ejemplo, su diámetro y del tipo de dopaje. Sin embargo, es posible que las propiedades electrónicas, vibracionales, químicas y mecánicas cambien introduciendo átomos que no sean de carbón. Esto es lo que definiremos como “dopaje” (Terrones M. et al. 2008).

Terrones M. et al. definen tres principales categorías de dopaje: 1. dopaje exohedral o intercalación, 2. dopaje endohedral o encapsulación y 3. dopaje sustitucional o en el plano (Figura 5).

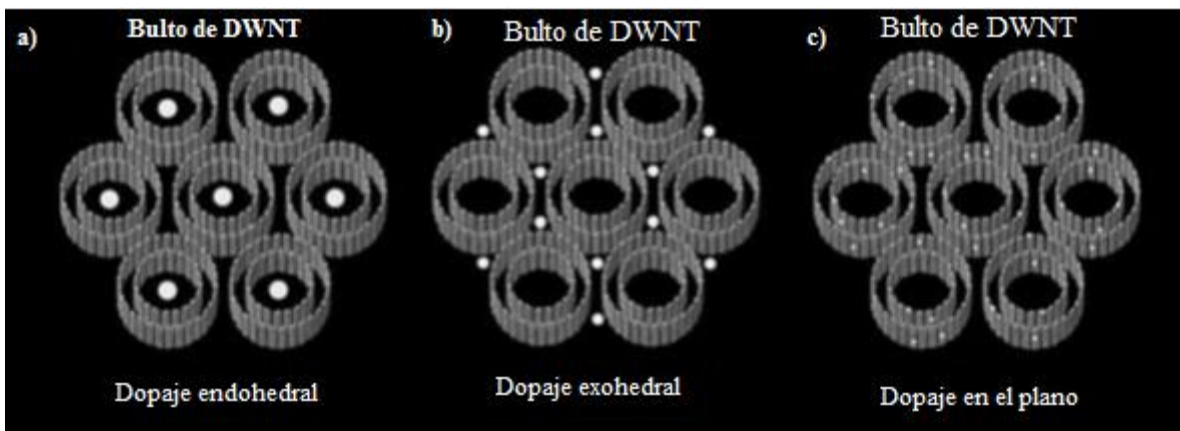


Figura 5. Modelos moleculares representando los tipos de dopaje en los que se pueden encontrar los nanotubos de carbono. a) dopaje endohedral o encapsulación, b) dopaje exohedral o intercalación y c) dopaje en el plano o encapsulación (Terrones M. et al. 2008).

1.4.1. Dopaje exohedral o intercalación

Este dopaje se lleva a cabo en los huecos entre los nanotubos (Figura 5b), en donde son separados entre ellas por átomos. Las propiedades electrónicas de los NTC pueden ser modificadas dependiendo del dopaje de átomos con electrones donadores o aceptores. En este tipo de dopaje los NTC pueden tener dos tipos de propiedades, (i) donde el dopaje es de tipo metálico formado por metales alcalinos (donde la capa adquiere una carga negativa) y (ii) cuando el dopaje es formado por ácidos fuertes, formado por pequeñas cantidades de agentes oxidantes (por ejemplo: sales) (donde la capa adquiere una carga positiva) (Sharpe A. G. 1996). Con el dopaje químico se espera que se incremente la densidad de las cargas libres de los NTC y de este modo mejorar la conductividad eléctrica y térmica. En una serie de dispersión Raman y estudios de resistividad eléctrica, se descubrió la naturaleza anfótera de los SWNT. Un material anfótero es aquel que posee la habilidad de aceptar (o donar) electrones desde (hacia) átomos o moléculas, se encontró que la resistencia de temperatura disminuye cuando los SWNT son dopados en comparación con nanotubos de carbón que no están dopados (Terrones M. et al. 2008).

1.4.2. Dopaje endohedral o encapsulación

Este dopaje se lleva a cabo en el interior de los nanotubos de carbono (Figura 5a), donde los átomos o moléculas son encapsulados dentro de los NTC. Al saber la capilaridad en los nanotubos fue algo muy llamativo ya que ahora es posible encapsular átomos, moléculas o materiales cristalinos. Pederson y Broughton afirmaban teóricamente la nanocapilaridad en los nanotubos de carbono. Luego Ajayan e Iijima experimentalmente reportaron el llenado de los MWNT con plomo u óxido de plomo (Terrones M. et al. 2008).

1.4.3. En el plano o dopaje sustitucional

Este dopaje es llevado a cabo por la sustitución de un átomo de carbono por otros átomos (Figura 5c). Cabe destacar que el dopaje sustitucional de nitrógeno dentro de los NTC introduce grandes características electrónicas en las bandas de conducción y de valencia, y mejora el número de estados electrónicos en el nivel de Fermi dependiendo de la localización y concentración del dopado (Terrones M. et al. 2008).

1.5. Posibles configuraciones de enlace del nitrógeno a la red gráfica de los MWNT

Varios modelos estructurales han sido propuestos para la configuración de enlace del nitrógeno en los NTC. Ewels C. et al. proponen enlaces como los más comunes en los que el nitrógeno se une a la red de nanotubos de carbono: enlace tipo piridina (donde el átomo nitrógeno está enlazado a 2 átomos de carbono) (Figura 6a), enlace tipo pirrol (el nitrógeno se encuentra sustitucional pero formando un pentágono) (Figura 6b), tipo gráfico o sustitucional (donde se reemplaza un átomo de carbón) (Figura 6c). Por su parte algunos otros posibles tipos de enlace pueden ser: enlace tipo nitrilo (donde el nitrógeno se encuentra en un extremo de la red gráfica y este tiene un enlace triple con un átomo de carbono) (Figura 6d), enlace con un grupo amino (Figura 6e), configuración posible del nitrógeno piridínico (Figura 6f), triple nitrógeno piridínico con una vacancia (Figura 6g) y un nitrógeno intermedio en la formación de hexágonos (Figura 6h) (Ewels C. et al. 2007).

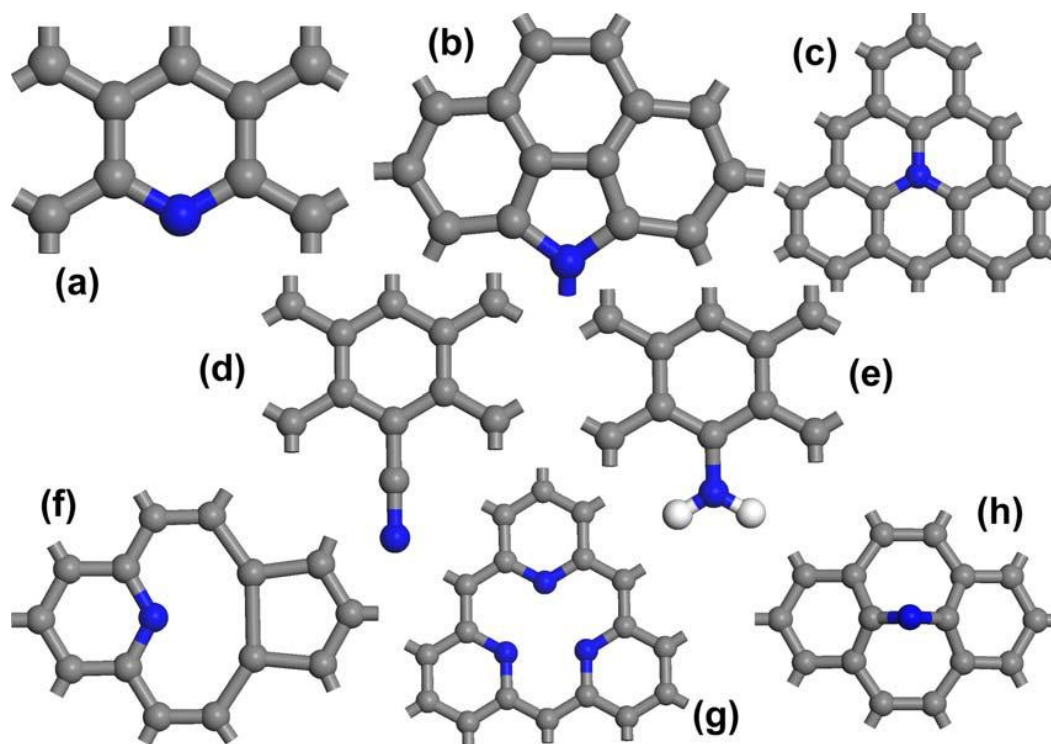


Figura 6. Posibles configuraciones para el N en la red de los nanotubos. a) tipo piridina, b) tipo pirrólico, c) nitrógeno sustitucional grafítico, d) nitrilo $-C\equiv N$, e) $-NH_2$, f) complejo de vacante de nitrógeno piridínico, g) vacante de 3 nitrógenos piridínicos, h) nitrógeno intersticio (Ewels C. et al. 2007).

2. Antecedentes

El primer reporte en la formación de arreglos ordenados de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (con un porcentaje de nitrógeno de entre 1 y 2 %) por CVD involucra la pirólisis de amino dichlorotriazine y triaminotriazine sobre películas delgadas de cobalto (Co) grabadas con láser a 1050 °C (M. Terrones et al. 1997) estos resultados indicaron que es muy difícil producir nanotubos de carbono con una gran concentración de nitrógeno altamente ordenados y cristalinos. Por consiguiente, el grado de perfección dentro de las hojas de grafeno tiene una alta dependencia por la concentración de nitrógeno (entre menos nitrógeno tenga la red de nanotubos son más cristalinos) (Terrones M. et al. 2008).

Sumpter et al. mencionan que los átomos de nitrógeno son más convencionalmente usados para dopar los nanotubos de carbono por su tamaño atómico similar al del carbón, ya que esto les ayuda a entrar en la red de carbono más fácilmente que otros elementos. Al doparlo con nitrógeno se obtiene un tubo más corto con diámetro más pequeño y de estructura tipo bambú. Sumpter et al. observaron que, durante el crecimiento de los MWNT, los átomos de nitrógeno fomentan la formación de nanotubos de carbono tipo bambú (Figura 7). Esto indica que los átomos de nitrógeno afectan el crecimiento de los nanotubos de carbono ya que promueven la formación de pentágonos en la estructura, y por lo tanto curvatura positiva es inducida, provocando que los nanotubos tiendan a cerrarse, formando la llamada estructura tipo bambú (figura 7). También observaron que los MWNT dopados con nitrógeno tienen longitudes más cortas comparados a los de puro carbón. (Sumpter et al. 2007).

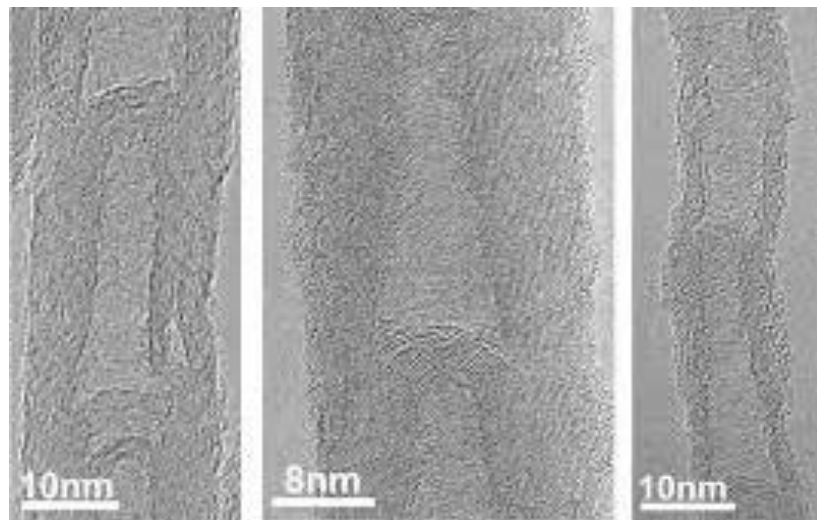


Figura 7. Imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (Sumpter et al. 2007).

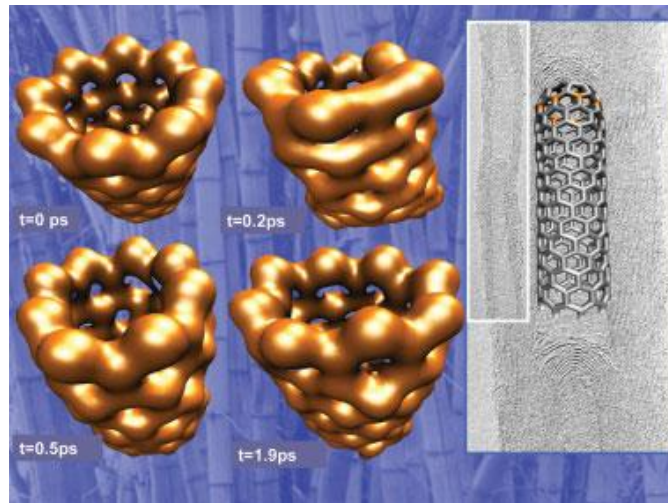


Figura 8. Simulación molecular que muestra la densidad de carga total de la superficie del nanotubo. En la parte derecha se muestra un TEM de la formación de pentágonos en el borde del tubo y posteriormente la curvatura positiva con una morfología tipo bambú (Sumpter et al. 2008).

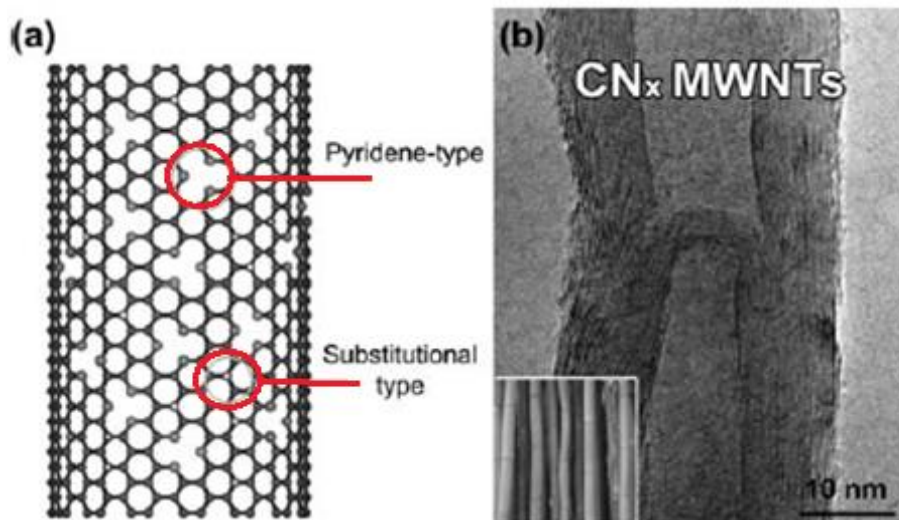


Figura 9. Se muestran dos tipos de enlaces que podrían estar presentes en los CN_x : a) Modelo molecular de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno: 1. Tipo piridina el cual muestra cada átomo de nitrógeno enlazado a dos átomos de carbono, este tipo de enlace es el responsable de crear cavidades y la corrugación en la estructura de los nanotubos. 2. Tipo sustitucional donde un átomo de carbono es sustituido por uno de nitrógeno. b) Imágenes de TEM de un nanotubo de carbono dopado con nitrógeno donde se muestra la morfología tipo bambú; La parte inferior muestra plantas de bambú para observar la similitud con los MWNT dopados con nitrógeno (Terrones M. et al. 2008).

Para los CN_x se pueden formar dos tipos de enlace C-N (Figura 9a). El primero, un átomo de nitrógeno con número de coordinación tres dentro de la red híbrida sp^2 , el cual induce los estados localizados sobre el nivel de Fermi, por la presencia de electrones adicionales. Los nanotubos que tienen este dopaje exhiben conducción tipo n. El segundo es el dopaje con nitrógeno tipo piridina (el nitrógeno con número de coordinación dos), el cual al ser incorporado en la red es eliminado un átomo de carbono de la estructura como se muestra en la Figura 9a. Este tipo de defecto induce la presencia de estados por debajo y sobre el nivel de Fermi. Por lo tanto el dopaje de nitrógeno tipo sustitucional en los CN_x puede resultar en un comportamiento de conducción tipo n, mientras que el nitrógeno tipo piridina puede producir un comportamiento de conducción ya sea tipo n o tipo p dependiendo del nivel de dopaje, el número de átomos de nitrógeno y el número de átomos de carbono removidos en la hoja hexagonal (Terrones M. et al. 2008).

M. Reyes-Reyes et al. observaron que al utilizar bencilamina como precursor orgánico se obtuvieron nanotubos con muy poca concentración de carbón amorfo. También propusieron un escenario de crecimiento para CN_x (M. Reyes-Reyes et al. 2004).

- a) Primeramente cuando la solución en forma de aerosol de los precursores orgánicos (ferroceno y bencilamina) se encuentra en contacto con las altas temperaturas del horno se descomponen, y se forman rápidamente aglomerados de Fe. Las moléculas de H_2 , N_2 y especies de CN_x se encuentran en fase gaseosa (Figura 10i) (M. Reyes-Reyes et al. 2004).
- b) Acto seguido los aglomerados de Fe crecen y comienzan a condensarse en el sustrato (tubo de cuarzo) formando NPs de entre 5 y 10 nm de diámetro, estas partículas comienzan a reaccionar con las moléculas gaseosas. Como ya lo hemos mencionado el hidrógeno es llevado por el gas de arrastre y por lo tanto no forma parte de la reacción (Figura 10ii) (M. Reyes-Reyes et al. 2004).

- c) Las NPs de hierro forman fuertes enlaces con el sustrato formando regiones amorfas de $\text{FeO}_x\text{-SiO}_x$ (Figura 10ii) (M. Reyes-Reyes et al. 2004).
- d) Las partículas de Fe comienzan a reaccionar con especies de CN_x en la unión de la partícula y el sustrato, formando cilindros cristalinos que crecen por el otro extremo de la partícula (Figura 10iii) (M. Reyes-Reyes et al. 2004).
- e) La fuerza de crecimiento de las especies de CN_x en la partícula y la unión del metal en el sustrato hace que la partícula de Fe tome una forma cónica (Figura 10iii) (M. Reyes-Reyes et al. 2004).
- f) Las especies de CN_x son difundidas a través de la partícula y un material cristalino crece rápidamente (Figura 10iii). Se cree que durante esta etapa las moléculas de N_2 se acumulan en la partícula (Figura 10iii). Al mismo tiempo las especies de CN_x se difunden en las regiones internas de la partícula a menor velocidad (M. Reyes-Reyes et al. 2004).
- g) Debido a la lenta precipitación de las capas internas del tubo, el rápido crecimiento de las capas exteriores, y la presencia de especies de CN_x y de N_2 difundidas en la molécula de Fe, es probable que moléculas de N_2 queden atrapadas en el interior del tubo, estas se recombinan dentro del tubo y lo logran cerrar introduciendo pentágonos y defectos (Figura 10iv) (M. Reyes-Reyes et al. 2004).
- h) La clausura de estas capas internas resulta en la estructura típica del nanotubo de carbono con nitrógeno. La captura del N_2 es debido al rápido crecimiento de las capas externas y a la lenta precipitación del material de CN_x y de N_2 en las regiones interiores de tubo (Figura 10v) (M. Reyes-Reyes et al. 2004).

Por lo tanto la estructura tipo bambú de los CN_x es provocada por: la forma alargada de la partícula de metal, la difusión lenta de las moléculas de N_2 y Fe, la rápida encapsulación del nitrógeno dentro

del nanotubo y el rápido crecimiento de las capas exteriores (M. Reyes-Reyes et al. 2004). Así como la formación de pentágonos es promovida por la presencia de nitrógenos induciendo la curvatura necesaria para cerrar los compartimentos de la estructura tipo bambú (Sumpter et al. 2007).

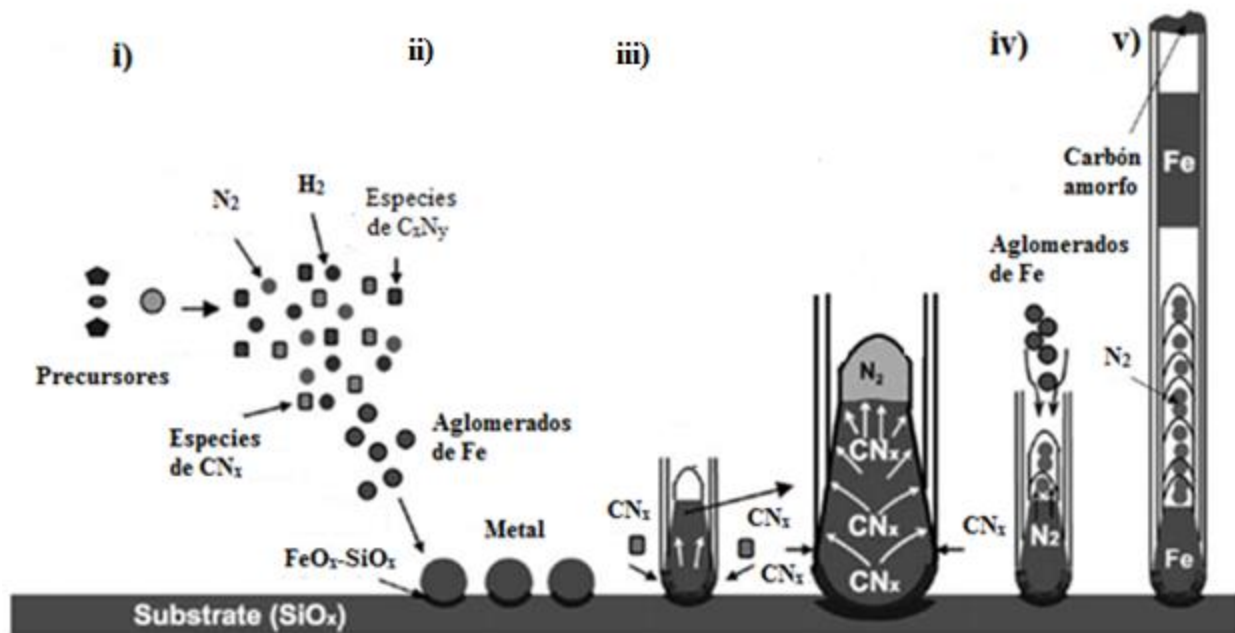


Figura 10. Diagrama de mecanismo para el crecimiento de los CNx. i) se descomponen los precursores. ii) se aglomeran átomos de Fe y se fijan en un extremo por afinidad con el sustrato de SiOx, formando FeOx-SiOx. iii) las especies de CNx comienzan a reaccionar con la superficie de las moléculas de hierro formando estructuras cilíndricas cristalinas que crecen hacia arriba. iv)

la partícula de hierro toma una forma cónica por la fuerza de extrusión que genera la cristalización de los precursores. v) el material cristalino crece rápidamente fuera de la partícula de Fe. Se cree que las moléculas de nitrógeno salen de la partícula de metal. Aquí ocurre una rápida formación de las capas exteriores y una rápida encapsulación del nitrógeno en el interior del tubo (gracias a la lenta precipitación de los precursores y la ausencia del material para mantener el crecimiento interno del tubo; se provocan inestabilidades las cuales provocan que se cierren las capas internas de los nanotubos)

3. Hipótesis

La variación de parámetros tales como la temperatura y el flujo de alimentación de los precursores durante la síntesis de CN_x -MWNT afectan sensiblemente el rendimiento obtenido, así como la calidad de la muestra obtenida. Más aún, la concentración de nitrógeno contenido en la muestra depende de la temperatura de reacción.

4. Objetivo general

Optimizar el sistema de pirólisis de aerosoles para la obtención de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno con las mejores condiciones respecto al rendimiento y calidad de la muestra.

5. Objetivos particulares

- 1.- Estudiar como afecta la variación de la temperatura al rendimiento y calidad de las muestras de CN_x -MWNT sintetizados.
- 2.- Estudiar como es afectada la concentración de nitrógeno en las muestras sintetizadas como función de la temperatura de reacción.
- 3.- Establecer la temperatura óptima para el crecimiento de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en el sistema de pirólisis de aerosoles, tomando en cuenta la cantidad y calidad de los mismos.
- 4.- Estudiar como afecta la variación del flujo de alimentación de los precursores al rendimiento y calidad de las muestras de CN_x -MWNT obtenidos.
- 5.- Establecer el flujo óptimo para el mejor crecimiento de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

6. Metodología

La síntesis de nanotubos de carbono se hizo por el método de Depósito de Vapores Químicos utilizando la técnica pirólisis de aerosol. Como precursor orgánico se utilizó bencilamina y como

precursor organometálico ferroceno (Figura 11); donde el hierro, proveniente de la molécula de ferroceno, funge como semilla para el crecimiento de los nanotubos. Se partió de soluciones líquidas de ferroceno en bencilamina con una concentración fija de 2.5 wt % de peso de ferroceno en 10 mL de bencilamina.

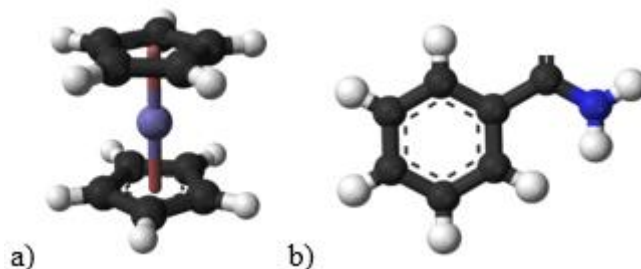


Figura 11. Precursores utilizados para la síntesis de CN_x . a) Molécula de ferroceno formada por 2 anillos cíclicos (ciclopentadienil) con un átomo de hierro en el centro en forma de sándwich. b) Molécula de bencilamina. Consiste en un grupo bencilo enlazado a un grupo funcional de la amina.

El dispositivo experimental que se utilizó consta de un nebulizador neumático donde se agregaron los precursores, el cual convierte la solución de forma líquida a aerosol. Un gas de arrastre, en este caso argón, llevó los precursores a un tubo de cuarzo el cual se encuentra dentro de un horno. Al momento de que el aerosol pasa por el horno a alta temperatura, los precursores se descomponen y ocurre la reacción, donde los nanotubos crecerán a partir de agregados de hierro formados por los hierros del ferroceno. Al final los desechos de la reacción salen del tubo hacia una trampa de agua (Figura 12).

Se inició realizando una serie de experimentos donde se varió la temperatura en cada uno de los experimentos en un intervalo de 775 °C a 900 °C, manteniendo fijos todos los parámetros restantes de la síntesis. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por Espectroscopía Raman, Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopía de Foto-electrones Emitidos por rayos X (XPS),

Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los datos obtenidos fueron analizados y estudiados para poder definir una temperatura óptima. Una vez definida la mejor temperatura, se realizó una segunda serie de experimentos donde la variable fue el flujo de alimentación de los precursores, manteniendo el resto de los parámetros de síntesis fijos. Con el análisis de los datos obtenidos se definió el flujo óptimo de síntesis.

Procedimiento experimental:

Primeramente se hizo la mezcla de los precursores: 2.5 % en peso de ferroceno en 10 mL de bencilamina y se montaron en una jeringa que fue conectada al nebulizador (ver figura 13) en el sistema. Después se esperó a que el horno alcance la temperatura deseada (se varió la temperatura en los distintos experimentos desde 775 °C hasta 900 °C) bajo atmósfera inerte (argón) habiéndose abierto previamente el flujo de argón para purgar el reactor de cualquier contenido de oxígeno. Una vez llegado a la temperatura deseada se abrió la segunda línea de argón que pasará por el nebulizador donde el flujo del gas de arrastre se controló con un flujómetro.

Una vez terminada la reacción, se esperó a que el horno se enfríe para poder retirar los nanotubos que hayan crecido en las paredes del tubo de cuarzo utilizando una varilla de aluminio.

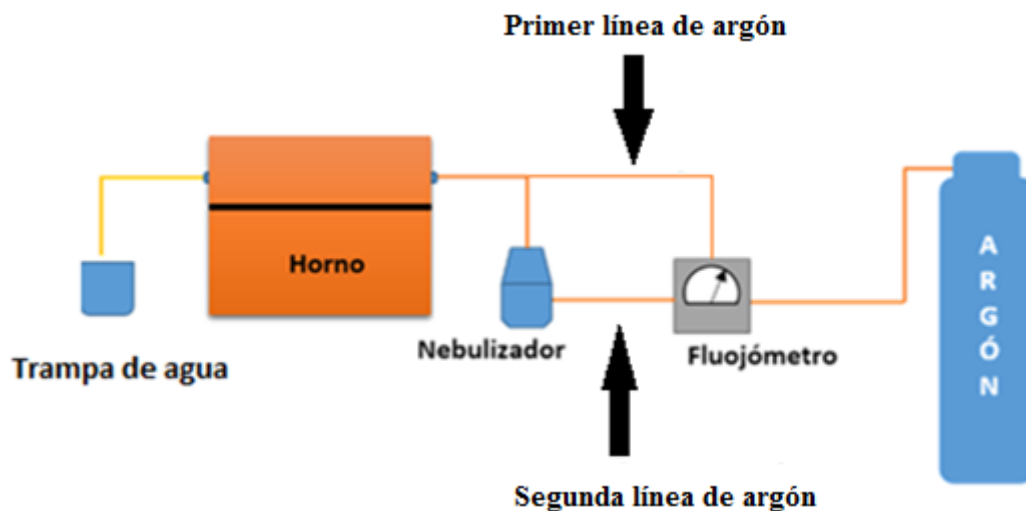


Figura 12. Sistema completo de pirólisis de aerosol para la síntesis de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

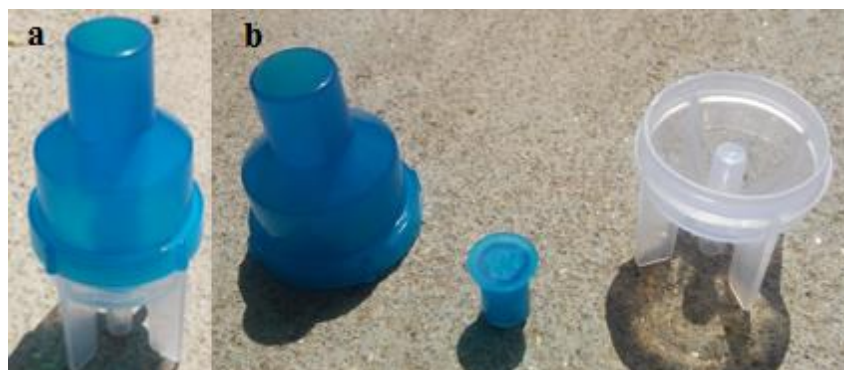


Figura 13. Nebulizador neumático utilizado para la formación de aerosol de los precursores en la técnica de pirólisis de aerosoles, b) nebulizador desarmado mostrando las tres piezas de las que está compuesto.

7. Principios básicos de las técnicas de caracterización utilizados.

Al finalizar con la síntesis de los nanotubos de carbono se realizarán caracterizaciones para analizar bajo qué condiciones crecen la mayor cantidad de la muestra, así como para obtener la estructura

de la misma y la composición química de las muestras. Se caracterizarán mediante las siguientes técnicas: Raman, SEM, TGA, XPS y TEM.

7.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica usada para observar los modos de frecuencia vibracionales y rotacionales en moléculas. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar a un nivel electrónico mayor a la molécula analizada, solo cambia el estado vibracional de esta.

La dispersión es la desviación de la luz respecto al haz de incidencia. Existen dos tipos de dispersión: la elástica la cual tiene la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh) y la dispersión inelástica (Raman), esta última se divide en dos tipos: donde la luz dispersada tiene una frecuencia menor que la luz incidente (Raman Stokes) y donde la luz dispersada tiene mayor frecuencia (Raman anti-Stokes) (Figura 14).

Cuando los fotones interactúan con una molécula una parte de su energía se convierte en modos de vibración de la molécula, es decir que la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía requerida para la vibración de la molécula (Raman Stokes). Por otro lado si la molécula analizada se encuentra en un estado rotacional o vibracional excitado es posible que la energía dispersada sea mayor a la incidente (Raman anti-Stokes). La línea Stokes se origina cuando una molécula se encuentra en una energía vibracional baja y gracias a la interacción con la luz incidente es elevada a una más alta. Y la línea anti-Stokes se origina cuando la molécula está en un nivel energético vibracional alto y al momento de interactuar cae a una energía más baja.

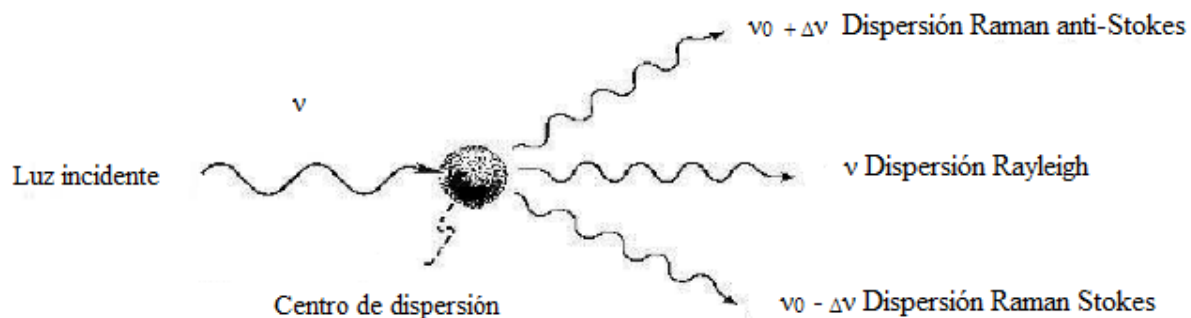


Figura 14. Esquema de los tres tipos de dispersión (Imagen tomada de <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>)

La intensidad de la luz dispersada depende de:

- El tamaño de la molécula
- El ángulo respecto al haz incidente
- La frecuencia de la luz incidente
- La intensidad de la luz incidente

7.1.1 Espectroscopía Raman para MWNT

En la espectroscopía Raman en particular para MWNT existen dos bandas principales: la banda D atribuida a defectos en la estructura del nanotubo debido a la alteración de los enlaces C=C sp^2 ; y a la banda G correspondiente a las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono gráfico enlazados con hibridación sp^2 . Esto nos permitirá monitorear cualitativamente la presencia de defectos debido a la incorporación de nitrógeno a la red gráfica.

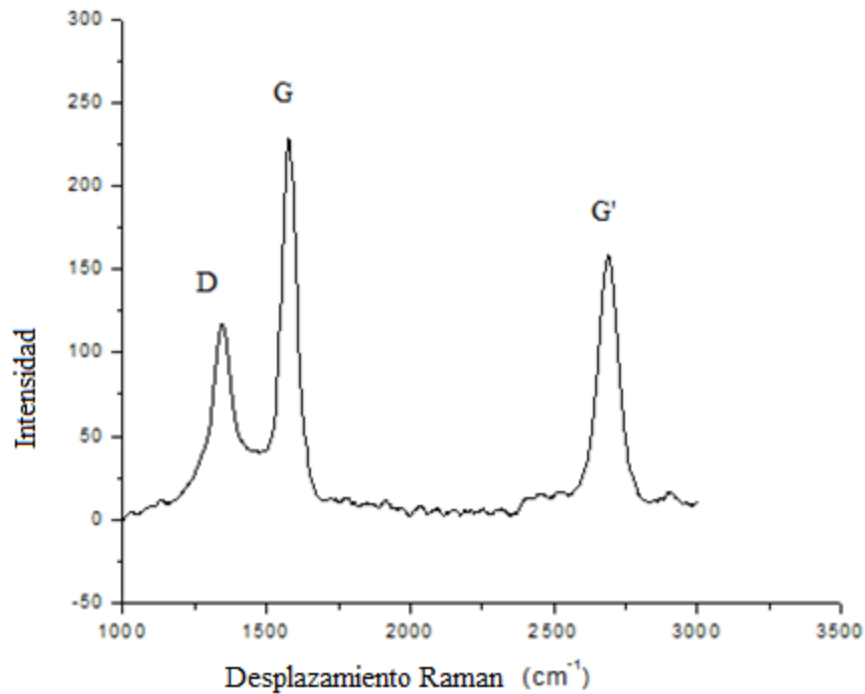


Figura 15. Espectro común de Raman para los MWNT.

Como se observa en la Figura 15 el espectro de Raman para nanotubos de carbono muestra las bandas D, G y G'.

- La banda D (denominada “Disorder induced”) indica la presencia de defectos en el nanotubo. En los NTC se encuentra alrededor de 1340 cm⁻¹. Esta banda no es permitida en el caso de una lámina perfecta e infinita de grafeno, pero puede observarse gracias a la presencia de vacantes y defectos.
- La banda G se encuentra en todos los materiales grafiticos. Esta banda es causada por los modos vibracionales tangenciales a lo largo del eje del nanotubo (Figura 16) entre dos átomos de carbono esta banda se encuentra entre 1500 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹.

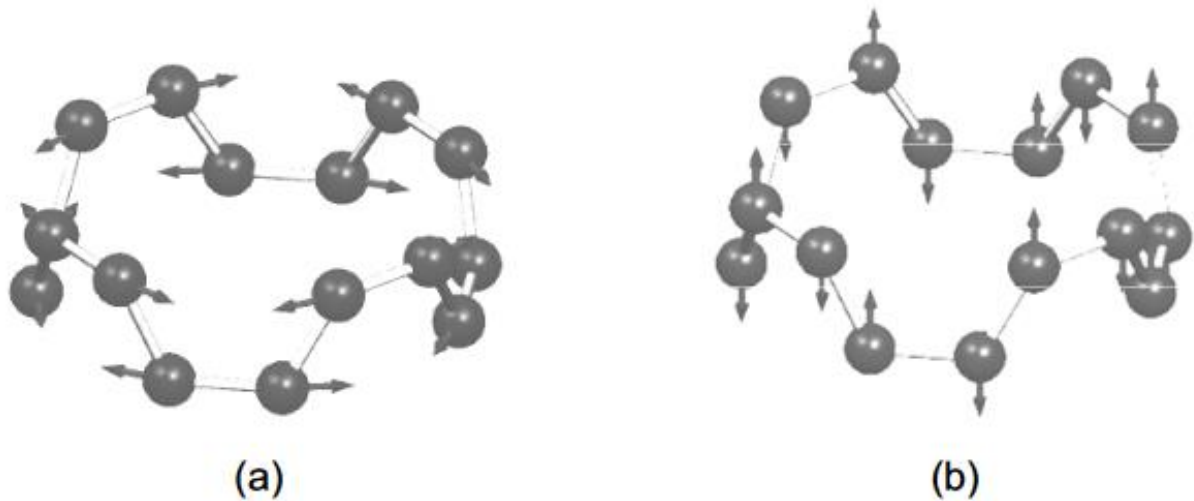


Figura 16. Modo de vibraciones tangenciales en los átomos de carbón: a) circunferencial y b) longitudinal (http://tesis.ula.ve/postgrado/tde_busca/archivo.php?codArchivo=267).

7.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento para la observación y caracterización superficial de diferentes materiales, el cual utiliza un haz de electrones para formar una imagen de alta resolución ampliada de una superficie. Nos otorga estudios en la morfología en los nanotubos de carbono y un análisis elemental (cualitativo) por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

Su funcionamiento es el siguiente: la superficie de la muestra es barrida por un haz electrones (electrones primarios) los cuales son generados por el calentamiento de un filamento y es dirigido por un campo magnético. Los electrones interaccionan con los átomos de la muestra produciendo electrones secundarios que son detectados y son procesados los cuales tienen la información necesaria para saber la topografía de la muestra.

7.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica mide la estabilidad de una sustancia o un material en función de la temperatura.

Consiste en colocar la muestra en una balanza (la cual será calentada) dentro del horno mientras se le somete a un programa de temperatura controlada, la cual irá aumentando. Puede ser de dos formas diferentes: la primera es mantenerla constante y la segunda es el calentamiento lineal a velocidad constante, la cual puede oscilar entre décimas de grado por minuto hasta 200 grados por minuto; normalmente se utilizan de 5 a 20 grados por minuto (de forma lineal con el tiempo) en una atmósfera de gas reactivo o inerte. Durante todo el experimento el peso de la muestra es monitoreado.

Una característica fundamental es que esta técnica solo puede detectar procesos donde ocurre una variación de peso tales como: descomposición, sublimación, reducción, desorción, etcétera.

Los resultados suelen presentarse en forma de gráfica conocida como termograma, donde el eje Y corresponde al peso (en porcentaje) contra la temperatura en el eje X (en grados Celsius).

7.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones acelerado para analizar muestras delgadas y este haz atraviesa o se transmite a través de la muestra. Los electrones transmitidos a través de la muestra son dispersados, se focalizan por una lente (lente objetivo) dentro de una imagen ampliada, esta imagen es ampliada aún más por otra lente (lente proyectoras), finalmente es proyectada en una película fotográfica o bien sobre una cámara CCD la cual genera imágenes digitales (Figura 17). Esta técnica nos ofrece información estructural de dicha muestra, desde morfología general a bajos aumentos hasta estructura cristalina o bien en su

defecto estructura amorfa del material a altos aumentos. El TEM tiene un alcance de hasta resolución atómica.



Figura 17. Estructura de TEM (imagen tomada de <http://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/tem.htm>).

Para los nanotubos de carbono esta técnica nos aporta una vista de su estructura. Se puede ver su estructura, se puede medir los diámetros, observar la cantidad de paredes que tienen (para los MWNT) así como también la separación entre estas.

7.5. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Es un método de caracterización de superficies de gran importancia ya que puede ser utilizado para un gran rango de materiales y permite el análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos. Así como información de estados químicos de la superficie del material analizado (aproximadamente tiene una profundidad de 10 nm).

Esta técnica se basa en el principio fotoeléctrico. La superficie se irradia con fotones de rayos X, cuando un fotón (con energía $h\nu$) choca con un electrón de los átomos de la muestra con una energía ligada (E_B), la energía del fotón se transfiere al electrón, esto provoca la emisión de fotoelectrones (Figura 18a).

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_K la energía del fotoelectrón producido, W la función de trabajo y E_B la energía de ligadura (esta energía de ligadura identifica al electrón en términos del elemento y el nivel atómico). Ya que se emitió el fotoelectrón, el átomo se relaja emitiendo un fotón o un electrón Auger (figura 18b).

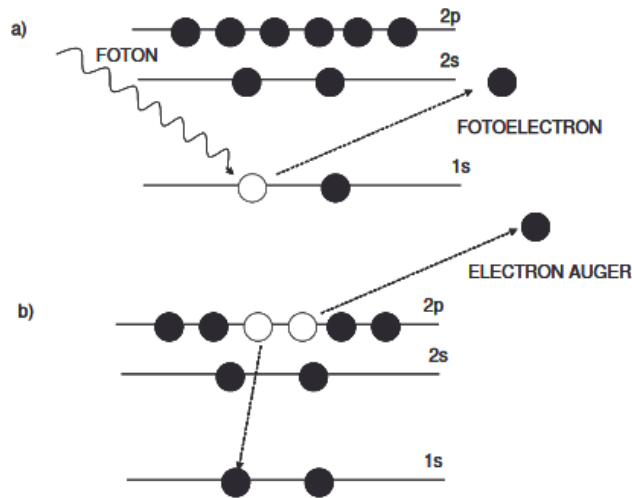


Figura 18. Diagrama del proceso fotoeléctrico. a) Emisión de un fotoelectrón y b) emisión de un electrón Auger (Imagen tomada de:

http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/articulo_feliu.pdf).

8. Técnicas de caracterización.

8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Esta caracterización fue realizada por el microscopio comercial JEOL JSM-5300 (Figura 19) con un voltaje de aceleración de 0.5-30 kV.



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-5300.

8.2. Espectroscopía Raman.

La Espectroscopía Raman fue llevada a cabo por un equipo Horiba Scientific (espectrómetro Raman) (Figura 20) con una longitud de onda de 532 nm al 50 % de energía donde se prepararon las muestras en un porta muestras y se colocaron para su caracterización.

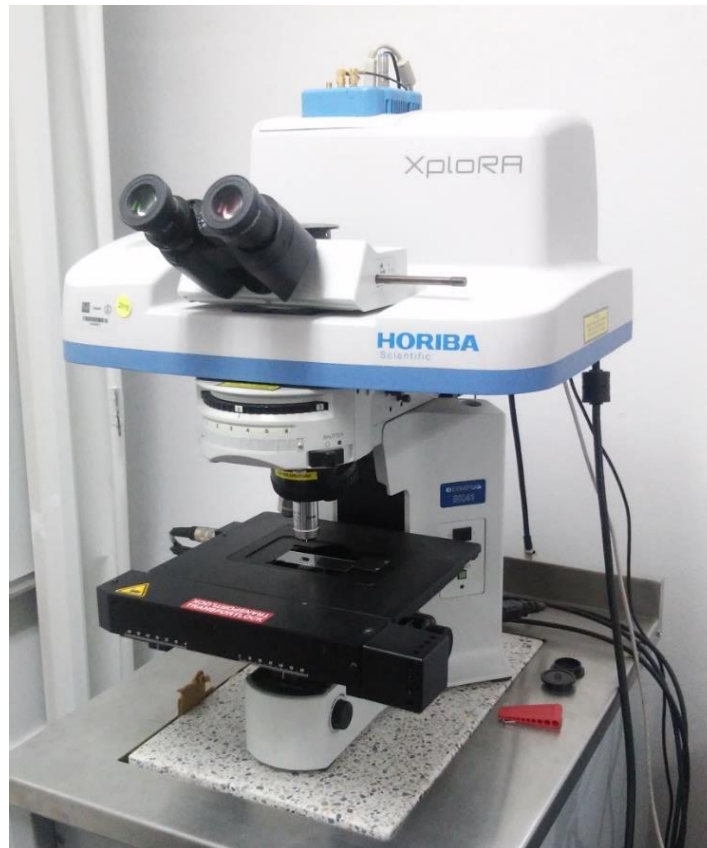


Figura 20. Microscopio donde se llevó a cabo la Espectroscopía Raman.

Donde para obtener el espectro de los CN_x se hicieron cinco mediciones para cada una de las muestras en diferentes lugares y se promediaron.

8.3. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Por otra parte se analizó la estabilidad térmica y la reactividad de las muestras, usando un Analizador Térmico SDT Q600 (Figura 21). La descomposición se realizó usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 800 °C bajo una atmósfera de oxígeno.



Figura 21. Analizador térmico SDT Q600 (TGA).

8.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

XPS es una de las técnicas analíticas superficiales que nos provee información más completa de los enlaces del nitrógeno en la red de los nanotubos así como la presencia de defectos en su estructura. Esta caracterización fue realizada usando un sistema de XPS SPECS la cual requiere ultra alto vacío. Utiliza una fuente monocromática de rayos X el cual emplea un ánodo de aluminio.

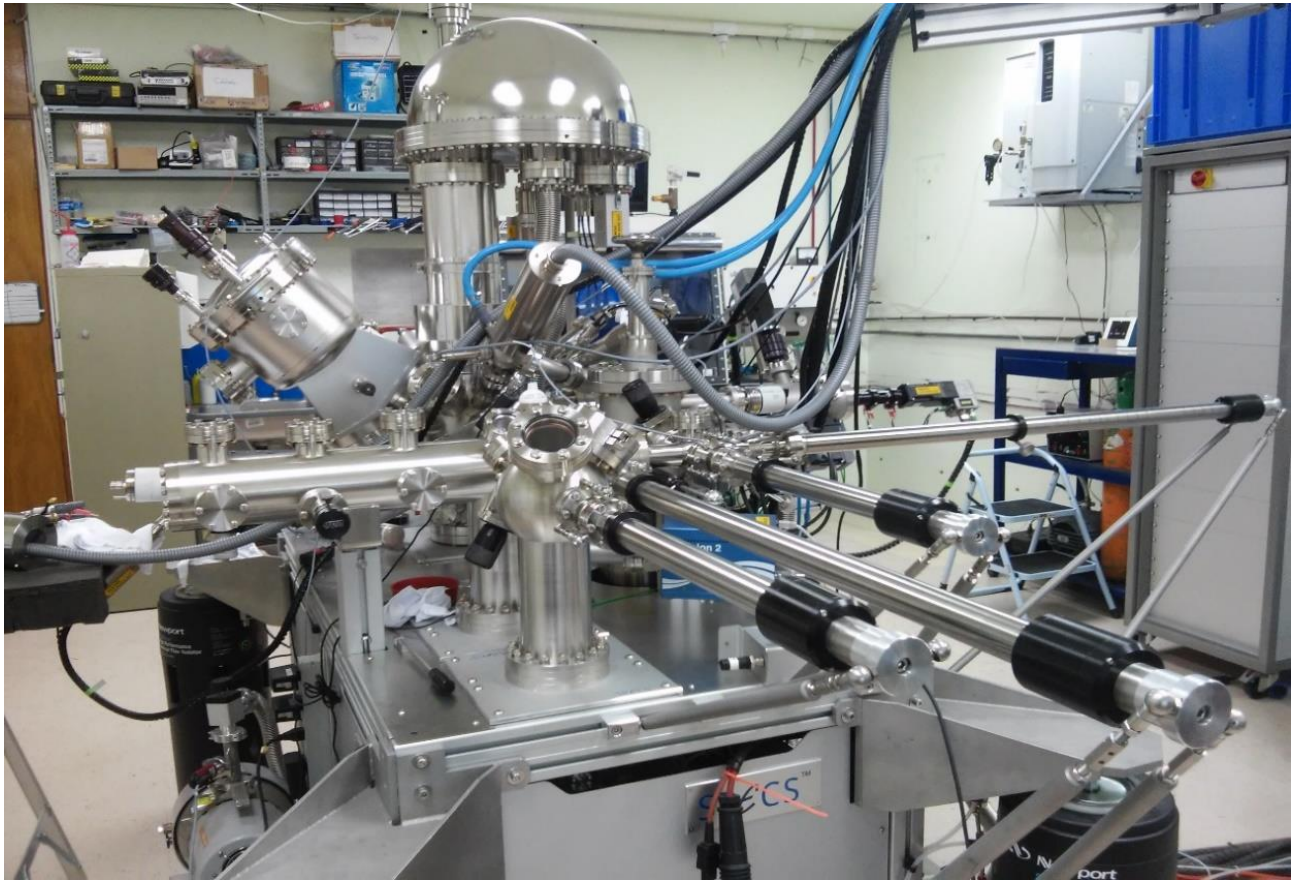


Figura 22. Equipo de XPS modelo SPECS con el cual se realizó la caracterización.

8.5. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).

Las imágenes del TEM fueron obtenidas por el microscopio de transmisión electrónica de alta resolución JEOL JEM-2010 el cual se ilustra en la figura 23. Las condiciones de operación fueron a 200kV como voltaje de aceleración del haz de electrones utilizado.

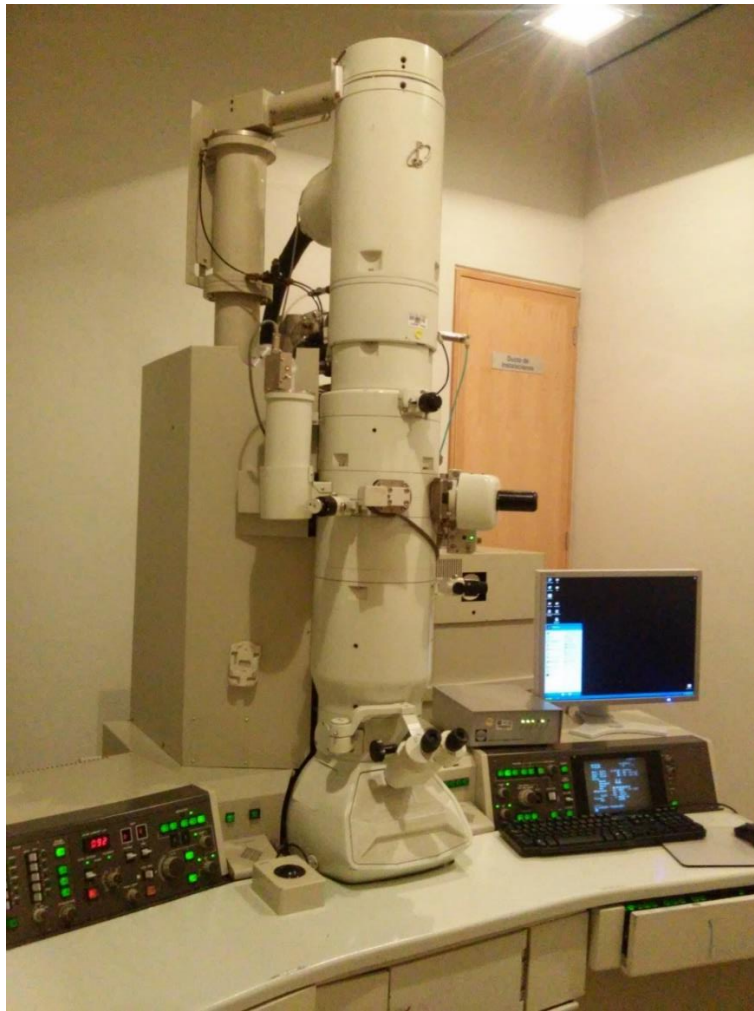


Figura 23. Microscopio de transmisión electrónico de alta resolución JEOL JEM-2010 utilizado para la caracterización de los nanotubos de carbono.

9. Resultados y discusión

Variación de la temperatura

Las primeras seis síntesis se obtuvieron variando la temperatura de reacción (de 775 °C hasta 900 °C). La figura 24a muestra que hay tres principales muestras con un volumen similar las cuales son: 825 °C, 850 °C y 900 °C, pero el peso es diferente para cada una. Se puede apreciar en la figura 24b que la temperatura en la que se obtuvo mayor peso (mg) fue en la de 850 °C. Esto puede ser por dos razones: i) la primera es que las muestras que tienen mayor peso contienen mayor cantidad de Fe, carburos de hierro y/o carbón amorfo o ii) las muestras que tienen un volumen considerable respecto a su peso tienen una estructura mejor formada, por esta razón se ven más “esponjados”, esto lo sabremos con las diferentes caracterizaciones, para en base a ello poder elegir la mejor muestra y así saber la temperatura óptima para su síntesis.

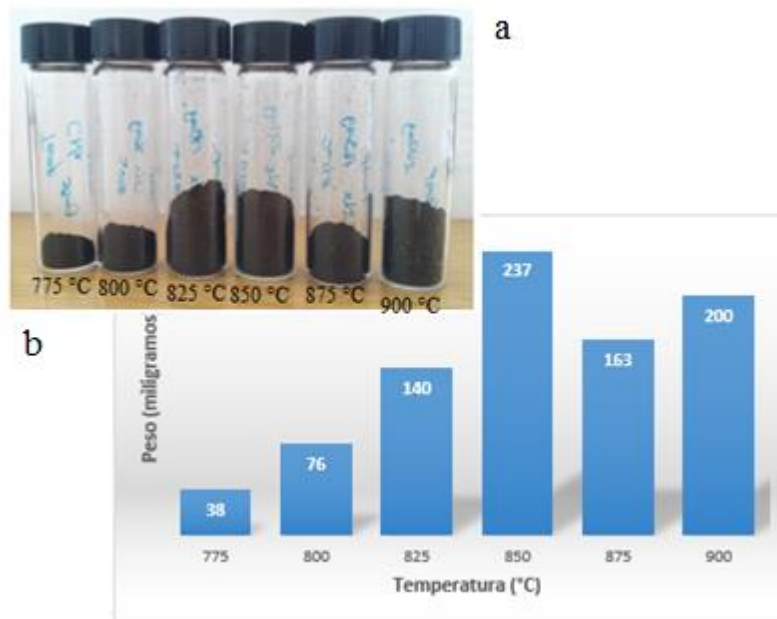


Figura 24. Resultados de las seis muestras a diferentes temperaturas. a) Imagen de las muestras obtenidas, donde se puede apreciar el volumen obtenido en cada una. b) Gráfica de pesos de las muestras.

9.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 25 se puede observar el crecimiento típico de los nanotubos con un acercamiento a 50x donde se puede observar el crecimiento alineado de los NTC en forma de tapete. Se hizo SEM principalmente para saber si en realidad el hollín negro obtenido mediante la síntesis (véase la figura 24a) eran nanotubos. Se le hicieron SEM a las seis muestras individualmente para ver su morfología general (Figura 26), donde se puede apreciar su arreglo alineado.



Figura 25. Vista panorámica de los CN_x tomada por SEM. Se observa el crecimiento alineado en forma de tapete.

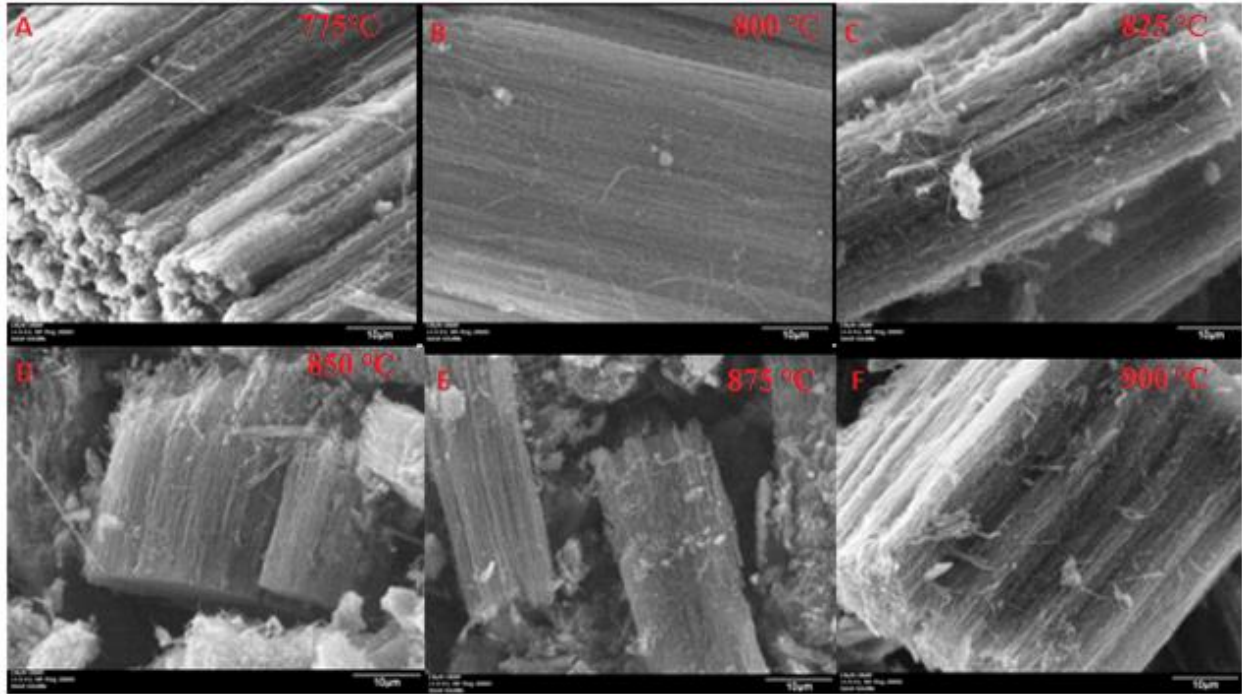


Figura 26. Imágenes de microscopía SEM de CN_x a diferentes temperaturas, donde se puede observar su crecimiento alineado y tipo “tapete” que se obtiene mediante la síntesis. a) 775 °C, b) 800 °C, c) 825 °C f) 850 °C, d) 850 °C y e) 900 °C.

9.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se realizó para monitorear el grado cristalino de las muestras.

En la figura 27 se presentan los espectros de Raman para las seis diferentes temperaturas, donde se puede confirmar que la banda D se encuentra alrededor de 1350 cm^{-1} y la banda G alrededor de 1580 cm^{-1} .

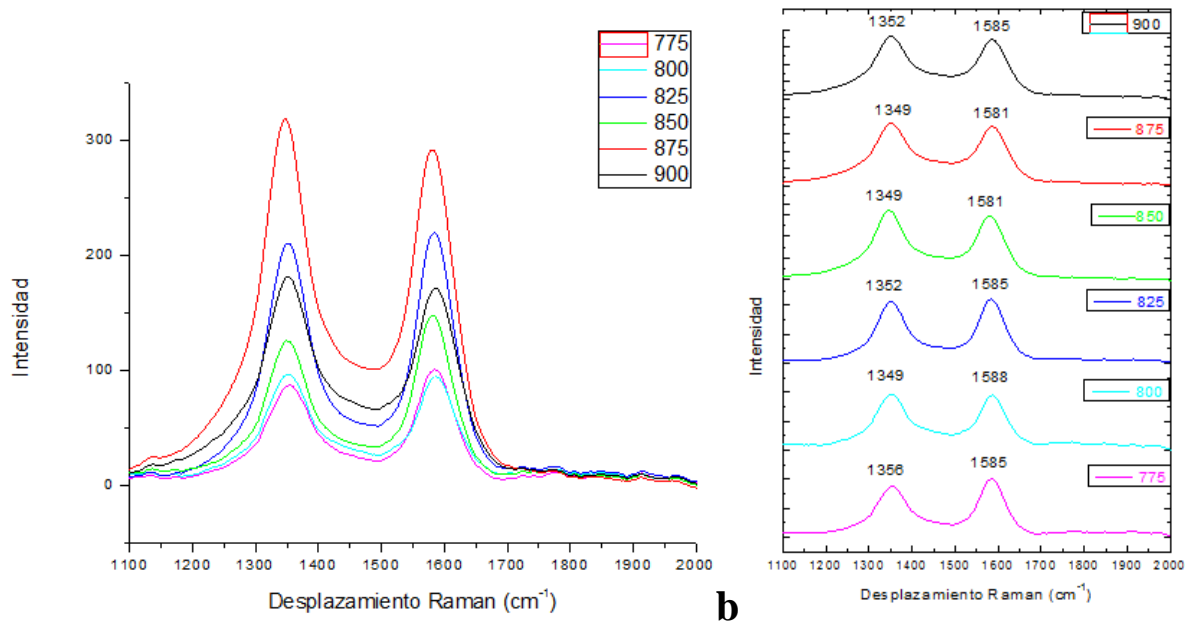


Figura 27. Comparación Raman de las 6 muestras a diferentes temperaturas.

La relación de la intensidad de la banda G con la intensidad de la banda D (I_D/I_G) nos indica el grado de defectos de las muestras, entre menor sea el valor del cociente la muestra contendrá menor grado de defectos. Como se observa en la Tabla I las muestras con menor grado de defectos contenidos son de **850 °C** y **775 °C**. cm^{-1}

La última columna de la Tabla I muestra las bandas para los MWNT (nanotubos multicapas convencionales sintetizados en ausencia de nitrógeno utilizando como precursor Tolueno) haciendo la comparación con CN_x , consistentemente, tienen un valor menor en la relación I_D/I_G , esto indica que los CN_x tienen más cantidad defectos en su estructura, lo cual se puede deber a que los átomos de carbón son reemplazados por átomos de nitrógeno formando diferentes tipos de enlace en la red afectando su estructura (Véase la sección 1.5 Posibles configuraciones de enlace del nitrógeno a la red gráfica de los MWNT) (Figura 27), para poder saber que especies de nitrógeno tenemos en las estructuras y la cantidad de dopaje se realizó XPS.

Tabla I. Valores en los picos de las bandas D y G del espectro Raman.

| Temperatura (°C) | 775 | | 800 | | 825 | | 850 | | 875 | | 900 | | MWNT | |
|---------------------|---------|-----|---------|----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|----------|-----|
| | x | y | x | y | x | y | x | y | x | y | x | y | x | y |
| Banda D | 1356 | 87 | 1349 | 96 | 1352 | 210 | 1349 | 126 | 1349 | 318 | 1352 | 181 | 1345 | 118 |
| Banda G | 1585 | 101 | 1588 | 94 | 1585 | 220 | 1581 | 147 | 1581 | 291 | 1585 | 171 | 1578 | 230 |
| ID/IG | 0.86138 | | 1.02127 | | 0.95454 | | 0.85714 | | 1.09278 | | 1.05847 | | 0.513043 | |

En la figura 28 se muestra la comparación del espectro Raman para CN_x contra MWNT, donde se observa claramente que los defectos en la estructura de los CN_x es mayor que la de los MWNT.

La muestra de 825 °C aún no queda descartada ya que debemos comprobar que su relativamente mayor cantidad de defectos no sea debido a mayor cantidad de nitrógeno en la superficie de los nanotubos.

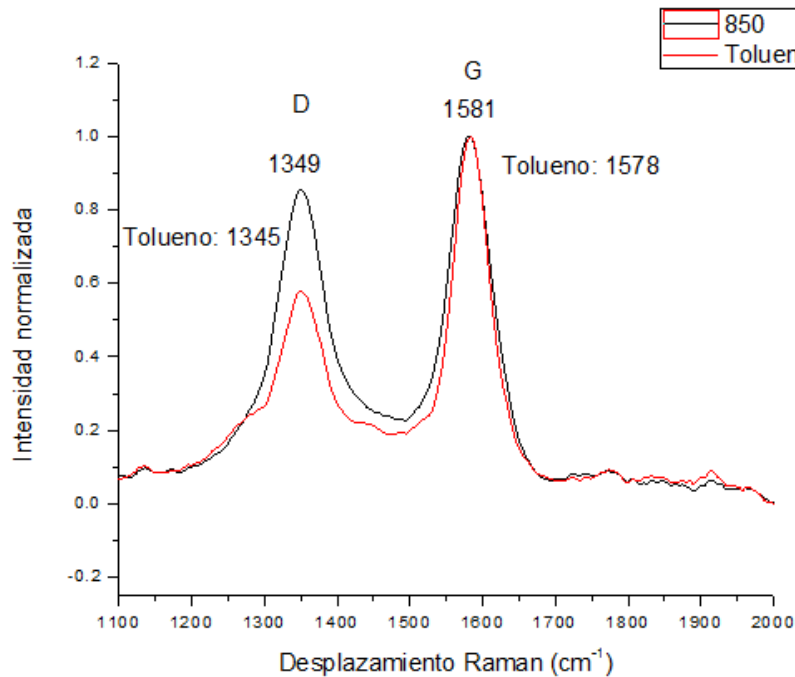
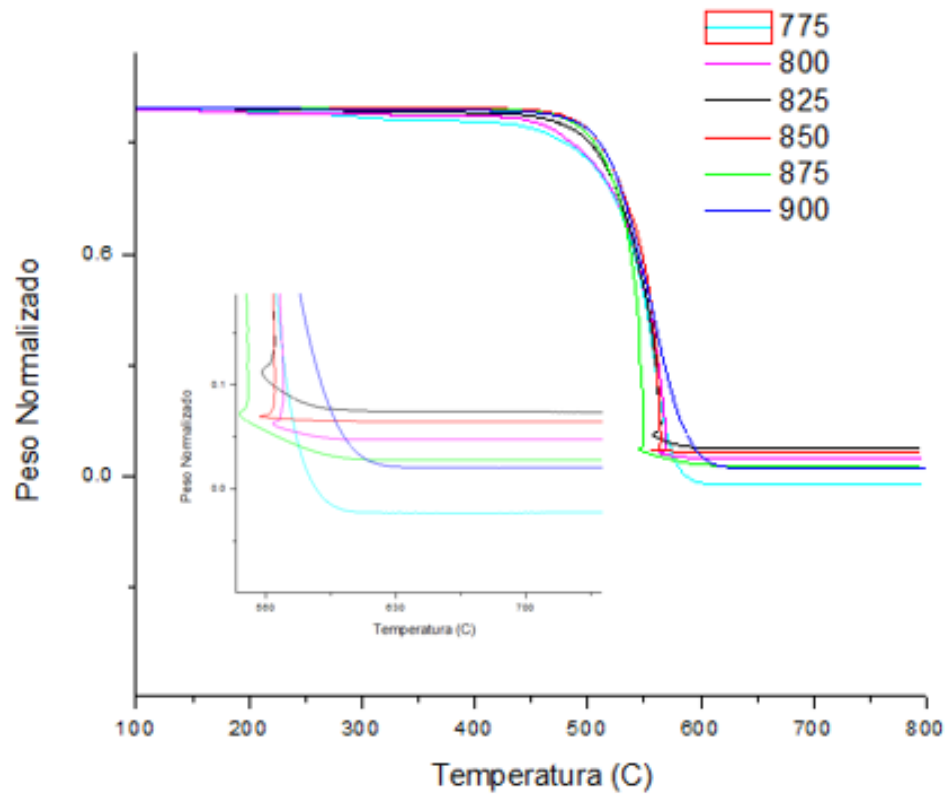


Figura 28. Comparación Raman de CN_x a 850 °C contra MWNT.

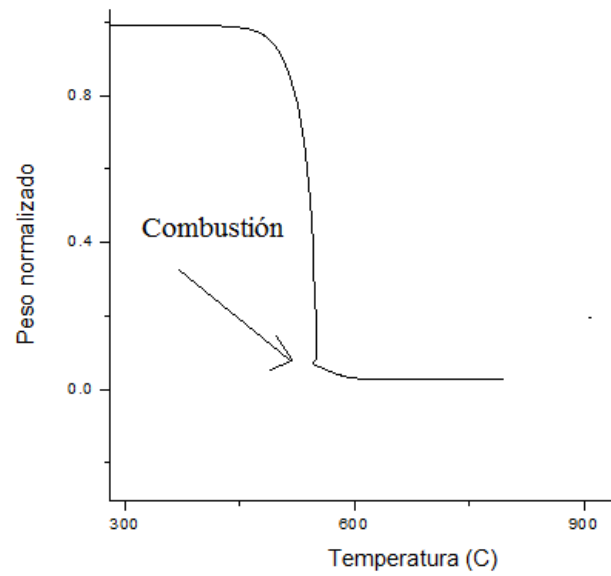
9.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la figura 29a se observan las curvas de descomposición térmica de las seis muestras, con gráficas en peso (eje Y) y temperatura (eje X). En la parte inferior se muestra un acercamiento para apreciar la cantidad de residuos, estos corresponden a la cantidad de Fe, ya que a estas temperaturas en atmósfera de aire todo el carbón de los nanotubos se oxida y se va en forma de CO₂ quedando solamente el contenido de hierro. Como se puede apreciar 900 °C es la muestra que tiene menor cantidad de residuos y 825 °C es la que tiene más. A 775 °C hubo un error en la medición ya que está por debajo de 0 en el peso.

En la figura 29b se puede observar que en la parte inferior de las curvas que hay un “talón” el cual se relaciona a una reacción de combustión, donde ocurre un fuerte aumento de temperatura seguido por la disipación de calor y seguido a una caída de temperatura. Aquí las muestras comienzan a quemarse liberando calor rápidamente. Este comportamiento se debe al metal catalítico presente en los nanotubos y suele ocurrir teniendo una rampa de calentamiento superior a 5 °C/min.



a



b

Figura 29. Gráfica del TGA de las seis muestras a diferentes temperaturas.

En la figura 30 se muestra la gráfica de la temperatura inicial de descomposición de las muestras, donde nos indica a que temperatura dejan de ser estables. Como se puede apreciar las muestras que resisten más son 900 °C y 800 °C las cuales empiezan a oxidarse a 564, la muestra menos estable es la de 875 °C que comienza a oxidarse a 545 °C.

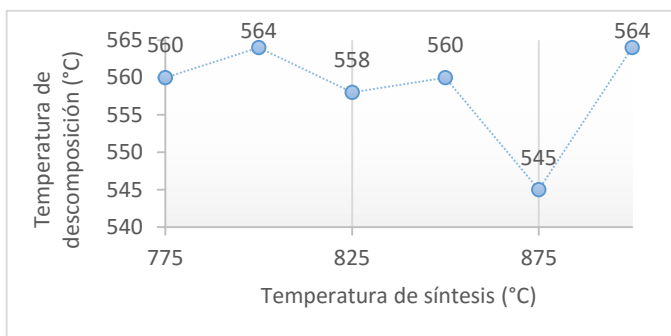
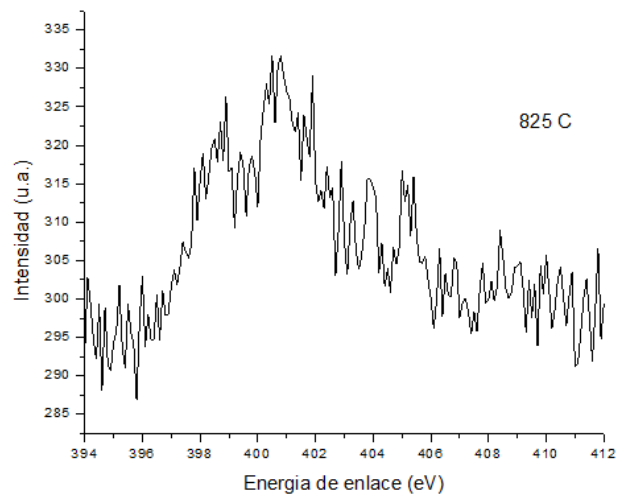
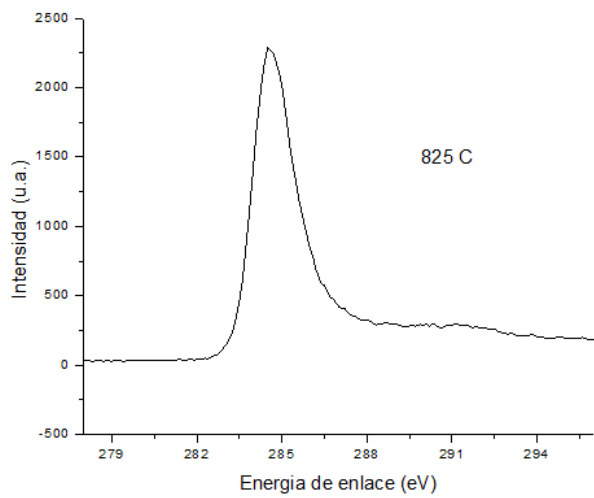
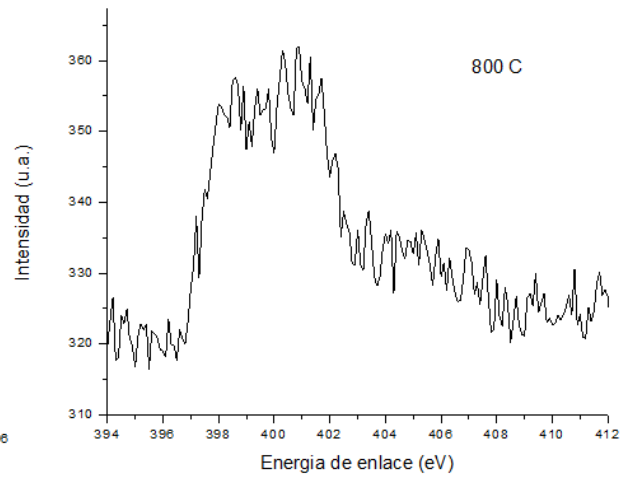
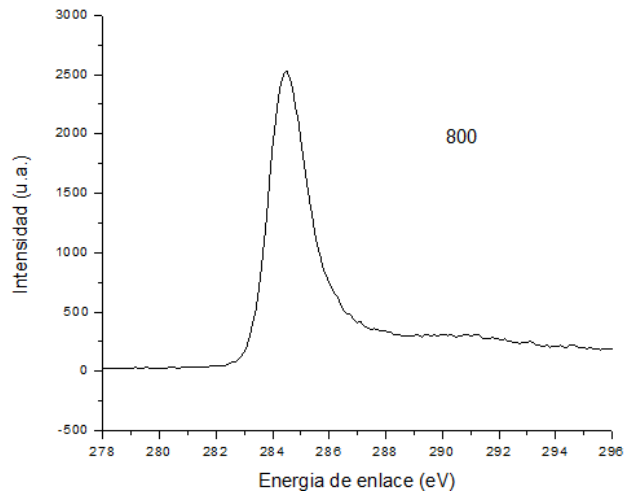
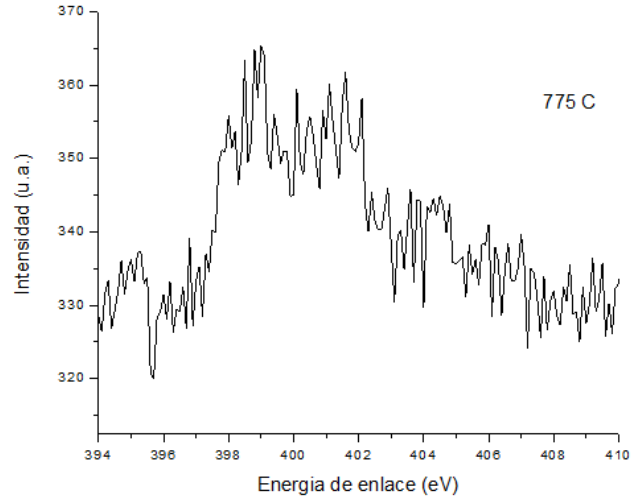
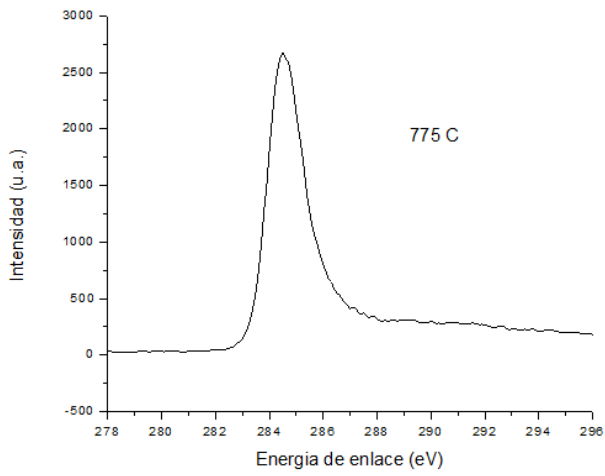


Figura 30. Temperatura inicial de descomposición de las muestras en el TGA.

9.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

En la figura 31 se muestra el espectro de los CN_x de las seis diferentes temperaturas, las gráficas del lado izquierdo están relacionadas con los espectros del carbono y las del lado derecho con el nitrógeno de las muestras. Esta evidencia experimental nos permite concluir que efectivamente estamos teniendo presencia de nitrógeno en los nanotubos de carbono.

Ahora para saber la naturaleza de las diferentes especies de nitrógeno en las diferentes muestras, se realizó deconvolución de las señales de nitrógeno tomadas mediante XPS de alta resolución (Figura 22).



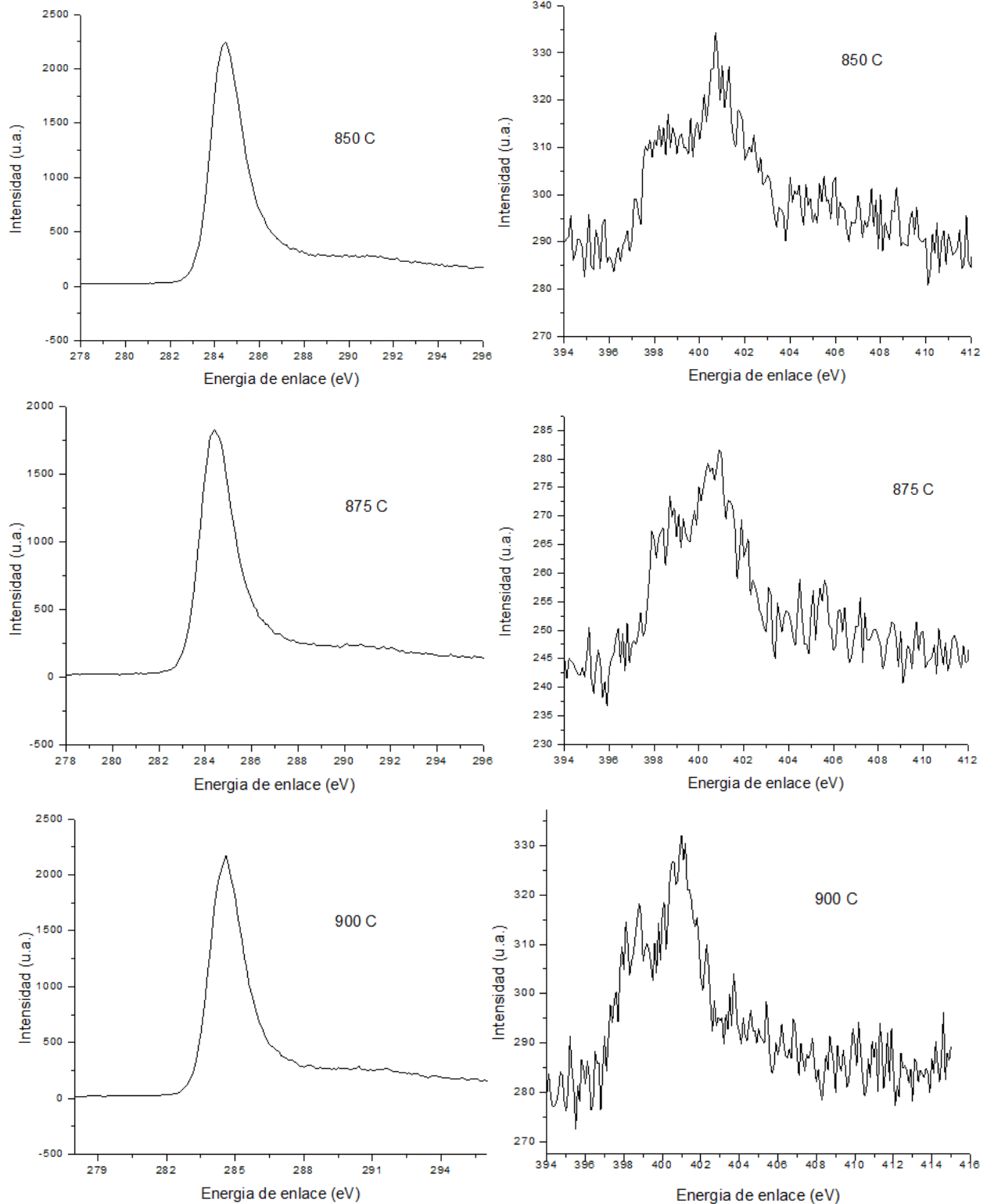


Figura 31. Espectro de los nanotubos de carbono para las diferentes temperaturas obtenidas con XPS. Las gráficas de la izquierda es la relacionada con el carbón y las de la derecha del nitrógeno.

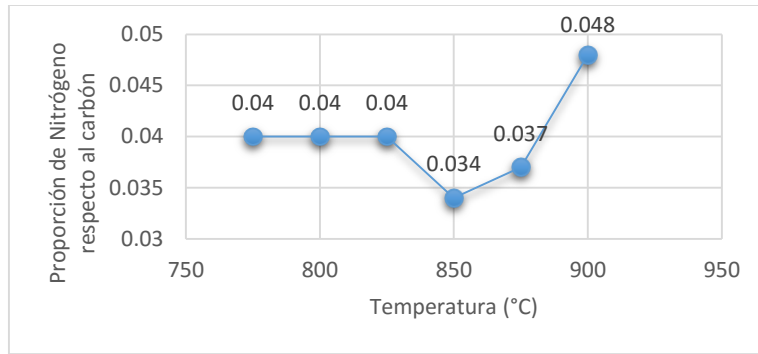
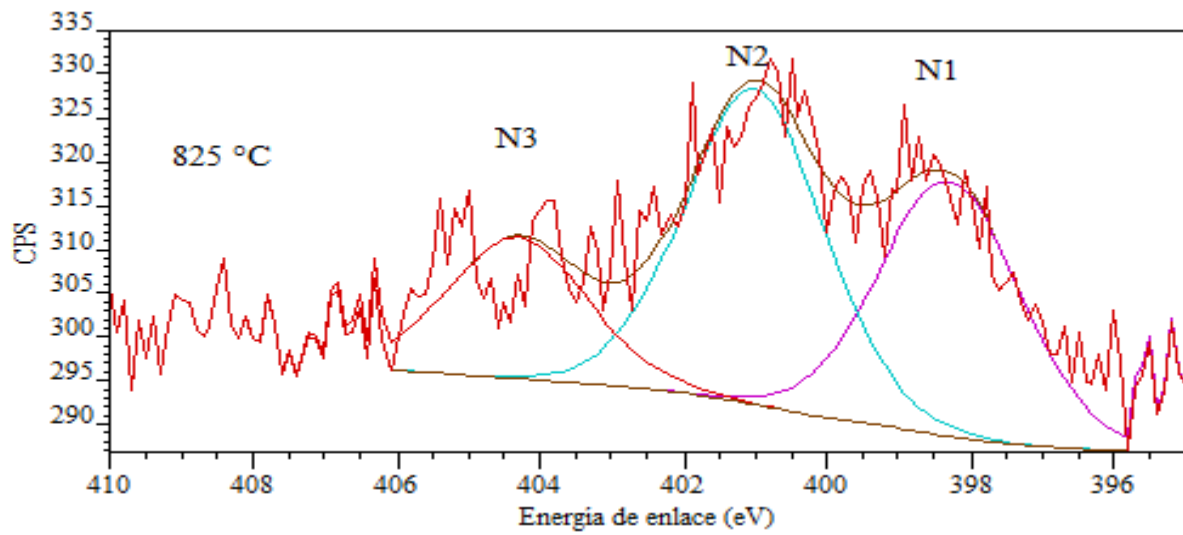
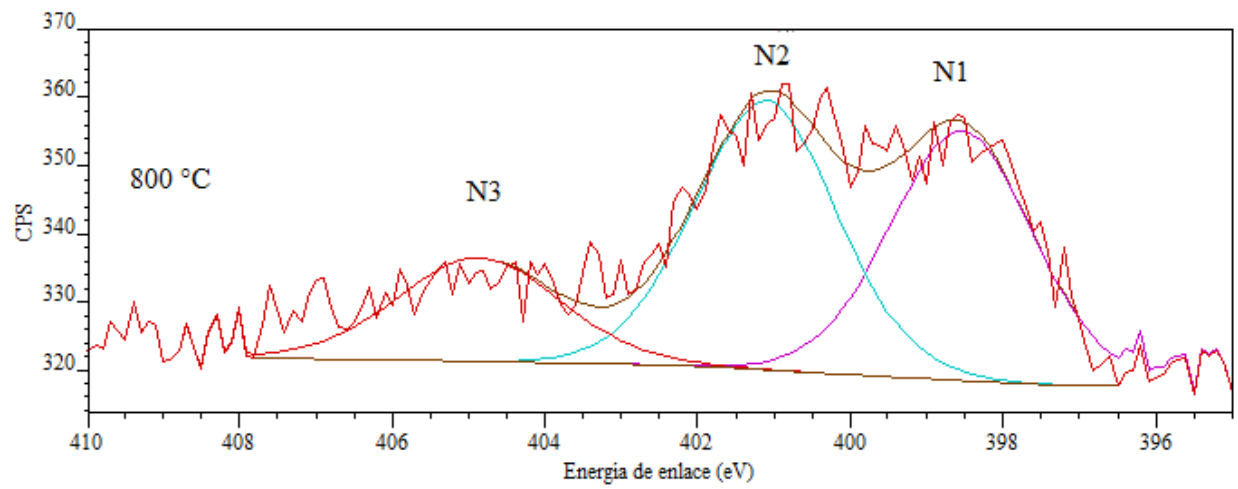
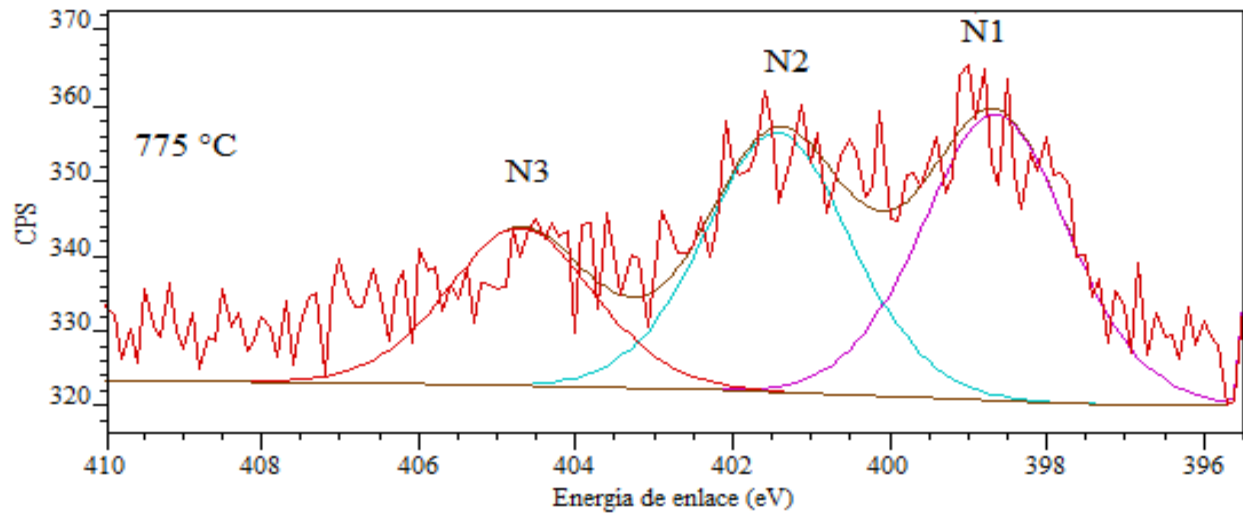


Figura 32. Grafica de nitrógeno mostrando la proporción del nitrógeno respecto al carbón (N/C) para las seis diferentes muestras obtenidas.

Como se puede observar en la figura 32 la muestra que tiene mayor cantidad de nitrógeno es la de 900 °C, para ver qué tipo de nitrógeno tienen las muestras estudiaremos más a fondo los picos obtenidos del nitrógeno en XPS.

En la figura 33 se muestran 3 picos con energías de amarre de 398.3-398.6 eV (N1), 401-401.5 eV (N2) y 404.7-405 eV (N3). El pico N1 está relacionado al nitrógeno piridínico, consistentemente reportados por varios autores, (M. Belmonte et al. 2013, L. Truong-Phuoc et al. 2015 y L. G. Bulusheva et al. 2008) el cual un átomo de nitrógeno esta enlazado a dos átomos de carbón formando un anillo cíclico. El pico N2 está relacionado al nitrógeno sustitucional donde un átomo de carbón es reemplazado por uno de nitrógeno sin alterar su estructura (M. Belmonte et al. 2013, L. Truong-Phuoc et al. 2015 y L. G. Bulusheva et al. 2008). El último pico encontrado en las muestras fue el N3 el cual se relaciona con nitrógeno molecular; donde se comprueba efectivamente la metodología propuesta por M. Reyes-Reyes et al. 2004 donde este queda atrapado dentro de los nanotubos de carbono debido a un lento crecimiento en las capas internas del tubo, un rápido crecimiento de las capas exteriores y la presencia de nitrógeno que se difunden en la partícula de Fe.



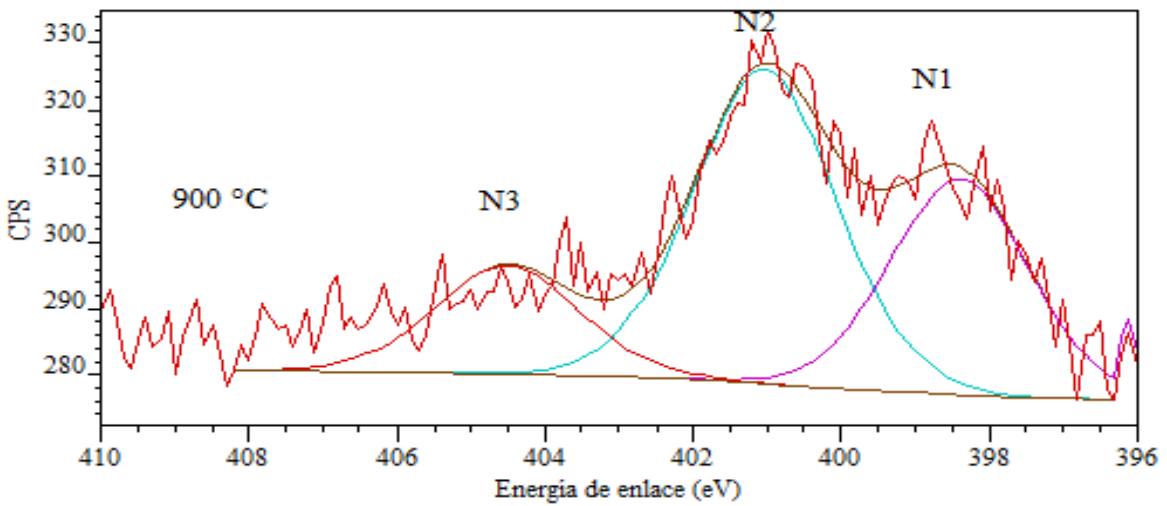
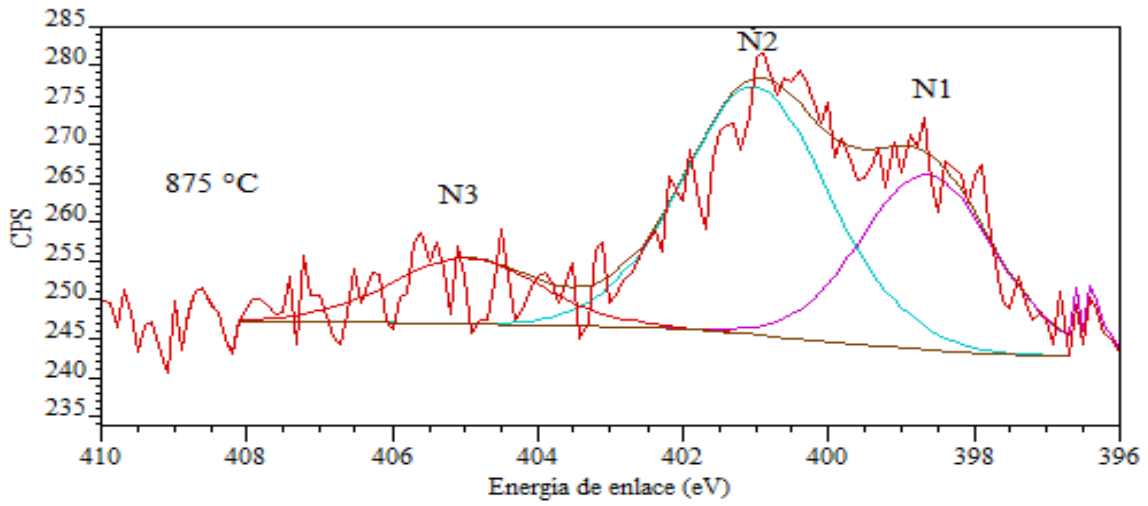
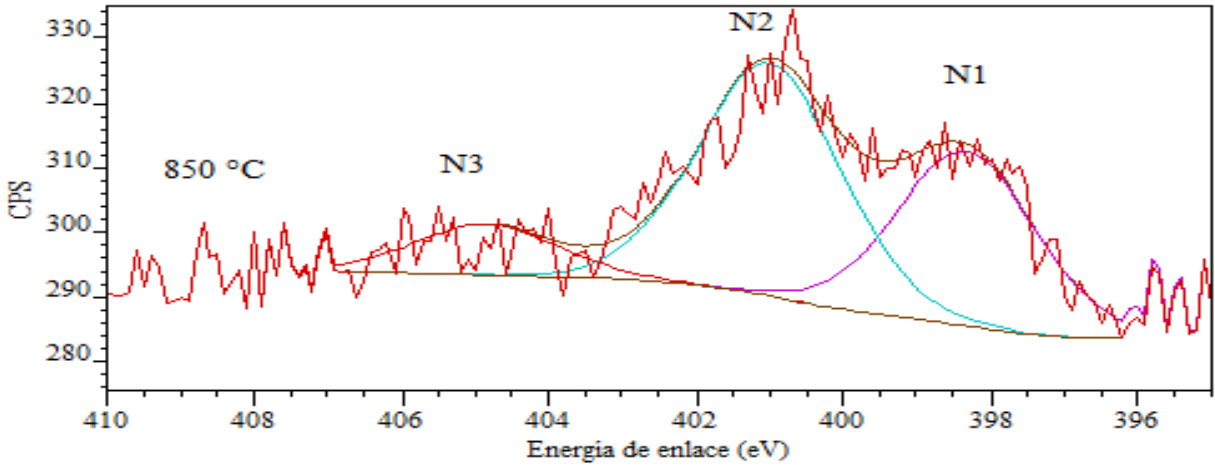


Figura 33. Espectro de los CN_x ajustadas con tres gaussianas.

Tabla II. Tipos y porcentajes de nitrógeno presentes en las muestras.

| Temperatura (°C) | % piridínico | % Sustitucional | % Molecular |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|
| 775 | 41 | 37 | 22 |
| 800 | 40 | 42 | 18 |
| 825 | 36 | 44 | 20 |
| 850 | 37 | 51 | 12 |
| 875 | 33 | 53 | 15 |
| 900 | 33 | 50 | 17 |

La cantidad de nitrógeno tipo piridínico, sustitucional y molecular varía dependiendo de la temperatura con la que se sintetizaron las muestras, como se observa en la Tabla II al aumentar la temperatura disminuye el nitrógeno tipo piridínico y aumenta el tipo sustitucional, por otra parte el nitrógeno molecular no tiene una tendencia se mantiene en todas las temperaturas entre 15 y 22.

Las muestras que tienen mayor cantidad de nitrógeno (piridínico, sustitucional y molecular) respecto al carbón total presente fue la de 900 °C (Figura 34b), otro dato a tomar en cuenta es el nitrógeno que se encuentra dopado en las paredes de los nanotubos, y la muestra que contienen más es la de 850 °C (figura 34a).

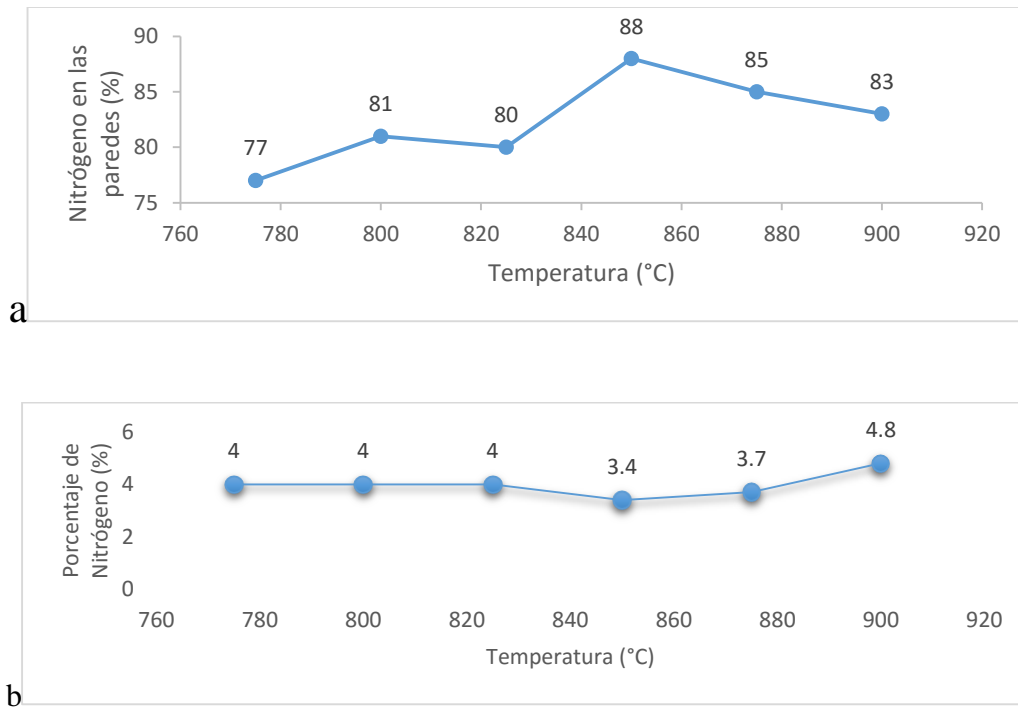


Figura 34. Graficas de nitrógeno mostrando los resultados del XPS de las seis diferentes muestras. a) la proporción de nitrógeno en las paredes de los nanotubos respecto al nitrógeno total, (Sustitucional + piridínico/nitrógeno total), b) porcentaje de nitrógeno en las muestras.

9.5. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

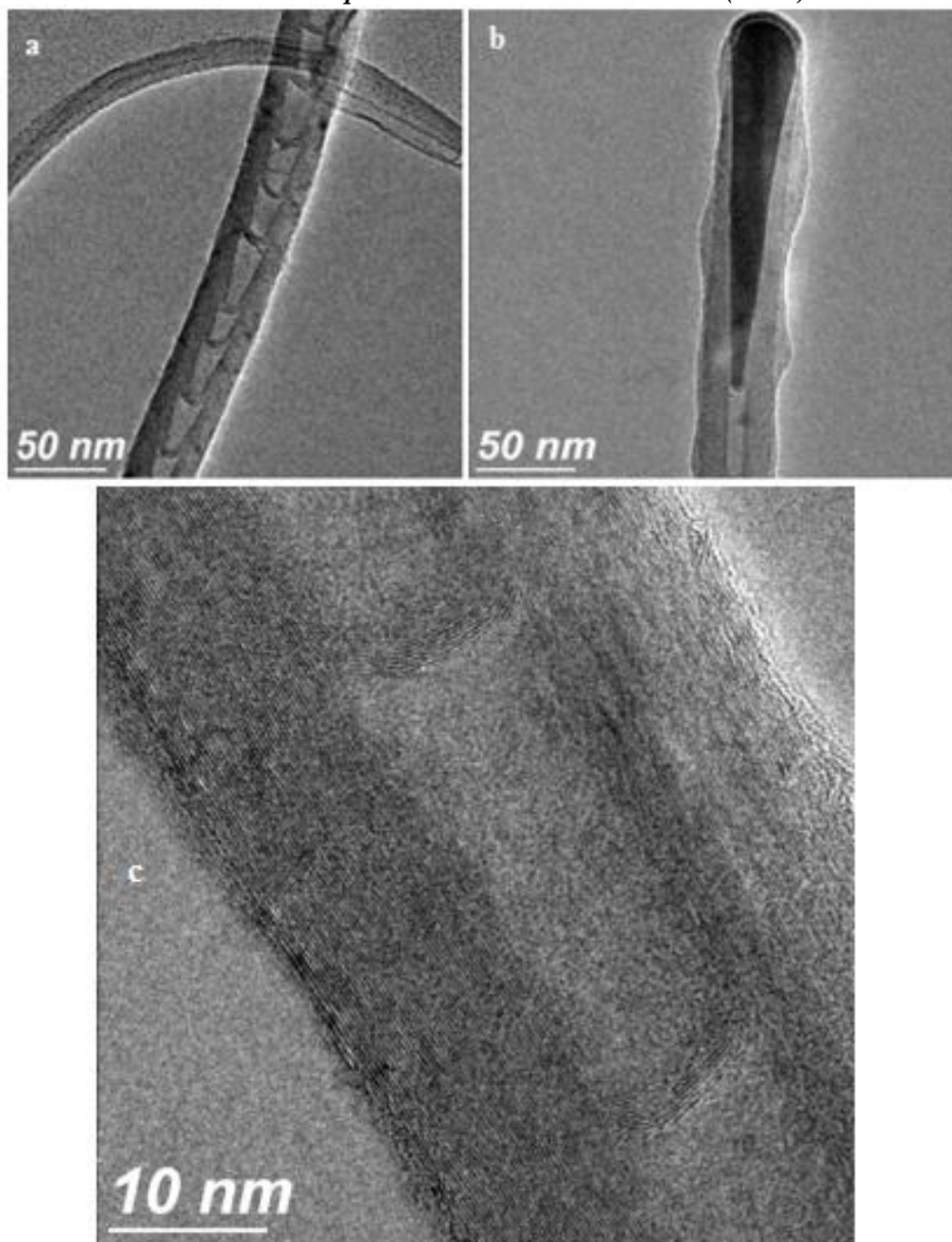


Figura 35. Imágenes de los CN_x obtenidas por TEM. a) Imagen de un nanotubo mostrando la estructura tipo bambú, b) partícula metálica de Fe la cual se encuentra en un extremo de los tubos la cual funge como catalizador, c) aumento donde se puede apreciar como las capas internas del tubo se cierran dando forma a la estructura tipo bambú.

Algunos detalles de los nanotubo de carbono no se pueden apreciar por micrografía SEM, por lo cual se realizó TEM, donde se puede observar como las capas internas de los nanotubos se cierran dando forma a la estructura característica tipo bambú de los CN_x (Figura 35a) también se puede distinguir claramente el hierro en el extremo de los tubos, aquí es donde comienza el crecimiento así como también funge como semilla catalítica para el mismo (Figura 35b). Y se puede apreciar las múltiples capas de nanotubo (Figura 35c).

9.6. Designación de la Temperatura Óptima.

Para poder decidir sobre la temperatura óptima se tomaron en cuenta varios factores durante su estudio. Primeramente hay tres principales muestras con un volumen similar las cuales son: 825 °C, 850 °C y 900 °C pero el peso difiere. Para poder ver los defectos de cada muestra se les hizo Raman, en esta caracterización se obtuvo que 850 y 775 °C son las muestras con menor cantidad de defectos seguido de 825 °C. Luego se les hizo TGA para ver su estabilidad térmica y la cantidad de residuo que se obtuvo por cada muestra. Luego se les hizo XPS para ver si las muestras tenían en realidad nitrógeno. Ya que comprobamos que si tenían pasamos a calcular el porcentaje de nitrógeno de cada una y obtuvimos que la muestra que tiene más es la de 900 °C con 4.8% la muestra que tiene menos es la de 850 °C con 3.4 %, sin embargo es la que mayor contenido de nitrógeno presenta en las paredes.

La temperatura óptima que tomé fue a 850 °C pero no es definitiva ya que si se requieren nanotubos con mayor cantidad de nitrógeno se sintetizarán a 900 °C o si se quiere que tenga mejor nitrógeno tipo piridínico se sintetizarán a 775 °C.

Variación de flujo

Ya habiendo obtenido la temperatura óptima disponemos a encontrar el flujo óptimo el cual se varió de 3.5 a 5 L/min. Como se puede apreciar en la Figura 36b la muestra que obtiene mayor cantidad de peso es la de 3.5 L/min, pero esta síntesis tarda tres veces más que el resto, por lo que se podría descartar (aún falta hacer SEM para ver su integridad) y la muestra que tiene mayor volumen es la de 5 L/min.

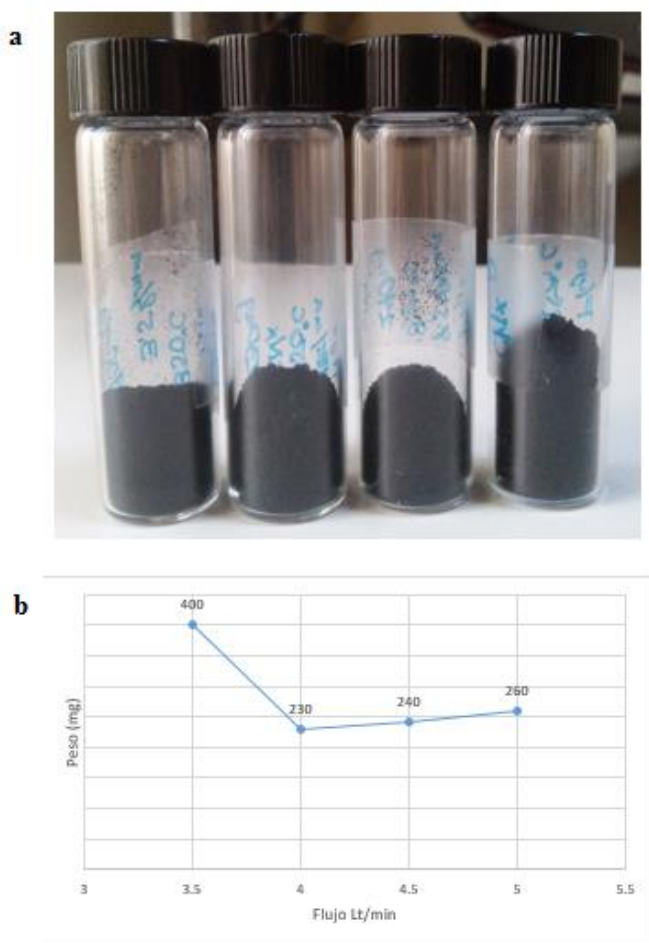


Figura 36. Resultados de la síntesis de CN_x a $850\text{ }^\circ\text{C}$ variando el flujo a) de izquierda a derecha 3.5, 4, 4.5 y 5 L/ min y b) comportamiento del peso de las muestras obtenidas mediante la variación de flujo.

Se le hizo micrografía SEM a las muestras las cuales se varió el flujo para ver su integridad. En la figura 37 se muestra las imágenes de SEM donde también se puede observar su crecimiento tipo tapete, en el inciso a el cual fue a 3.5 L/min se observa que los tapetes no están muy bien formados respecto a las otras tres muestras, por lo que el flujo a 3.5 L/min se descarta a pesar de tener una mayor cantidad de peso.

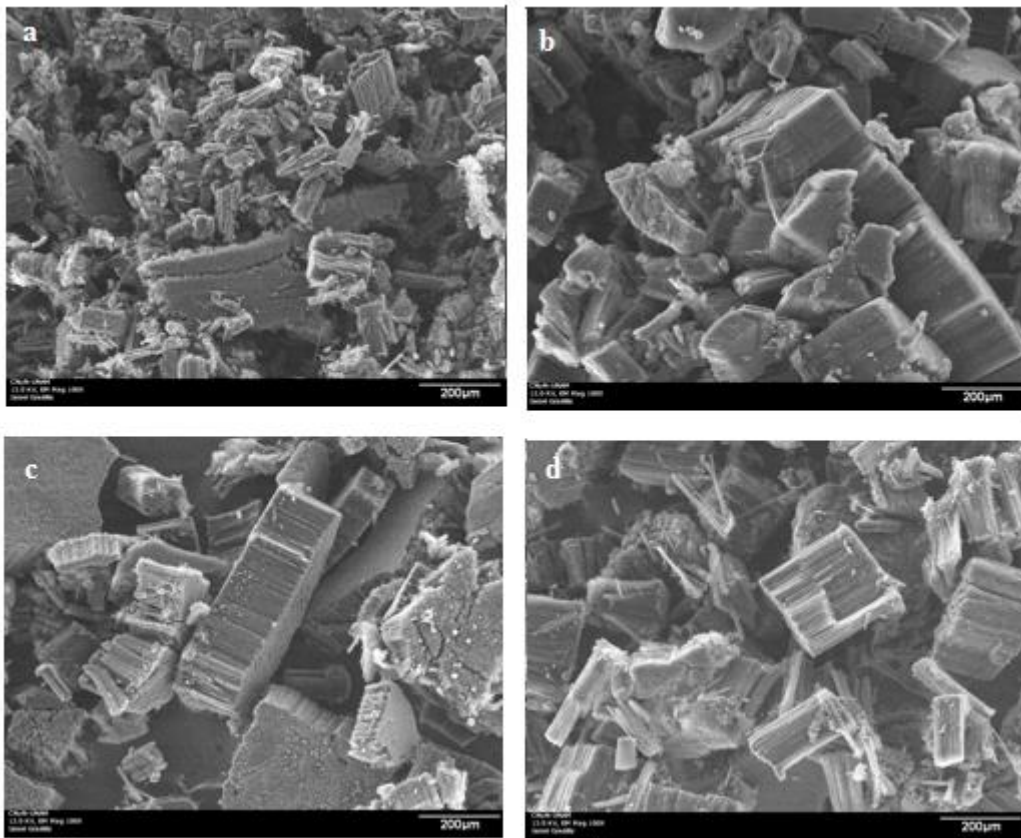


Figura 37. Micrografías SEM de las cuatro muestras diferentes flujos. a) 3.5 Lt/min, b) 4 L/min, c) 4.5 L/min y d) 5 L/min.

El flujo óptimo que se tomó fue el de 5 L/min por tener mayor peso y volumen en comparación con el de 4 y 4.5 L/min, mejorando así el rendimiento general de la reacción, mejorando así el rendimiento general de la reacción.

10. Conclusiones

Se logró sintetizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante la técnica de pirólisis de aerosoles optimizando la técnica para este tipo de nanotubos.

Para encontrar las condiciones óptimas en la síntesis de nanotubos nos basamos en tres principales muestras: 825, 850 y 900 °C ya que tienen un volumen similar pero diferente peso (como se puede observar en la figura 19a), esto puede ser por dos principales razones: 1) que estén mejor formados los nanotubos de las muestras que tienen menor peso (825 y 900 °C) en comparación a la muestras de mayor peso (850 °C) y por esto se vean más esponjados o 2) que la muestra de mayor peso tenga mayor cantidad de Fe (contaminación).

Al realizar TGA comprobamos que 825 y 850 °C tienen cantidades similares de Fe y la muestra que tiene menos es la de 900 °C. Después al realizar Raman y comparar los dos picos principales (ID/IG) observamos que la muestra con mejor estructura fue la de 850 °C aunque también es la muestra que tiene menor porcentaje de nitrógeno respecto al carbón con 3.4% en comparación con la de 900 °C con 4.8%. Tomando como temperatura óptima 850 °C. Después se varió el flujo a esta temperatura, encontrando que 5 L/min fue el mejor ya que se obtiene mayor peso (descartando 3 L/min por su escasa formación de tapetes y su mayor cantidad de tiempo al sintetizarlo).

Se concluyó que 850 °C no es una temperatura definitiva ya que dependiendo de las características que se quieran obtener en los nanotubos será las condiciones que se utilizarán, por ejemplo si no se requiere mucha cantidad de nanotubos pero si mucha concentración de nitrógeno se pueden sintetizar a 775 °C.

Referencias

M. L. G.-Betancourt, Y. I. Cantu, S. M. Díaz, A. Gómez, M. Terrones, E. Sandoval. (2014). Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Defective Nitrogen-doped Multiwall Carbon Nanotubes Encapsulating Ferromagnetic Nanoparticles. *Journal of Nano Research*. Vol 28: 39-49.

M. Belmonte, S. M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, P. Miranzo, M. I. Osendi, M. Terrones. (2013). Nitrogen-doped-CNTs/Si₃N₄nanocomposites with high electrical conductivity. *ScienceDirect*. Vol. 34. 1097–1104.

L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. A. Kinloch, I. P. Asanov, A. G. Kurennya, A. G. Kudashov. (2008). Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. *p hys. stat. sol.* Vol 245. No. 10. 1971–1974.

R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Carroll Kamalakaran and M. R. (2001). Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes. *Nano letters*. Vol. I. No. 9. 457-460.

F. Ding, P. Larsson, J. A. Larsson, R. Ahuja, H. Duan, A. Rosén and K. Bolton. (2008). The Importance of Strong Carbon–Metal Adhesion for Catalytic Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano letters*. Vol. 8: 463-468.

Ewels C., Glerup M. and Krstić V. (2007). Nitrogen and boron doping in carbon nanotubes. V. A. Basiuk and E. V. Basiuk. *Chemistry of Carbon Nanotubes*. (3-65). *American Scientific Publishers*.

Sharpe A. G. (1996). *Química inorgánica*. Barcelona, España. Reverte. 784 p.

A. C. Jones and M. L. Hitchman. (2009). Overview of Chemical Vapour Deposition. A. C. Jones and M. L. Hitchman. *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. (1-36). Crown Street, Liverpool: *Royal Society of Chemistry*.

M. Kumar and Y. Ando. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 10: 3739-3758.

S. L. Montes Fonseca. (2009). Aplicaciones médicas de los nanotubos de carbón: Nanovacunas, administración de fármacos y terapias genéticas. *Synthesis Aventuras del pensamiento*. Abril-Junio: 5 p.

M. Terrones & H. Terrones, (2004). Nanotubos de carbono. *Investigación y ciencia*. Junio: 76-83.

Terrones M., Filho A. G. S. y Rao A. M. (2008). Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications. A. Jorio, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. (531-566). Berlin, Alemania: *Springer*.

M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton. (1997). Controlled production of aligned-nanotube bundles. *Nature*. Vol 388: 52-55.

L. Truong-Phuoc, C. Duong-Viet, Won-Hui Doh, A. Bonnefont, I. Janowska, D. Begin, E. R. Savinova, P. Grangerd, C. Pham-Huu. (2015) Influence of the reaction temperature on the oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon nanotube catalysts. *Catalysis Today*. Vol. 249. 236–243.

J. Pang, A. Bachmatiuk, I. Ibrahim, L. Fu, D. Plate, G. S. Martynkova, B. Trzebicka, T. Thomas Gemming and Rummeli., M. H. (2015). CVD growth of 1D and 2D sp² carbon nanomaterials. *Springer*. 640-667.

J.-H Park and T. S. Sudarshan. (2001). *Chemical Vapor Deposition*. Estados Unidos. *ASM Internacional*. Vol. 2: 481p.

M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golberg, M. Ruhle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones. (2004). Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis. *Chemical Physics Letters*. 167–173.

B. G. Sumpter, V. Meunier, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, H. Terrones, & D. J. Terrones. (2007). Nitrogen-Mediated carbon nanotube growth: diameter reduction,

metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation. *ACS Nano*. Vol. 1: 369-373.

B. G. Sumpter, J. Huang, V. Meunier, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, H. Terrones and M. Terrones. (2008). A Theoretical and Experimental Study On Manipulating the Structure and Properties of Carbon Nanotubes Using Substitutional Dopants. *International Journal of Quantum Chemistry*. Vol. 109: 87-118.