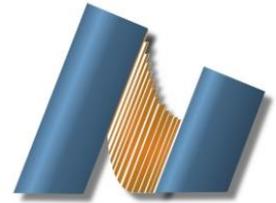




**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**



**LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA**  
**NANOESTRUCTURAS**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO POR PRIMEROS PRINCIPIOS DE**  
**NANOTUBOS DE CARBONO DE MULTIPARED CODOPADOS CON BORO Y**  
**NITRÓGENO BN-MWCNT**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:**  
**LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**  
**CHRISTIAN EMMANUEL LÓPEZ ÁNGELES**

**DIRECTOR DE TESIS**  
**DR. GABRIEL ALONSO NÚÑEZ**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA JUNIO 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mi familia:  
Ana, José, Brenda y Diana*

# Agradecimientos

Yo no podría haber logrado mis sueños y triunfos hasta ahora sin el apoyo incondicional de mis padres, Ana y Álvaro, quienes han estado conmigo en todo momento. Ellos son responsables de mis grandes aspiraciones, pues incluso en mis ocurrencias más grandes, me han demostrado un cariño inmenso y participado hasta sus límites. Ellos me inspiran con su trabajo y determinación que los hacen unos excelentes profesionistas.

Agradezco a mis hermanas Diana y Brenda, por sus consejos, amor y enseñanzas. Porque ellas me dan fortaleza y animo para ser una mejor persona. Su esfuerzo académico es admirable.

Aún recuerdo con cariño mi primer encuentro con la licenciatura en Nanotecnología. La emoción de pasar el examen de admisión, ser llamado para la entrevista y finalmente recibir la noticia de pertenecer a esta gran comunidad del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, etapa que por hoy, está cerca de concluir.

Estoy agradecido por la oportunidad de pertenecer a la máxima casa de estudios de nuestro país, la Universidad Nacional Autónoma de México, quien me ha acogido por nueve increíbles años. Me dio la oportunidad de conocer la ciencia, las humanidades e incluso expandir mis horizontes fuera de nuestro hermoso México.

Agradezco a mis profesores que han influido en mi formación dotándome de habilidades, conocimientos y valiosos valores para la vida. Especialmente quiero reconocer la labor de los profesores Gibraham y Carlos, por las interesantes clases de cálculo sin dejar de lado sus consejos y amistad. Al Dr. Jesús Maytorena, por imponer retos en la física teórica que jamás había visto. A la Dra. Catalina López, por las bonitas clases de Mecánica Cuántica y su apoyo motivacional durante el difícil proceso de admisión al posgrado. A la Dra. Laura Viana, por la clase de Mecánica estadística, sin duda, una de las más interesantes que he tenido en mi carrera.

Quiero agradecer a la Lic. Laura Rosales, por su amabilidad y carisma cada vez que he requerido de su apoyo con trámites académicos, quién además influyo de manera importante para que yo pudiera estudiar un semestre de intercambio en Barcelona.

Agradezco a mis 19 compañeros de clase, a quienes estimo y jamás olvidare. En especial a Alejandro, por su valiosa amistad y enseñarme a que siempre se puede aspirar más allá de nuestra imaginación, por apoyarme a ingresar a EPFL, lugar donde realizare mi maestría. A Isaac, por incentivar me a realizar deporte y demostrarme que soy capaz de destacar en algo fuera de lo académico. A Etienne, por sus consejos y pláticas interesantes que me han hecho ver el compromiso social que poseo como científico para alcanzar las expectativas internacionales. A Josemarco, quién me ha aconsejado muchas veces y demostrado la importancia de la excelencia académica. A Elías, por saber escuchar y demostrarme lo bueno que es la biología. A Kevin, por las risas, la compañía y las comidas compartidas. A Sofía y Montserrat, por su confianza y compañía en descubrir Ensenada. A Luis Ricardo, por las risas, los chistes e incentivar me a ser una persona más extrovertida. A Genaro, por las pláticas motivacionales, por mostrarme el valor de la disciplina en las labores escolares e inspirarme a adoptar el camino de la ingeniería Aeroespacial.

Quiero agradecer también a mi asesor, el Dr. Gabriel Alonso, una de las personas más amables que he conocido en mi vida. Quién me ha apoyado en mis proyectos, ha creído en mi capacidad como estudiante, incluso cuando tuve dificultades demostró comprensión y un lado muy humano. Agradezco inmensamente que me haya aceptado como alumno para desarrollar este trabajo de tesis.

Agradezco al Dr. Jonathan Guerrero, quién amablemente me recibió en su grupo de investigación para concluir mi servicio social y además creyó en mi propuesta de trabajo, por su carisma y comprensión. Al Dr. Noé Fernández, por su amabilidad en mi entrenamiento en el aprendizaje de simulaciones computacionales y DFT, por expandir mis ideas y orientarme a desarrollar la parte teórica de esta tesis. Al grupo de simulaciones computacionales del CNyN.

Al Dr. Marío Farias por su amable apoyo en la comprensión de la teoría e interpretación de datos de espectroscopia XPS, por su tiempo y disposición.

Agradezco al Dr. David Domínguez, por su apoyo para analizar las muestras mediante XPS, por su tiempo y amabilidad. Así mismo, agradezco al Ing. Francisco Ruíz por su apoyo para el análisis por TEM. Su ayuda fue elemental para la obtención de los resultados de este trabajo.

Agradezco al Dr. Enrique por sus consejos de vida, por su apoyo con cuestiones experimentales, ya que gracias a él, yo sé trabajar en el laboratorio de química. Más aun, es un excelente amigo.

A la Dra. Olivia Graeve, por sus consejos y la oportunidad de participar en el programa ENLACE en UC San Diego con beca completa, sin duda, el haber realizado investigación en UC Riverside cambio mi vida y me dio visión emprendedora para el futuro. Al Dr. Richard Wilson, por la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación durante el verano 2019, aquí comprendí cómo funcionan los programas de doctorado en Estados Unidos y la investigación, por su apoyo incondicional y consejos para el posgrado e incentivarme a buscar mis sueños. También agradezco a Jonathan Lee, mi mentor durante el verano de investigación y amigo, quién me enseñó a ver más allá del valor de los sueños. Sus consejos me ayudaron a obtener la beca Fulbright-García Robles, uno de los logros más grandes de mi vida.

A mi amigo Ricardo Guillermo, por su larga amistad desde la preparatoria, por haber influido en mi decisión de pertenecer a la comunidad de Nanotecnología de la UNAM, por enseñarme a ser una persona íntegra y de valores.

Agradezco a Marcel, quién fue un excelente amigo en mi semestre extra en la licenciatura, cuando la mayoría de mis compañeros ya habían emprendido nuevos rumbos.

Se agradece ampliamente a los proyectos IN101019 y IA100920 de DGAPA-UNAM y las becas CONACyT A1-S-9070 por el apoyo financiero parcial. Los cálculos se llevaron a cabo gracias al centro de Supercómputo de la DGCTIC-UNAM con los proyectos LANCAD-UNAMDGTIC-051 y LANCAD-UNAM-DGETIC-368. También agradezco los recursos computacionales y el soporte técnico brindado por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México y CONACyT, miembro de la red de laboratorios nacionales.

# Contenido

## Capítulo 1. Introducción

1.1. Nanotubos de carbono.....	1
1.2 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	3
1.3 Nanotubos de carbono dopados con heteroátomos.....	4
1.4 Hipótesis.....	7
1.5 Objetivos.....	7

## Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Síntesis de CNT.....	9
2.1.1 Síntesis por descarga de arco voltaico.....	9
2.1.2 Síntesis por ablación láser.....	10
2.1.3 Síntesis por depósito químico de vapor.....	11
2.1.4 Síntesis por aspersión pirolítica.....	11
2.2 Caracterización de CNT.....	12
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	12
2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	13
2.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	14
2.3 Métodos computacionales.....	19
2.3.1 Mecánica cuántica.....	19
Ecuación de Schrödinger.....	20
Problema de varios cuerpos.....	20
La aproximación de Born-Oppenheimer.....	21
Principio variacional.....	22
2.3.2 Teoría del Funcional de la densidad.....	23
La densidad electrónica.....	23
Teoremas de Hohnenberg-Kohn.....	24

La aproximación de Kohn-Sham.....	25
Las ecuaciones de Kohn-Sham.....	26
Aproximación de densidad local.....	27
Aproximación de gradiente generalizado.....	27
Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado.....	28
Ondas planas y espacio recíproco.....	29
Los pseudopotenciales.....	30
El ciclo autoconsistente.....	31

## Capítulo 3 Metodología

3.1 Detalles experimentales.....	33
3.1.1 Descripción del sistema de síntesis por aspersión pirolítica.....	33
3.1.2 Reactivos.....	34
3.1.3 Detalles cuantitativos de las reacciones realizadas.....	34
3.1.4 Proceso de síntesis y manejo del equipo.....	35
3.1.5 Detalles de la caracterización química.....	36
3.2 Detalles computacionales.....	37
3.2.1 Creación de la supercelda de un CNT.....	37
3.2.2 Incorporación de dopaje químico: adsorción simple y coadsorción.....	38
3.2.3 Detalles del formalismo de estabilidad por energías de formación.....	42

## Capítulo 4 Resultados y discusiones

4.1 Caracterización física y estructural.....	44
4.1.1 Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	44
Dependencia de la morfología con la temperatura.....	44
Dependencia de la morfología con la concentración de catalizador: Ferroceno.....	48
Dependencia de la morfología con la concentración del reactivo precursor de Boro.....	51
4.2 Caracterización química.....	52
4.2.1 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	52
Efecto de la temperatura en la estructura química de los BN-MWCNT.....	53

Efecto de la concentración de Ferroceno en la estructura química de los BN-MWCNT	61
4.3 Estudio de estabilidad por cálculos de primeros principios.....	68
4.3.1 Estudio de estabilidad termodinámica de B-CNT.....	68
4.3.2 Estudio de estabilidad termodinámica de N-CNT.....	72
4.3.3 Estudio de estabilidad termodinámica de BN-CNT.....	75
<b>Capítulo 5 Conclusiones</b> .....	<b>83</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>85</b>

# Capítulo 1

## Introducción

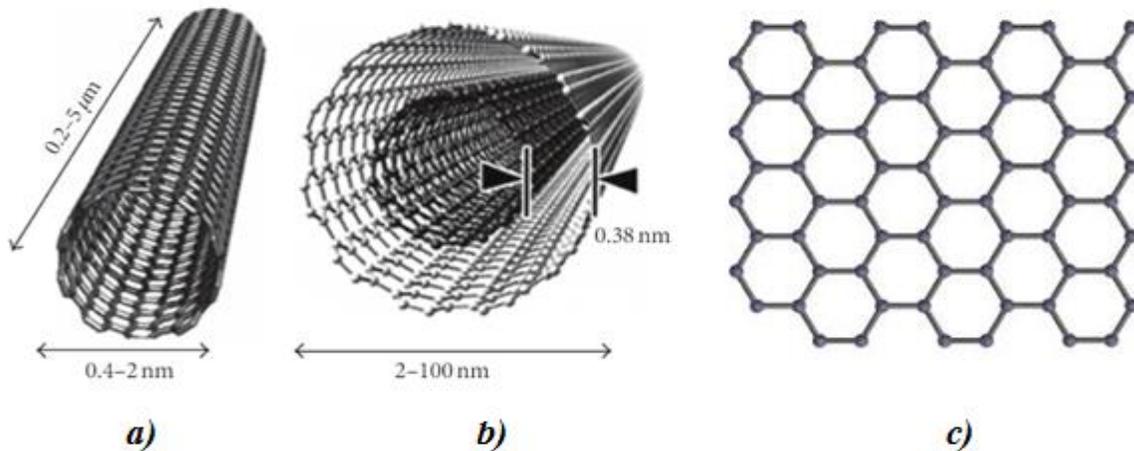
### 1.1 Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) son un nanomaterial que se conoce desde hace más de veinte años. Se observaron y describieron por primera vez en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich [1]. Sin embargo su descubrimiento se atribuye al científico japonés Sumio Iijima, quien tras analizar materiales de carbono mediante microscopía electrónica se percató de la existencia de estructuras extremadamente delgadas similares a una aguja. Iijima fue el primer científico que describió el proceso de preparación de nanotubos de carbono después de un evento fortuito durante la prueba de un nuevo método de evaporación por arco voltaico para la fabricación de la molécula de carbono C<sub>60</sub> en 1991. Desde entonces han sido de gran interés en diversos campos científicos, como la física, la química y la ingeniería [2].

Más explícitamente, los CNT son estructuras moleculares de forma cilíndrica cuyo diámetro es de dimensión nanométrica y de longitud en el orden de micrómetros. Dichas estructuras representan una forma alotrópica del carbono, la cual está compuestas por láminas de grafeno enrolladas en cilindros concéntricos. Cada capa de grafeno es una red bidimensional constituida únicamente por átomos de carbono enlazados covalentemente mediante enlaces  $sp^2$  y ordenados en un patrón regular hexagonal. De acuerdo al número de láminas de grafeno constituyentes, los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos categorías: de una sola pared SWCNT (Single Walled Carbon Nanotubes, por sus siglas en inglés) y de paredes múltiples MWCNT (Multi Walled Carbon Nanotubes, por sus siglas en inglés) [3].

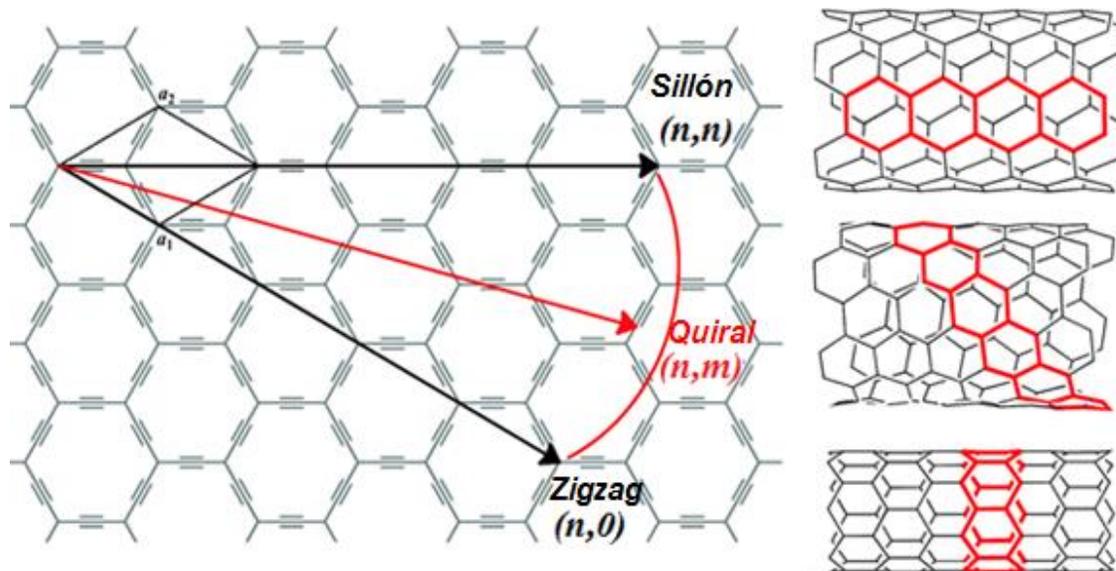
Los SWCNT consisten de un solo cilindro de grafeno con un diámetro que normalmente varía entre los 0.4 y 2 nm, aunque en ciertos casos pueden rebasar esta medida. Por otro lado, los MWCNT presentan dos o más cilindros de grafeno coaxiales, los cuales poseen un

diámetro exterior que varía de los 2 a los 100 nm, mientras su longitud puede alcanzar varios  $\mu\text{m}$  [4]. Estos se pueden observar con claridad en la [Figura 1](#).



**Figura 1.** Diagramas conceptuales de los CNT a) Nanotubo de carbono de una sola pared SWCNT b) Nanotubo de carbono de paredes múltiples MWCNT c) Lámina de grafeno [4]

Al construir los CNT, las hojas de grafeno se pueden enrollar en múltiples direcciones, no solo siguiendo el eje horizontal o vertical, sino en diferentes sentidos que generen el torcimiento de los átomos respecto al eje del tubo. De acuerdo a la dirección de enrollamiento, los CNT serán de carácter metálico o semiconductor. La dirección se determina por el vector de quiralidad definido por un par de enteros  $(n, m)$  que denotan el tipo de nanotubo, este se puede observar con detalle en la [Figura 2](#).



**Figura 2.** Conformaciones espaciales de los CNT de acuerdo al vector de quiralidad [5].

Los CNT se pueden clasificar en 3 categorías: sillón (armchair, en inglés) (si  $n = m$ ), zigzag (si  $n = 0$ , o bien  $m = 0$ ) y quiral ( $n$  y  $m$  tienen cualquier otro valor) [5].

La quiralidad es una propiedad característica de figuras geométricas que no pueden ser superpuestas con su imagen especular. Los CNT del tipo zigzag y armchair son aquirales, es decir, su imagen de espejo es idéntica al objeto original, por lo que pueden ser superpuestas. La dirección de enrollamiento altera las propiedades electrónicas de los CNT, ejemplo de esto es la conductividad, pues diversos estudios han demostrado que los CNT del tipo armchair se comportan como metales, mientras los del tipo zigzag y quiral como semiconductores [5,6].

En general, las propiedades físicas y químicas de los CNT los convierten en un material novedoso para la industria. Son semiconductores que varían en función de su conformación espacial de red y del número de capas que los constituyen, además tienen estructura cristalina, un peso ligero, alta resistencia mecánica, alta conductividad eléctrica, alta conductividad térmica y gran área de superficie [7].

## **1.2 Aplicaciones de los nanotubos de carbono**

Los materiales a base de carbón son de gran interés debido a sus múltiples aplicaciones. Son candidatos prominentes para la generación de energía limpia y renovable capaz de satisfacer las necesidades actuales cumpliendo los estándares de sustentabilidad. Particularmente, los materiales nanoestructurados como los CNT han demostrado ser eficientes para la construcción de dispositivos de conversión y almacenamiento de energía. Entre los más destacados se encuentran celdas de combustible, celdas solares, baterías de iones de litio y capacitores electroquímicos de doble capa. Por su parte, las celdas de combustible se consideran uno de los métodos más prometedores para suministrar energía en el futuro, sin embargo, su implementación se ve obstaculizada por los costos altos del material del cátodo (platino), por lo que el desarrollo de materiales alternativos que actúen como electrodos y sin usar metales preciosos es esencial. Cabe mencionar, que un sistema de electrodos es un dispositivo conductor empleado para hacer contacto con una parte no metálica en un circuito eléctrico. Por lo que, los materiales de carbono como los CNT, también son de gran importancia en la industria electrónica [8,9].

El grafeno, constituyente fundamental de los CNT, ha demostrado un gran potencial como material electrodo en el almacenamiento y conversión de energía, debido a su alta área superficial y conductividad eléctrica [8].

Como se ha mencionado, el carbono en condiciones apropiadas es altamente conductor y electroquímicamente inerte en un amplio rango de potencial, además es susceptible a la funcionalización química para modificar su comportamiento electroquímico [9].

### **1.3 Nanotubos de carbono dopados con heteroátomos**

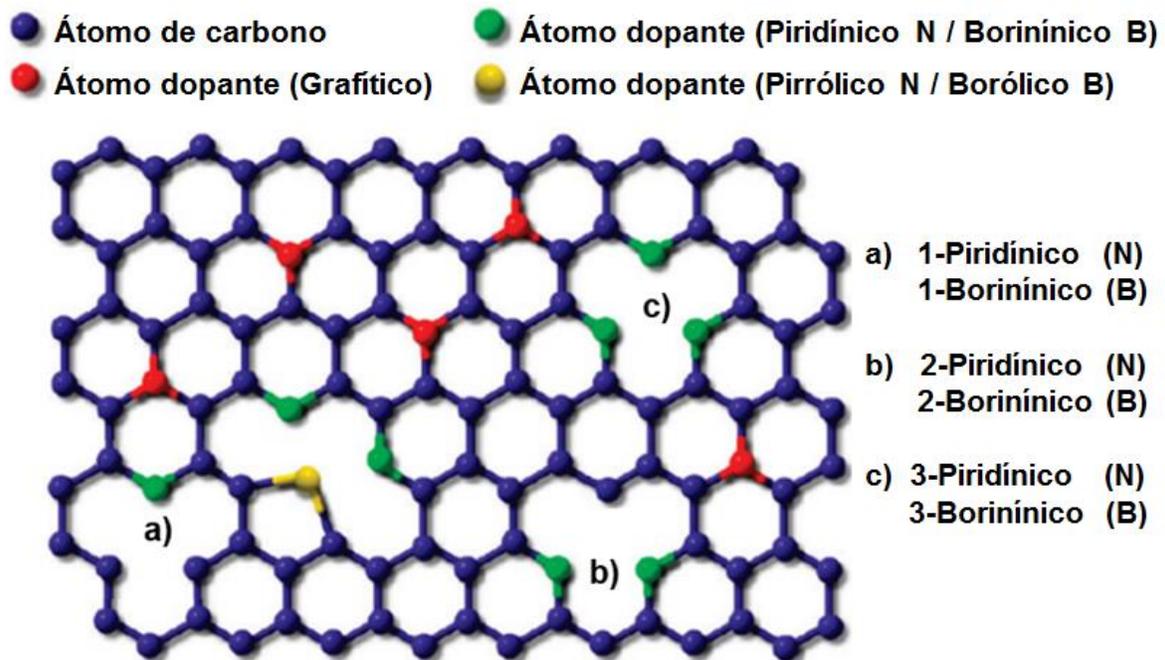
Las extraordinarias propiedades de los nanotubos de carbono dependen en gran medida de su geometría. Por ejemplo, los SWCNT pueden ser de carácter metálico o semiconductor dependiendo de su quiralidad y diámetro. Así mismo, la cantidad de hojas de grafeno que los conforman ha demostrado ser un factor que gobierna la conductividad eléctrica de estas estructuras. Por otro lado, los MWCNT también son de gran interés experimental y teórico debido a sus potenciales aplicaciones como soportes catalíticos, en dispositivos semiconductores a nanoescala, sensores, dispositivos de almacenamiento de hidrógeno, materiales conductores ligeros, entre otros [7,8].

Controlar la geometría de los nanotubos de carbono durante su preparación puede resultar complicado. Por lo que, para alterar sus propiedades conductivas, catalíticas y electrónicas se tiende a emplear el dopaje químico. Este proceso consiste en agregar impurezas, es decir, átomos de una especie diferente al material original para modificar sus propiedades. En el caso de los nanotubos de carbono, los átomos de nitrógeno y boro suelen ser agentes dopantes destacados pues se pueden incorporar con relativa facilidad dentro de la red de átomos de carbono unidos mediante enlaces del tipo  $sp^2$ . Lo anterior sin afectar la estructura con patrón hexagonal característica de las paredes de los nanotubos de carbono. La incorporación de este tipo de heteroátomos dentro de los MWCNT suele alterar la simetría de los nanotubos permitiendo el incremento de conductividad térmica y eléctrica, así como mejores propiedades mecánicas y transferencia de carga destacada [10].

Para el caso específico del nitrógeno, dependiendo de la posición que ocupa el heteroátomo dopante dentro de la red de grafeno, este se pueden clasificar en 3 categorías básicas: gráfitico, n-piridínico y pirrólico, los cuales se pueden apreciar detalladamente en la [Figura](#)

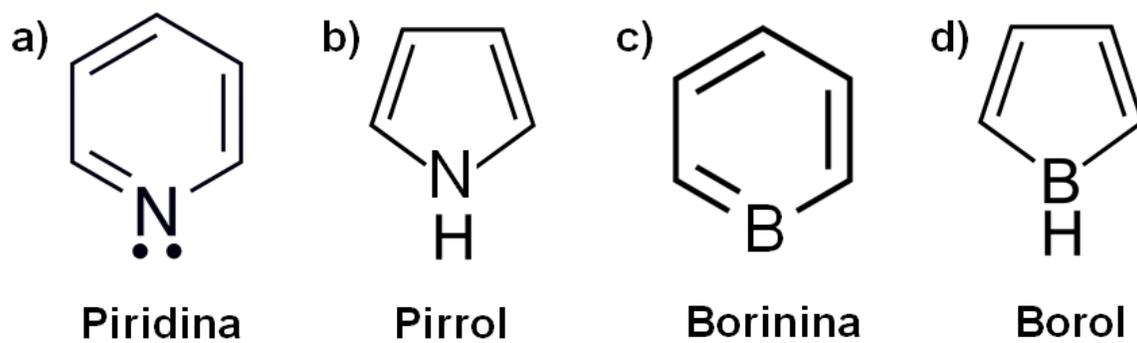
3. La configuración gráfitica se refiere a aquellos átomos de nitrógeno que remplazan a los átomos de carbono en la red y se encuentran enlazados con 3 átomos de carbono. El n-piridínico es aquel nitrógeno dopante que se encuentra enlazado a 2 átomos de carbono, es decir, tiene un número de coordinación de 2, esto debido a que existe un hueco o vacancia en su vecindad; n es un número entero cuyo valor puede ser 1,2, 3 o incluso 4 dependiendo de la cantidad de heteroátomos dopantes piridínicos que rodean la vacancia. Finalmente, los heteroátomos pirrólicos, son aquellos nitrógenos que se incorporan a la red formando anillos heterocíclicos de 5 átomos (inducen la formación de un pentágono) y se encuentran unidos a dos átomos de carbono [11].

El caso del boro no es muy diferente, la nomenclatura es bastante similar. En el caso de un átomo de boro sustituyente que forma 3 enlaces con carbono en la red, se denomina boro gráfitico. Si este tiene un número de coordinación 2 y se encuentra en la vecindada de una vacancia (exactamente igual al nitrógeno piridínico), se denomina n-borinínico, es decir, es el análogo de la posición n-piridínica pero con un heteroátomo de boro. En el caso de un boro que forma un anillo pentagonal (análogo de la posición pirrólica de nitrógeno), la nomenclatura sugiere llamarlo boro borólico.



*Figura 3. Lamina de grafeno adornada con heteroátomos en diferentes configuraciones: gráfitica, pirrólica y n-piridínica [11].*

La convención de nomenclatura empleada no es trivial, proviene de compuestos orgánicos heterocíclicos. Para el caso del nitrógeno, el termino piridínico proviene de un anillo aromático hexagonal con un átomo de nitrógeno en sustitución de un átomo de carbono (Figura 4a), es decir, una piridina. El término pirrólico está asociado al compuesto monocíclico en forma de anillo pentagonal, en el cual un heteroátomo de nitrógeno sustituye a un carbono y es conocido como pirrol (Figura 4b). En el caso del boro ocurre lo mismo, el termino borinínico está asociado al compuesto aromático de la Figura 4c, es decir, una borinina. Finalmente el término borólico deriva del compuesto de anillo pentagonal de la Figura 4d, el cual se conoce como borol.



*Figura 4. Compuestos orgánicos heterocíclicos asociados a la nomenclatura de dopaje de los CNT con heteroátomos de nitrógeno y boro. a) Piridina b) Pirrol c) Borinina d) Borol.*

Tras el descubrimiento de los CNT, se ha despertado el interés en la síntesis de materiales con estructuras similares, las cuales exhiben formas laminares análogas al grafito. Particularmente, los nanotubos que contienen boro y nitrógeno: BN, BC<sub>2</sub>N, BC<sub>3</sub>, se han predicho como semiconductores en una amplia gama de diámetros y quiralidades. Por lo que resultan como materiales idóneos para aplicaciones en nanoelectrónica [10].

El boro B es un elemento químico correspondiente a los metaloides de la tabla periódica, es un semiconductor de carácter trivalente, lo cual lo convierte en un excelente candidato para el dopaje químico de las láminas de grafeno, pues tiene 3 electrones de valencia. En carácter puro, el boro actúa como conductor eléctrico, sin embargo, su grado de conductividad es mínimo a temperatura ambiente e incrementa con altas temperaturas [12].

## 1.4 Hipótesis

La síntesis de nanotubos de carbono codopados con boro y nitrógeno (BN-MWCNT) se logra mediante la técnica de aspersión pirolítica. Sus características físicas y químicas varían en función de la temperatura de síntesis y la concentración de los reactivos precursores, además se puede predecir la estructura y tipo de dopaje mayormente favorecido termodinámicamente mediante cálculos de primeros principios y formalismo de estabilidad por ecuaciones de energías de formación.

## 1.5 Objetivos

### Objetivo general

Sintetizar nanotubos de carbono de multipared codopados con boro y nitrógeno (BN-MWCNT) mediante la técnica de aspersión pirolítica, caracterizar sus características físicas y químicas y estudiar su estabilidad termodinámica mediante cálculos de primeros principios basados en Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y las ecuaciones de energía de formación.

### Objetivos particulares:

- Sintetizar MWCNT codopados con diferentes concentraciones de boro y nitrógeno por el método de aspersión pirolítica. Se usará el clorhidrato de ácido 3-aminofenil bórico como precursor de boro; bencilamina como precursor de carbono y nitrógeno; y ferroceno como agente catalizador.
- Encontrar las condiciones ideales de síntesis que propician una mejor morfología estructural de los BN-MWCNT: temperatura, concentración de catalizador y concentración de precursor de boro.
- Encontrar las condiciones ideales de síntesis que propician un mejor dopaje de boro y nitrógeno en la red de los MWCNT: temperatura, concentración de catalizador y concentración de precursor de boro.
- Caracterizar las propiedades físicas de los BN-MWCNT mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Caracterizar los estados químicos de los BN-MWCNT mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

- Mediante Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y empleando la ecuación de energías de formación, estudiar la estabilidad termodinámica de diversas configuraciones de SWCNT y contrastar los resultados con la sección experimental:
  - Dopados únicamente con boro B-CNT
  - Dopados únicamente con nitrógeno N-CNT
  - Codopados con boro y nitrógeno BN-CNT

# Capítulo 2

## Marco teórico

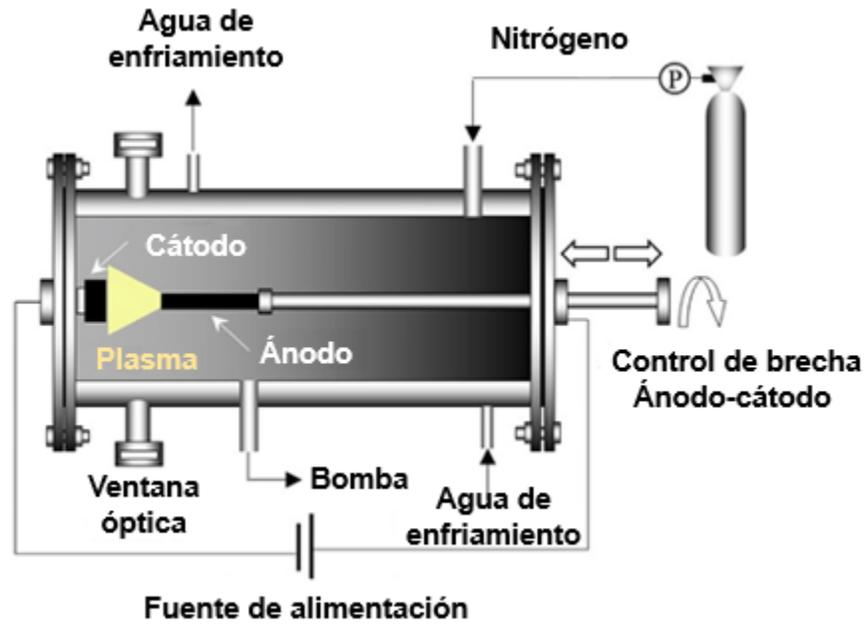
### 2.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Existen varios métodos para sintetizar CNT, cada uno de ellos presenta un grado de pureza y volumen de rendimiento diferente. Las técnicas más convencionales debido a su alto nivel de calidad de producto son: descarga de arco voltaico, ablación láser, depósito químico de vapor y aspersión pirolítica [13].

#### 2.1.1 Síntesis por descarga de arco voltaico

El método de descarga de arco utiliza evaporación por arco eléctrico entre dos electrodos de grafito colocados a una pequeña distancia entre sí, entre 1 y 2 mm en una cavidad llena de gas inerte a baja presión. Dicho arco se genera con una corriente de aproximadamente 100 A. Los electrodos de alta temperatura (4000–6000 K), debido al calentamiento resistivo, facilitan la descomposición del medio circundante (gas o líquido). La ionización media da como resultado la formación de plasma entre los electrodos. La alta temperatura del ánodo sublima el carbono y lo evapora. Los vapores de carbono se desintegran en iones de carbono debido a la energía térmica en el plasma. Los gases de carbono se mueven a lo largo del gradiente de temperatura hacia el cátodo relativamente frío, se condensan en carbono líquido y luego se cristalizan, por lo que se genera un depósito en forma de varilla sobre el cátodo, compuesta de CNT.

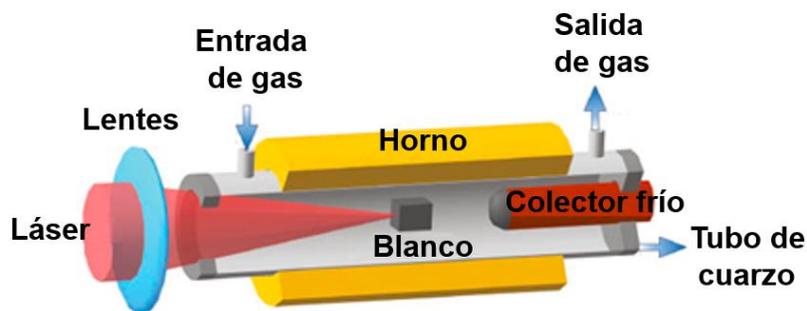
El rendimiento típico obtenido en esta técnica es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto SWCNT como MWCNT de longitudes típicas de 50  $\mu\text{m}$ . Por lo que la cantidad de producto obtenido es mínima [13, 14]. El arreglo experimental del sistema para este método de síntesis de CNT se muestra en la [Figura 5](#).



*Figura 5. Arreglo experimental para la síntesis de CNT por descarga de arco voltaico.*

### 2.1.2 Síntesis por ablación láser

En este método se emplea un pulso láser continuo para vaporizar un blanco de grafito en un horno a alta temperatura. El reactor (un tubo de cuarzo) se llena con un gas inerte, generalmente argón o helio para mantener una alta presión. El gas transporta los vapores de carbón a lo largo del gradiente de temperatura, desde una zona caliente a una zona fría, cuando el vapor grafitico entra en contacto con la superficie fría del colector, éste se condensa en las paredes del reactor. Este método tiene varias ventajas, como la producción de MWCNT de alta calidad y el control del diámetro. Sin embargo, no es económicamente factible, ya que el proceso involucra varillas de grafito de alta pureza, láseres de alta potencia y tiene un bajo rendimiento. La *Figura 6* muestra el sistema empleado para esta técnica de síntesis de CNT [13,15].



*Figura 6. Arreglo experimental para la síntesis de CNT por ablación láser [13]*

### 2.1.3 Síntesis por depósito química de vapor

EL depósito químico de vapor CVD (chemical vapor deposition, por sus siglas en inglés) es la técnica más prominente para la producción de CNT a grandes escalas y con buenos niveles de pureza. Consiste en emplear gases hidrocarbonados como fuente precursora de carbono (acetileno, etileno, etanol, metano, etc.), y se emplea un metal como catalizador, generalmente Fe, Ni, Co o una combinación de estos. Se calienta el sustrato impregnado con partículas metálicas dentro de la cámara con el gas inerte a temperaturas de 700 a 900°C. Posteriormente, el gas hidrocarbonado de alimentación, fluye hacia la cámara para reemplazar al gas inerte hasta que el horno se enfría y alcanza la temperatura ambiente. El proceso de crecimiento de CNT incluye la absorción y descomposición del gas hidrocarbonado sobre la superficie de las partículas metálicas. 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, esto dependerá de la adhesión entre las partículas catalíticas y el sustrato. La [Figura 7](#) muestra el arreglo experimental de la técnica CVD convencional [13, 15].



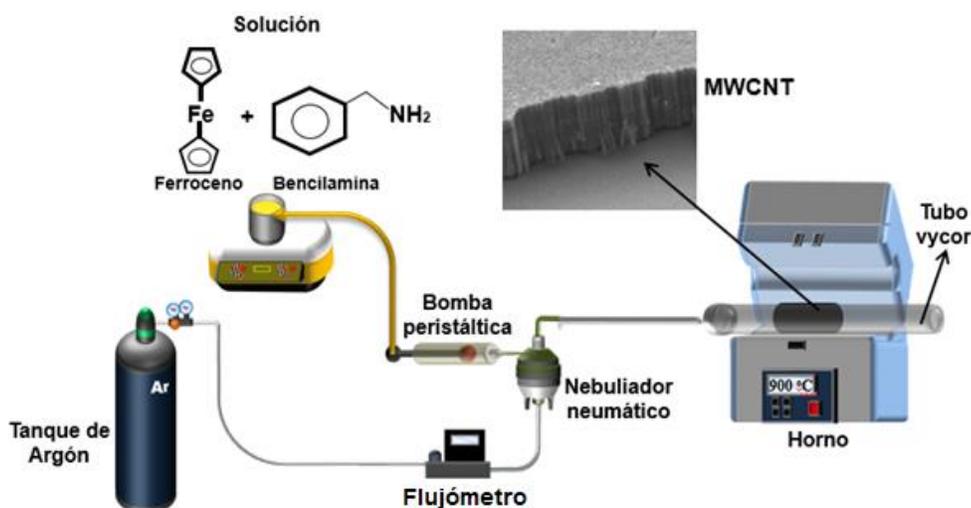
*Figura 7. Arreglo experimental para la síntesis de CNT por depósito químico de vapor [13]*

### 2.1.4 Síntesis por aspersión pirolítica.

La aspersión pirolítica es un método variante de CVD ampliamente utilizado debido a su bajo costo y altos volúmenes de escalabilidad para la producción de CNT. Este método permite producir CNT mediante la inyección de una solución (compuesta por una fuente de carbono y un compuesto organometálico ó metalloceno que actúa como catalizador) en un reactor cuya estructura es un tubo de paredes de cuarzo. Lo anterior se logra mediante un gas de arrastre, generalmente argón por su naturaleza inerte. La solución es nebulizada hacia el

reactor, el cual es calentado dentro de un horno circular a una temperatura estable que varía entre los 700°C y 900°C. Los catalizadores más comunes están soportados sobre níquel, cobalto y hierro [16]. Para administrar la solución en el sistema se puede emplear una jeringa con embolo (forma manual) o una bomba peristáltica (forma automática).

Los factores que afectan el crecimiento de los CNT incluyen la concentración del precursor, la velocidad y la duración de la inyección, la velocidad de flujo del gas de arrastre, la superficie del sustrato, la temperatura de crecimiento y la composición de los gases dentro del reactor. La [Figura 8](#) muestra a detalle el sistema empleado para la síntesis de CNT por el método de aspersión pirolítica.



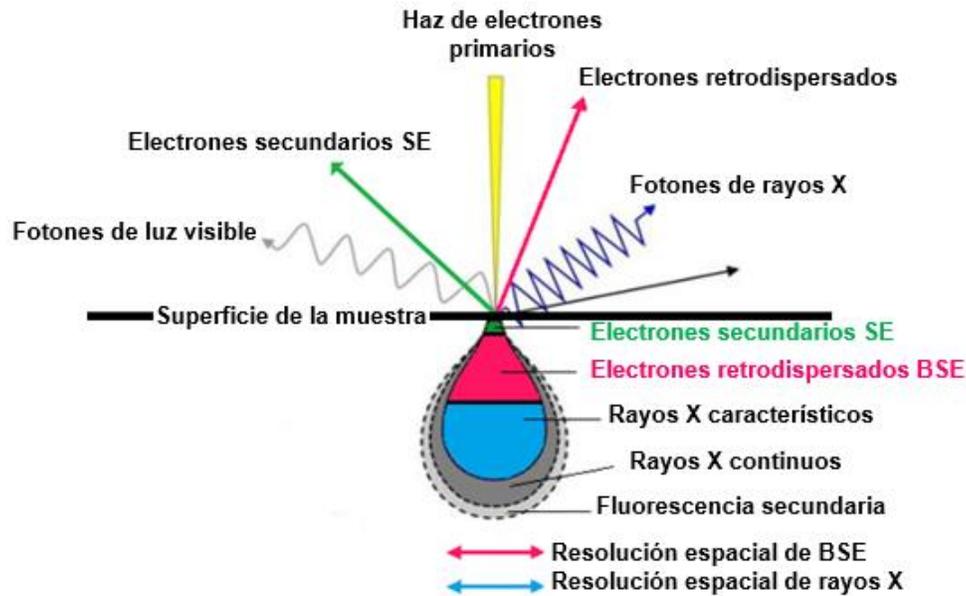
*Figura 8. Arreglo experimental para la síntesis de CNT mediante la técnica de aspersión pirolítica.*

## 2.2 Caracterización de los CNT

### 2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning electron microscopy) es una técnica de caracterización que analiza un espécimen sólido barriendo un haz de electrones acelerado y enfocado sobre su superficie. Lo anterior es seguido por una recopilación y registro de señales producidas por la interacción de los electrones con los átomos de la muestra. Las señales incluyen: electrones secundarios (SE, Secondary electrons), electrones retrodispersados (BSE, Backscattered electrons) y fotones de rayos X característicos. Todas las anteriores contienen información morfológica, topológica y de composición que son

procesadas para la formación de una imagen del perfil de la muestra [17]. La [Figura 9](#) ilustra las señales producidas por el microscopio electrónico de barrido SEM.



*Figura 9. Interacciones entre el haz de electrones y la muestra en un microscopio electrónico de barrido*

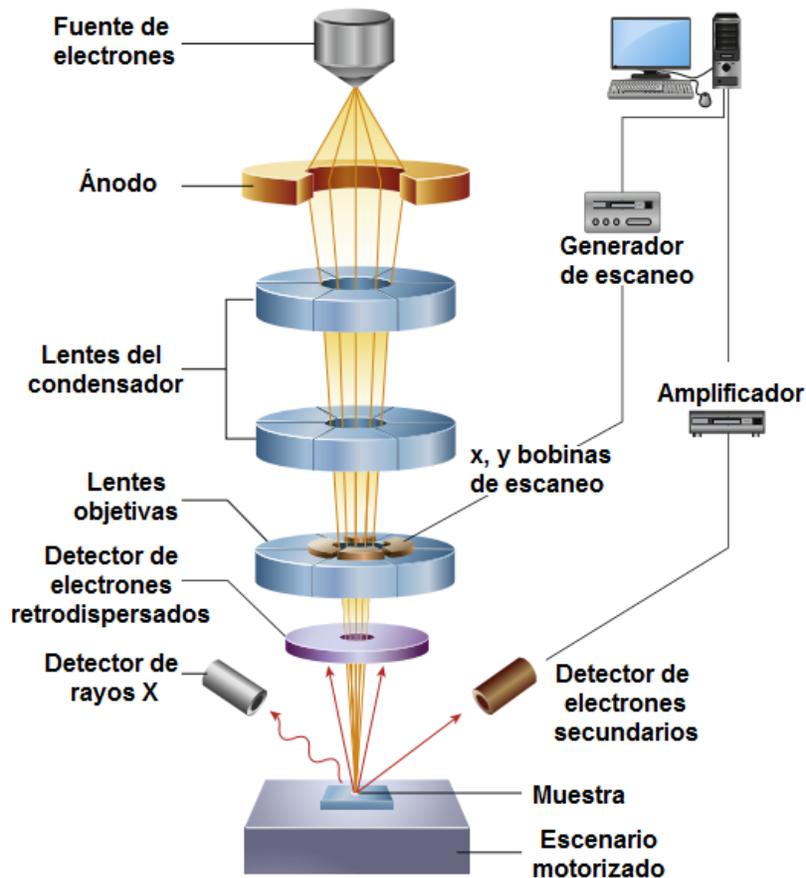
Los electrones retrodispersados o primarios, son electrones de alta energía. Cuando los electrones incidentes chocan de frente con los átomos del espécimen, se dispersan elásticamente “hacia atrás” a aproximadamente  $180^\circ$ , por lo que retienen toda o la mayor parte de la energía que transportan los electrones entrantes. El rendimiento de electrones retrodispersados es proporcional al número atómico del elemento y a su estructura cristalina. Por lo tanto, las imágenes que utilizan electrones retrodispersados revelan la distribución elemental en la superficie, es decir, de su composición [17, 18].

Los electrones secundarios resultan de la ionización de los átomos del espécimen, misma que es causada por los electrones incidentes. Su energía cinética es muy baja (usualmente menor a 50 eV) y su dispersión es del tipo inelástica. Debido a esto, los electrones secundarios se originan dentro de unos pocos nanómetros debajo de la superficie de la muestra y su principal uso involucra la formación de imágenes topográficas [19].

La emisión de fotones de rayos X es generada por un excedente de energía en el átomo, esto debido a la transición electrónica entre los orbitales de atómicos, es decir, cuando un electrón de capa superior del mismo átomo “cae” para llenar una vacancia en una capa interior de la

órbita de electrones originada por la ausencia de electrón secundario de ionización. Estos fotones de rayos X tienen niveles de energía característicos específicos de los elementos de la muestra, por lo que son empleados para el análisis de la composición [19, 20].

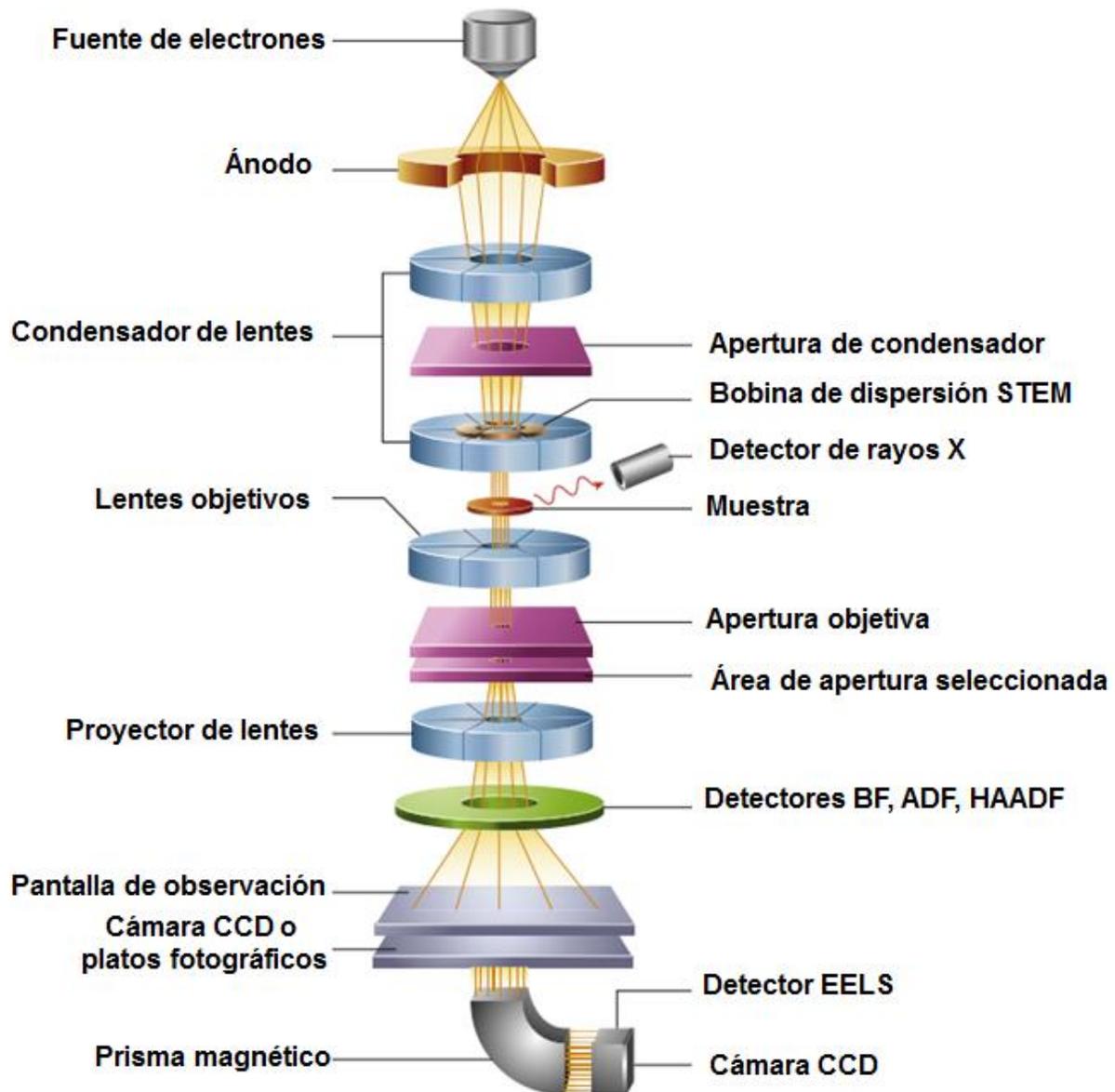
La señal obtenida de los fotones de luz, o catodoluminiscencia (CL), es radiación electromagnética generada por transiciones electrónicas entre los estados de energía del sólido cristalino, utilizada para formar las imágenes y espectros de CL y obtener propiedades luminiscentes de un material. Es muy parecida a la señal de rayos X, pues ambas se basan en la detección de radiación electromagnética proveniente del material excitado. No obstante, la interpretación cuantitativa de CL es más difícil ya que no hay una regla que unifique esta emisión como la de los rayos X. Así bien, los fotones que son emitidos como resultado de las transiciones electrónicas entre la banda de conducción y la de valencia, y los niveles que existen en la banda prohibida del material, dan lugar a la señal obtenida gracias a las transiciones que involucren impurezas y defectos, pero también gracias a factores como la temperatura y el campo eléctrico [20]. La [Figura 10](#) muestra los elementos básicos del SEM.



*Figura 10. Elementos básicos del microscopio electrónico de barrido SEM [20]*

## 2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission electron microscopy), es una técnica de caracterización para el análisis de la microestructura interna de la muestra, la evaluación de nanoestructuras como partículas, fibras y películas delgada, y obtención de imágenes de átomos. La [Figura 11](#) muestra los componentes básicos de un microscopio TEM, que comprende el cañón de electrones, lentes electrostáticas para enfocar los electrones antes y después de la muestra, y un sistema de detección de electrones transmitidos [20].



*Figura 11. Elementos básicos del microscopio electrónico de transmisión TEM [20]*

*Los electrones:* el cañón de electrones en un TEM generalmente acelera los electrones a través de un voltaje de 80 a 300 kV para proporcionarles la energía suficiente para atravesar 1  $\mu\text{m}$  de material. Los electrones de 200 a 300 keV se utilizan normalmente para proporcionar imágenes de rutina. Por su parte, los electrones con energía inferior a 100 keV se emplean para el análisis de elementos muy ligeros como el carbono, lo cual impide dañar la muestra de material.

*Control del haz de electrones:* los microscopios TEM tienen muchas más lentes electromagnéticas que el SEM, dispuestas secuencialmente a lo largo de la dirección del haz de electrones como una columna de electrones. Las lentes del condensador que se encuentran antes de la muestra enfocan los electrones en un haz de diámetro y convergencia controlados. La lente del objetivo enfoca los electrones transmitidos para formar el patrón de difracción y la primera imagen. Posteriormente, los lentes del proyector magnifican el patrón de imagen y difracción en el sistema de detección.

*Detección de electrones:* los electrones transmitidos pasan a través del espécimen y son enfocados por las lentes posteriores a este para formar una imagen. La imagen se puede monitorear en vivo en una pantalla de fósforo o en una cámara de gran angular. Las imágenes se graban mediante un dispositivo de grabación paralelo, con una matriz de píxeles. Todos los TEM modernos están equipados con sistemas digitales de detección de electrones, siendo los más comunes los dispositivos acoplados cargados (CCD), que convierten los electrones entrantes en un pulso electrónico por píxel [20, 21].

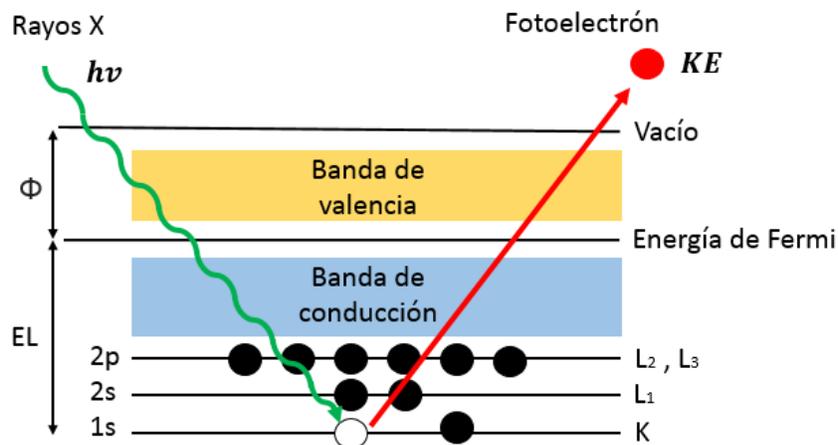
### **2.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X**

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica de análisis de superficies que permite determinar cuantitativamente la composición elemental de un material así como la estructura química y estructura electrónica de los elementos que lo constituyen. Este tipo de análisis superficial implica irradiar un sólido con rayos X monoenergéticos capaces de excitar los niveles más internos de los átomos, provocando así la emisión de electrones por efecto fotoeléctrico (fotoelectrones), estos indican la energía de cada nivel y la naturaleza de cada átomo emisor. Este procedimiento requiere una atmósfera de ultra-alto vacío (normalmente debajo de  $10^{-7}$  Pa). Los rayos X más comúnmente empleados son Mg  $K\alpha$  (1253.6 eV) y Al  $K\alpha$  (1486.6 eV), los cuales tienen un límite de

penetración de 1 a 10 micrómetros dentro de un sólido. Los electrones emitidos tienen una energía cinética  $KE$  medible, la cual está dada por la ecuación (1):

$$KE = h\nu - EL - \Phi \quad (1)$$

Donde  $h\nu$  es la energía del haz (rayos X),  $EL$  es la energía de ligadura (energía de enlace) del orbital atómico del cual se originó el electrón y esta medida respecto al nivel de Fermi, y  $\Phi$  es la función de trabajo del espécimen, es decir, la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de ese sólido, véase la [Figura 12](#). La energía de ligadura es la diferencia entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón ha abandonado el átomo. La energía de ligadura es una magnitud característica de cada elemento. Por ello, la técnica de XPS se puede emplear para calcular la concentración de los elementos presentes en la superficie de un material [22].

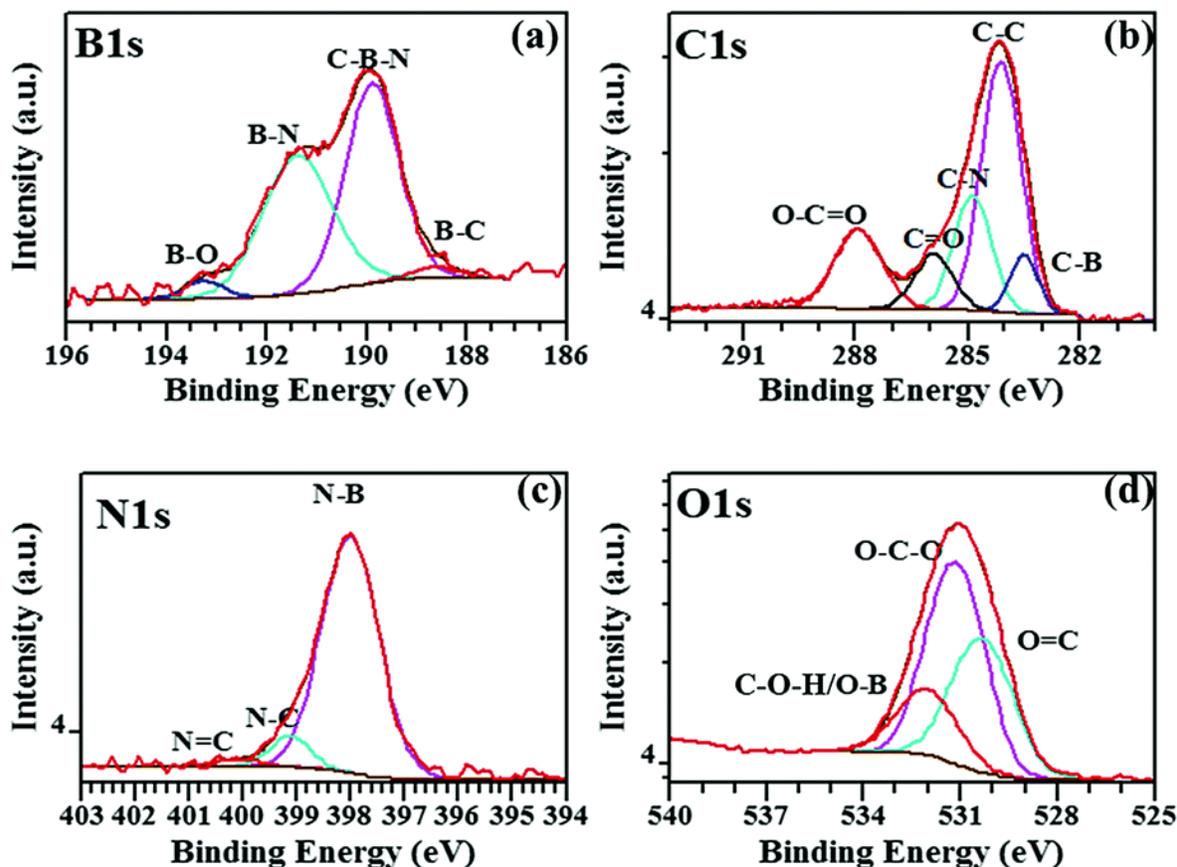


*Figura 12. Principio físico de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).*

El espectro obtenido es un gráfico del número de electrones detectados por intervalo de energía contra su energía de enlace. Cada elemento posee un espectro único asociado a un conjunto de energías de ligadura (Binding energy en inglés). Las variaciones de energía de ligadura se generan por diferencias en el potencial químico y la polarización de los compuestos. De acuerdo a la posición y separación entre los picos del espectro se pueden determinar los estados químicos (tipos de enlace) que poseen los elementos analizados.

La [Figura 13](#) muestra los estados químicos de las curvas espectrales del boro, nitrógeno, carbono y oxígeno en una muestra de BCNO (específicamente de los niveles energéticos

correspondientes al orbital atómico 1s). Cada curva espectral (también conocida como ventana elemental) fue deconvolucionada en varios picos, la posición de cada uno (energía de enlace) determina el tipo de enlace presente en el compuesto. Para el caso específico del boro (Figura 13a) se observa que existen cuatro curvas gaussianas bajo la curva espectral, las cuales determinan la presencia de los siguientes tipos de enlace: B-O, B-N, C-B-N y B-C [22, 10].



**Figura 13.** Espectros de XPS de alta resolución de una muestra de BCNO a) Ventana de Boro (B 1s) b) Ventana de Carbono (C 1s) c) Ventana de Nitrógeno (N 1s) d) Ventana de Oxígeno (O 1s) [22].

El proceso de deconvolución significa separar todas las señales (estados de oxidación) que contribuyen a la formación del pico característico del elemento en análisis. En el caso de una mezcla de elementos, el espectro equivale a la suma de todos los picos de los constituyentes individuales. La información cuantitativa (concentración) se obtiene generalmente de la altura y área de los picos del espectro, cantidades que se dividen por un número conocido como factor de sensibilidad que es diferente para cada elemento. [22, 10].

## 2.3 Métodos computacionales

### 2.3.1 Mecánica cuántica

La mecánica cuántica es una rama de la física que se encarga de la descripción fenomenológica y comportamiento de la materia a escalas pequeñas. Dentro de su campo de estudio se encuentra la explicación de las propiedades de sistemas físicos como las moléculas, átomos, materiales de fase condensada, la luz, entre otros. El surgimiento de la mecánica cuántica se origina después del fracaso de la mecánica clásica, es decir, de la mecánica basada en las leyes de Newton y el electromagnetismo clásico para describir adecuadamente los sistemas ya mencionados. A pesar de lo anterior, la física clásica funciona perfectamente en el mundo macroscópico. Sin embargo, se puede considerar a la mecánica cuántica como una teoría más general, la cual no solo es exacta en el régimen microscópico sino también en el límite clásico [23, 24].

Una cuestión que toma relevancia al describir un sistema físico es ¿hasta qué límite funciona perfectamente la mecánica clásica? y ¿Cuándo es fundamental emplear la mecánica cuántica? Lo anterior se puede conocer al comparar la magnitud física del sistema en estudio con la constante de Planck  $h$ , cuya magnitud es  $6,62607 \cdot 10^{-34}$  Js, si el valor de la acción física está en este orden, es imprescindible utilizar la mecánica cuántica [24].

La mecánica cuántica es probabilística y estadística, además solo permite cálculos de características observables de partículas elementales, los cuales se expresan como funciones de onda. Por otro lado, la mecánica clásica es determinista, esto significa que supone que el comportamiento de los cuerpos se puede describir por completo al conocer su posición, momento y las fuerzas que actúan sobre ellos. Lo anterior solo es posible a escalas macroscópicas y falla en el régimen nanométrico, donde no es posible conocer la posición y momento de una partícula con la misma exactitud de forma simultánea. Lo anterior es conocido como el principio de incertidumbre de Heisenberg y se describe matemáticamente de acuerdo a la siguiente ecuación [23,24]:

$$\Delta x \Delta P_x \geq \frac{h}{2} \quad (2)$$

En la expresión anterior  $\hbar$  es la constante de Plank reducida ( $h/2\pi$ ). Aquí se puede notar que si la componente x del momento de una partícula se mide con una incertidumbre  $\Delta P_x$ , entonces su posición x no podrá ser medida con mayor incertidumbre que  $\Delta x = \hbar/(2\Delta P_x)$ . Es decir, no es posible localizar una partícula microscópica sin darle un momento bastante grande. No es posible medir la posición sin perturbarla, no hay forma de llevar a cabo esta medición pasivamente ya que está destinada a cambiar el momento [24].

### La ecuación de Schrödinger

Las partículas elementales, al igual que la luz tienen dualidad onda corpúsculo, por lo que su comportamiento puede ser descrito mediante la ecuación de Schrödinger, que es en realidad una ecuación de onda. Dicho modelo matemático es la herramienta fundamental de la mecánica cuántica en el mismo sentido que la segunda ley del movimiento en la mecánica Newtoniana [25]. La ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo, aquella que se emplea en cálculos de primeros principios, se muestra a continuación:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (3)$$

El lado izquierdo de la expresión, el cual se encuentra entre corchetes, representa el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  aplicado a una función de onda  $\Psi$ . Dicho operador representa el observable de la energía total del sistema, es decir, la suma de la energía cinética y potencial, los cuales corresponden al primer y segundo término respectivamente. De la misma expresión,  $m$  es la masa de la partícula,  $V$  es el potencial bajo el cual se encuentra sometido,  $\nabla^2$  es un operador laplaciano y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida [24, 25].

### Problema de varios cuerpos

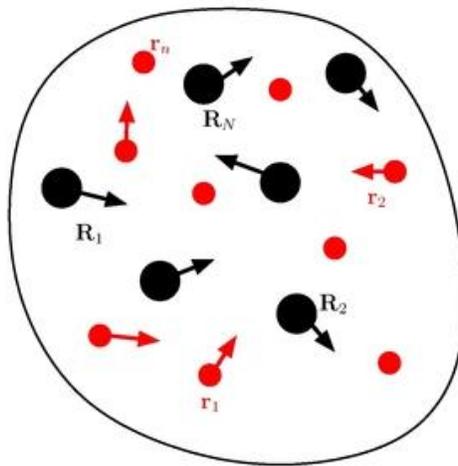
Al estudiar sistemas de varios átomos o moléculas, como es el caso de nanoestructuras como los CNT, es necesario adaptar el Hamiltoniano  $\hat{H}$  del sistema en estudio con el objetivo de considerar las interacciones de todos los cuerpos, en este caso de los  $M$  núcleos y  $N$  electrones presentes. La ecuación de Schrödinger para una estructura de varios átomos quedaría descrita por la expresión 4:

$$\hat{H}\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E_i\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (4)$$

Donde  $\Psi_i$  es la función de onda que contiene toda la información del sistema cuántico y depende de las posiciones individuales  $R_j$  y  $r_j$  de los núcleos y los electrones respectivamente.  $E_i$  es el valor numérico de la energía del  $i$ -ésimo estado descrito por  $\Psi_i$ .

Finalmente, el Hamiltoniano del sistema estaría descrito por la energía cinética  $T_n$  de los  $M$  núcleos, la energía cinética  $T_e$  de los  $N$  electrones; y la energía potencial originada de las interacciones repulsivas núcleo-núcleo  $V_{n-n}$ , electrón-electrón  $V_{e-e}$  y núcleo-electrón  $V_{n-e}$ . Lo anterior en ausencia de campos eléctricos y magnéticos externos [26,27].

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (5)$$



*Figura 14. Esquema de los elementos de una molécula: núcleos (negros) y electrones (rojos) [26].*

### La aproximación de Born-Oppenheimer

Si se toma en consideración la gran diferencia de masas entre los electrones y los núcleos de un sistema de átomos, la ecuación de Schrödinger del sistema se puede reducir más de lo que se ha planteado anteriormente. En el caso más sencillo, un núcleo de hidrógeno H pesa 1800 veces más que un electrón. Esto implica que los electrones se mueven a una velocidad mucho mayor que los núcleos. En un sentido práctico, se puede considerar que los electrones se mueven en el campo de los núcleos fijos en el espacio. Ya que los núcleos no se mueven, claramente su energía cinética es cero y la energía potencial debida a la interacción repulsiva núcleo-núcleo se convierte en una constante  $E_{núcleo}$ . A esto se le conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. Al aplicarla, el Hamiltoniano de la ecuación (5) se reduce a la expresión (6) conocido como Hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H}_{elec} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (6)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger con el  $\hat{H}_{elec}$  es la función de onda electrónica  $\Psi_{elec}$  y la energía electrónica  $E_{elec}$ . Finalmente, la energía total del sistema se expresa como la suma de la energía electrónica más el término constante dado por el potencial de repulsión nuclear [27], tal como se muestra en la ecuación (7):

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{núcleo} \quad (7)$$

### Principio variacional

Solo para algunos sistemas sencillos, la ecuación de Schrödinger tiene solución exacta, como pozos de potencial, oscilador armónico y el átomo de hidrogeno. Aun así, es posible encontrar soluciones aproximadas de una gran cantidad de sistemas. Por lo general, uno busca las eigenfunciones  $\Psi_i$  correspondientes a los eigenvalores  $E_i$  de  $\hat{H}$ . Posteriormente, es posible determinar las propiedades de interés aplicando los operadores convenientes a la función de onda. Desafortunadamente, este método resulta inocuo y poco práctico para resolver problemas de sistemas atómicos y moleculares. Los cuales no pueden resolverse analíticamente e incluso son un reto de forma numérica.

No obstante, esta situación no es algo imposible de arreglar. Existe un método sistemático para aproximar la función de onda del estado base del sistema  $\Psi_0$ , esto es, el estado donde el sistema presenta la menor energía  $E_0$ . Este es el principio variacional.

Se establece una función de prueba  $\Psi_{prueba}$  que permita encontrar el valor esperado del operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ . Como consecuencia, este valor de expectación permitirá conocer también la energía de prueba del sistema  $E_{prueba}$ .

El principio variacional expone que cualquier función  $\Psi_{prueba}$  empleada, siempre dará un valor de expectación para  $\hat{H}$  que será un límite superior para la energía base del sistema  $E_0$ , es decir,  $E_{prueba} \geq E_0$ . Las energías anteriores solo pueden ser idénticas cuando  $\Psi_{prueba}$  es igual a  $\Psi_0$ .

La función de onda prueba propuesta debe cumplir con varios principios físicos fundamentales de un sistema cuántico. El principio de exclusión de Pauli es uno de ellos, el

cual establece que dos partículas con el mismo espín no pueden ocupar el mismo nivel de energía. Además, la función debe ser continua en el espacio y su cuadrado debe ser integrable. Lo anterior implica que para un sistema de N partículas, la probabilidad de encontrar las N debe ser exactamente 1, es decir, la función de onda debe ser normalizable como muestra la ecuación (8):

$$\int \cdots \int |\Psi_{prueba}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N = 1 \quad (8)$$

A pesar de lo anterior, la labor de buscar funciones de onda que cumplan las condiciones planteadas resulta complicado. Por lo que, la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se encargara de establecer una alternativa más práctica para tratar sistemas de varios núcleos y electrones. Esta emplea la densidad electrónica como variable física fundamental y observable en lugar de una función de onda  $\Psi$ . La densidad de electrones tiene la ventaja de que es únicamente dependiente de variables espaciales [27, 28].

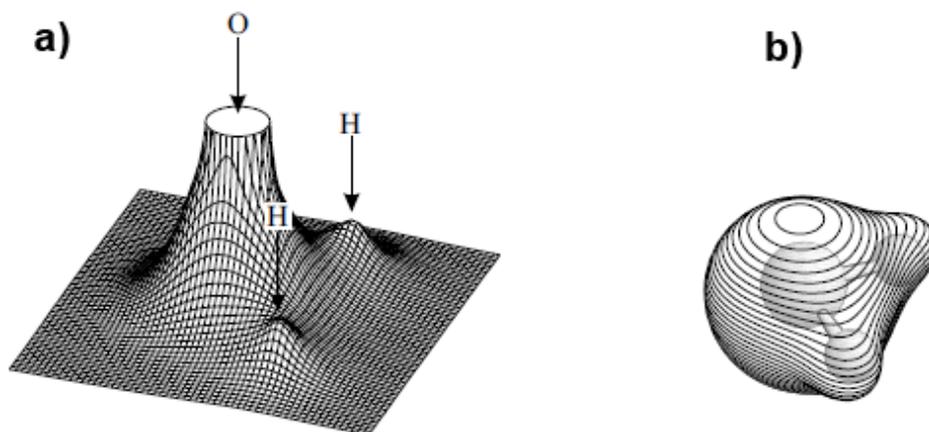
### 2.3.2 Teoría del Funcional de la Densidad

#### La densidad electrónica

La densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  se define como la probabilidad de encontrar alguno de los N electrones del sistema en un volumen determinado mientras los demás N-1 electrones mantienen posiciones y espines arbitrarios. Y se describe matemáticamente por la expresión de la ecuación (9), definida como una integral múltiple sobre las coordenadas del espín de todos los electrones, y de todas las variables espaciales excepto una, de acuerdo a:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N \quad (9)$$

Estrictamente hablando,  $\rho(\vec{r})$  es una densidad de probabilidad, por lo que esta función no puede ser negativa y describe solamente las tres variables espaciales. En términos físicos, si una variable espacial tiende a infinito y si se integra respecto a la totalidad de electrones en el espacio, la densidad electrónica será cero [27].



*Figura 15. Representación de la densidad electrónica de una molécula de agua a) mapa en relieve que muestra los valores de  $\rho(r)$  proyectado en el plano b) forma molecular de tres dimensiones representada por una envoltura de densidad electrónica constante [27]*

### Teoremas de Hohnenberg-Kohn

La Teoría Funcional de la Densidad como se conoce hoy en día se fundamenta en dos pilares demostrados en 1964, los cuales corresponden a los teoremas de Hohnenberg-Kohn: la prueba de la existencia y el principio variacional.

#### a) Primer teorema: Prueba de la existencia

Este teorema establece que la densidad electrónica determina de manera única el operador Hamiltoniano y, por lo tanto, todas las propiedades de un sistema. De manera más explícita y citando textualmente los escritos de Hohnenberg y Kohn: “*El potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  es un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ ; dado que al mismo tiempo  $V_{ext}(\vec{r})$  fija el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , veremos que el estado base de un sistema de muchas partículas es un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$* ”. Con esto, se expone que no pueden existir dos potenciales distintos  $V_{ext}(\vec{r})$  y  $V'_{ext}(\vec{r})$  con el mismo funcional de densidad  $\rho(\vec{r})$ , ya que cumplen una relación uno a uno. De manera resumida diremos que al conocer la densidad del estado base  $\rho_0$ , es posible conocer  $\hat{H}_0$ , por lo tanto se conoce la función de onda  $\Psi_0$  y la energía mínima del sistema  $E_0$ . La ecuación (10) clarifica esta idea:

$$\rho_0 \rightarrow (N, Z_A, R_A) \rightarrow \hat{H}_0 \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \quad (10)$$

Hohnenberg y Kohn demostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación de la ecuación (10):

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]$$

Donde  $F_{HK}[\rho_0]$  es un funcional universal que contiene la energía cinética del sistema [27].

b) Segundo teorema: El principio variacional.

Como se ha descrito anteriormente, la densidad del estado base es suficiente para obtener las propiedades de interés de un sistema. Sin embargo, una cuestión importante es ¿cómo saber que cierta densidad es realmente el estado base qué buscamos? Una forma elegante de resolver este problema es a través del segundo teorema de Hohenberg y Kohn. El cual establece que el funcional universal  $F_{HK}[\rho_0]$ , es decir, el que entrega la energía base del sistema, entrega la energía más baja si y solo si la densidad de entrada es la densidad del estado fundamental real,  $\rho_0$  [27]. Esto es el principio variacional previamente descrito en este capítulo.

### La aproximación de Kohn-Sham

Para la resolver sistemas de muchos cuerpos, Kohn y Sham crearon una teoría basada en la densidad electrónica como variable fundamental, planteando las ecuaciones elementales para su solución.

En un sistema artificial (irreal) de N electrones no interactuantes, los cuales se comportan como fermiones (partículas con espines fraccionarios) sin carga y que no tienen interacción de repulsión coulombica, es posible determinar la función de onda de su estado base mediante el determinante de Slater  $\Theta_S$ , el cual se expresa en la expresión de la ecuación (11):

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \cdots & \varphi_N \\ \varphi_1 & \varphi_2 & \cdots & \varphi_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1 & \varphi_2 & \cdots & \varphi_N \end{vmatrix} \quad (11)$$

Donde  $\varphi_i$  son los orbitales de espín, los cuales están dados por:

$$f^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (12)$$

$\varepsilon_i$  es un multiplicador de Lagrange, los cuales permiten optimizar la función, en este caso minimizarla. Además  $f^{KS}$  corresponde al operador de Kohn-Sham, el cual está definido como:

$$f^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (13)$$

Es importante mencionar que la conexión entre este sistema artificial (irreal) con el que realmente se busca (real) se fundamenta en elegir un potencial efectivo  $V_S$  en el cual, la densidad resultante de la suma del módulo elevado al cuadrado de los orbitales que tengan como resultado la densidad del estado base de nuestro sistema de electrones interactuantes [27,28], lo anterior es descrito por la ecuación (14):

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i^N(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (14)$$

### Las ecuaciones de Kohn-Sham

La principal aportación de Kohn-Sham al DFT fue una forma novedosa y practica de calcular la energía cinética del sistema. Cuando no es posible determinar este parámetro con precisión a través de una función explicita, se debe usar una expresión para lidiar con la computación de la energía cinética verdadera, es decir, aproximarla. Para obtener la energía cinética exacta del sistema de referencia que no interactúa con la misma densidad que el sistema real se emplea la expresión de la ecuación (15):

$$T_S = \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (15)$$

Donde  $\varphi_i$  representa los orbitales de espín del sistema. Como la energía cinética de un sistema no-interactuante no es la misma que la de un sistema interactuante, incluso si

comparten la misma densidad, Kohn y Sham se dieron la tarea de reorganizar el funcional  $F[\rho]$  como se describe a continuación:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (16)$$

Donde  $T_S$  es el funcional para obtener la energía cinética de no-interacción,  $J$  es la repulsión electrostática entre los electrones (repulsión de coulomb) y  $E_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación (un funcional que contiene todo lo desconocido del sistema). Si se conoce  $E_{XC}$  de manera exacta, se puede conocer la energía del sistema de manera exacta, sin embargo esta solo se puede aproximar como se verá más adelante [27].

### **Aproximación de densidad local (LDA)**

La aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) representa la forma más sencilla de aproximar la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$ , esto se logra mediante la expresión de la ecuación (17):

$$E_{XC}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (17)$$

Donde  $\varepsilon_{XC}(\vec{r})$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo (un sistema formado por electrones uniformemente distribuidos, que se mueven en un ambiente de carga positiva de tal forma que el sistema es eléctricamente neutro), cuya densidad electrónica es precisamente  $\rho_0(\vec{r})$  en cada punto  $\vec{r}$ . [29]. Esta aproximación consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad.

### **Aproximación de gradiente generalizado (GGA)**

La aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) es una extensión de la aproximación por densidad local LDA, la cual permitió resolver problemas más allá de física del estado sólido e incursionar en la química computacional. Esta nueva teoría sugería

usar no solo la información acerca de la densidad  $\rho(\vec{r})$  en un punto particular  $\vec{r}$ , sino complementarla con información del gradiente de densidad de carga  $\nabla\rho(\vec{r})$  del sistema, con el objetivo de dar cuenta de la no homogeneidad de la verdadera densidad de electrones. En la aproximación de gradiente generalizado, interpretamos la aproximación de la densidad local como el primer término de una expansión de Taylor de la densidad uniforme, con ello se espera obtener mejores aproximaciones del funcional de intercambio y correlación al expandir la serie con el siguiente término más bajo [27,28]. Entonces obtendremos la expresión (18)

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha\rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{3/2}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{3/2}} d\vec{r} + \dots \quad (18)$$

### Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado

Aun cuando un cálculo exacto de DFT garantiza devolver el estado base y energía correcta del sistema, no necesariamente proveerá alguna información respecto al espín de los electrones. Por ello, generalmente DFT usa además de densidad electrónica, densidades de espín. Lo anterior implica que la variable de densidad de electrones se desdobra en dos, espín arriba  $\rho \uparrow (r)$  y espín abajo  $\rho \downarrow (r)$ . La diferencia entre estas dos densidades da como resultado la densidad de espín neta  $\sigma(r)$ , la cual se observa en la ecuación (19):

$$\sigma(r) = \rho \uparrow (r) - \rho \downarrow (r) \quad (19)$$

A pesar de que teóricamente el comportamiento de un modelo ideal no dependa de la densidad de espín (siempre y cuando el potencial en el cual se mueven los electrones no sea dependiente de espín), la flexibilidad de emplear dos variables en lugar de una permitirá realizar mejores aproximaciones del sistema. Particularmente, en casos de sistemas con electrones con espines desapareados se obtendrán resultados más precisos [27]. Al igual que la densidad electrónica, las ecuaciones de Kohn-Sham también se desdoblan en dos conjuntos de ecuaciones  $\sigma(r) = \alpha, \beta$

## Ondas planas y espacio recíproco

El espacio recíproco  $G$  es de fundamental importancia para la física del estado sólido, es un espacio conceptual definido por el conjunto de momentos de un sistema. Para la teoría de DFT resulta práctico tratar los problemas dentro de este espacio físico ya que emplea un vector de onda  $\vec{k}$  en lugar de un vector de posición espacial  $\vec{r}$  (empleados en el espacio directo o real). En este espacio se forman ondas planas, las cuales son representadas mediante funciones de la forma  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , las cuales convergen de forma suave con la función de onda del estado base.

En DFT se emplean las ondas planas periódicas como conjunto base para representar los orbitales de Kohn-Sham de una partícula, lo cual resulta natural, ya que algunos cristales también están representados por condiciones de frontera periódicas donde el sistema está encerrado en una celda unitaria (unidad fundamental de un cristal) definida por vectores de primitivos de red  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$ . Los orbitales de Kohn-Sham se representan como:

$$\Psi_n(\Psi) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \Psi_n(G) e^{iG\vec{r}} \quad (20)$$

Donde  $\Omega$  es el volumen de la celda primitiva  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ ,  $G$  son los vectores de la red cristalina del espacio recíproco y  $\Psi_n(G)$  son los coeficientes de expansión. La forma más apropiada de encontrar la red cristalina del espacio de recíproco  $G$  es mediante la restricción de la ecuación (21).

$$e^{iG\cdot(\vec{R}+\vec{r})} = e^{iG\cdot\vec{r}} \quad (21)$$

Donde  $R$  es la red cristalina del espacio directo dada por la combinación lineal  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  ( $n_1, n_2$  y  $n_3$  son enteros). [30, 31]

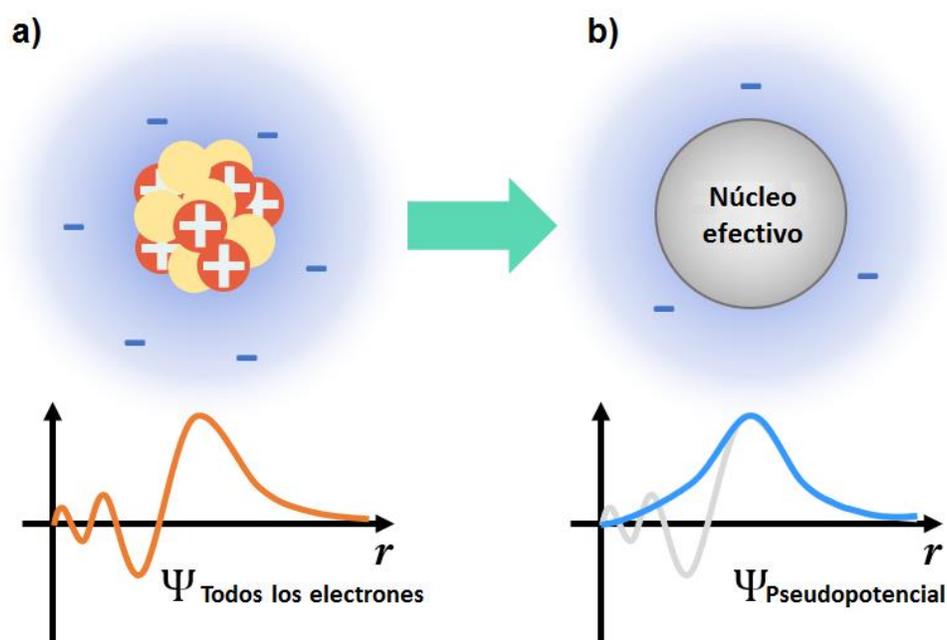
Los vectores  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  y  $\vec{b}_3$  del espacio recíproco se calcular mediante las expresiones:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega} \quad (22)$$

## Los pseudopotenciales

Desde que se desarrolló el método de ondas planas siempre existió un objetivo claro: el minimizar el número de estas en los cálculos para ahorrar costos de cómputo.

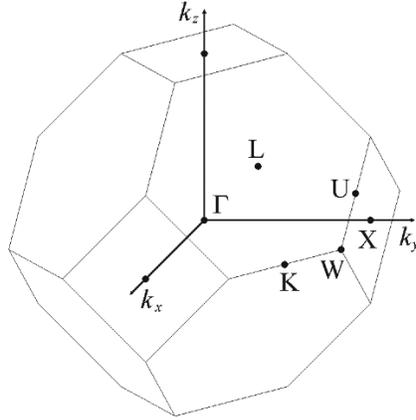
Los pseudopotenciales eliminan las funciones de onda de los electrones más cercanos al núcleo y que por ende, se encuentran fuertemente amarrados a este (son prácticamente inertes), por lo que no contribuyen a la formación de enlaces (véase [Figura 16](#)). Los pseudopotenciales proveen una descripción del comportamiento de los átomos basados únicamente en los electrones de valencia, los cuales experimentan un potencial efectivo que involucra la atracción nuclear y la repulsión de los electrones internos. Conceptualmente, un pseudopotencial reemplaza la densidad electrónica de un conjunto elegido de electrones centrales con una densidad suavizada elegida para que coincida con varias propiedades físicas importantes del núcleo iónico verdadero [32].



*Figura 16. Aproximación del potencial de un sistema mediante a) Función de onda de todos los electrones b) Función de onda simplificada, basada únicamente en electrones de valencia [32].*

## El ciclo autoconsistente

Los cálculos basados en DFT resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham sobre un grillado de puntos de muestreo en una zona irreductible del espacio recíproco conocida como zona de Brillouin, la cual está definida por un conjunto de puntos de interés o puntos  $k$  (también conocidos como puntos de alta simetría) (véase [Figura 17](#)) [33]. Los orbitales generados de estos cálculos se emplean para construir una densidad de carga  $\rho(\vec{r})$ .



**Figura 17.** Esquema de la primera zona de Brillouin de una red FCC (con átomo centrado en las caras). Sus puntos de alta simetría son:  $\Gamma$  (centro de la zona de Brillouin),  $L$  (centro de la cara hexagonal),  $K$  (mitad del eje que une dos caras),  $W$  (vértice),  $X$  (centro de cara cuadrada) y  $U$  (mitad del eje que une una cara cuadrada y una cara hexagonal). [33]

Este proceso consiste en fijar una densidad de carga y encontrar los valores propios para cada punto irreductible de la zona de Brillouin. Lo anterior implica resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de forma autoconsistente, ya que los estados electrónicos ocupados producen una nueva densidad de carga, la cual genera el potencial electrónico que a su vez fue empleado para construir las ecuaciones.

Debido a lo anterior, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de valores propios que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz hamiltoniana cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base que se utilizan para expandir las funciones de onda electrónicas. El diagrama de la [Figura 18](#) describe el proceso para la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. El primer paso es construir el potencial de la molécula  $V_{mol}$ , para lo cual se definen los tipos de átomos  $Z$  y sus respectivas posiciones espaciales. Posteriormente se elige una energía de corte  $E_{corte}$  para la expansión

del conjunto de ondas base y con estos se calcula la densidad electrónica inicial con la que se establecen el potencial de intercambio-correlación  $V_{XC}$  y potencial de Hartree  $V_H$ . Lo anterior permite resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una nueva densidad de carga. Finalmente se comparan las densidades de carga de inicial (de entrada) y final (de salida). Si las densidades de carga de entrada y de salida no son similares, es decir, su diferencia no es mínima respecto a un criterio de convergencia, se volverá a repetir el ciclo nuevamente usando la nueva densidad de carga para resolver otra vez las ecuaciones de Kohn-Sham. El proceso concluye cuando la densidad de carga en uno de los ciclos no presenta una variación significativa respecto a la alcanzada en el ciclo previo. Cuando esto ocurre significa que se ha encontrado la nube electrónica del sistema. Con la última densidad de carga se calcula la energía base del sistema [34].

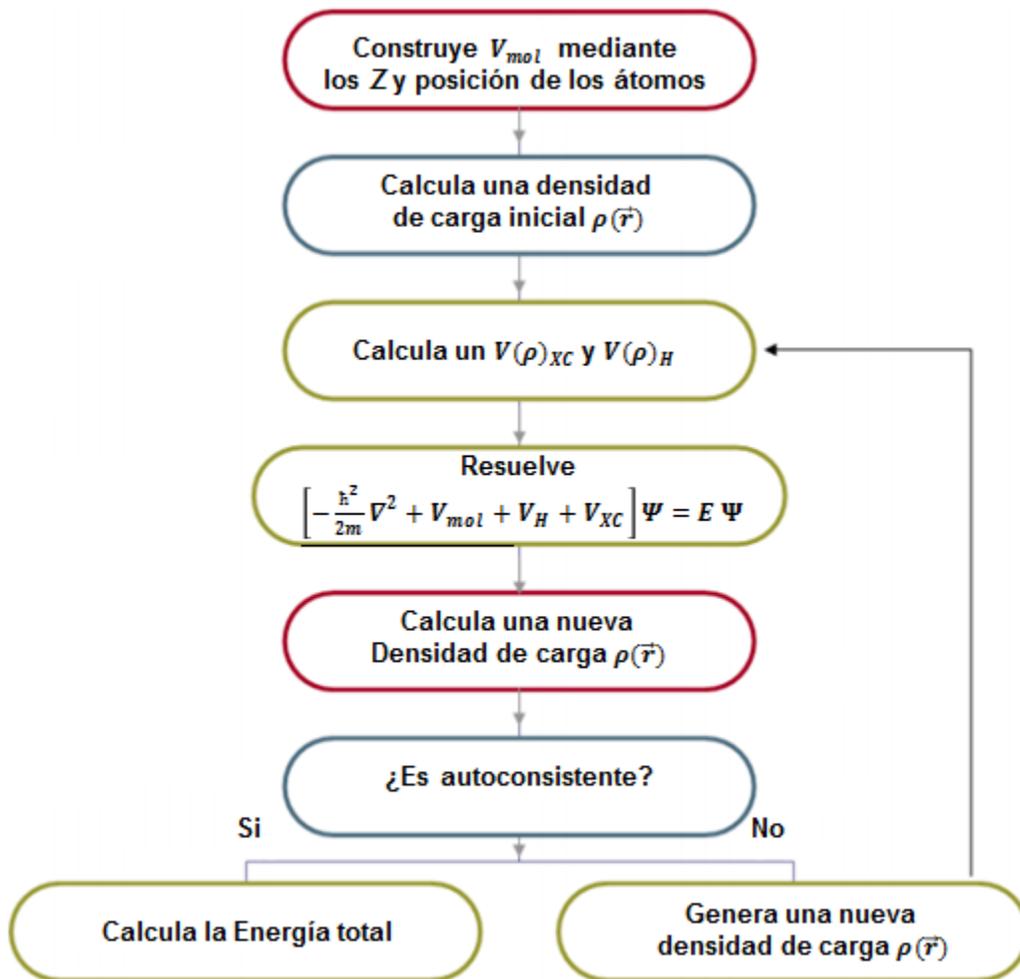


Figura 18. El ciclo autoconsistente para la solución de las ecuaciones de Kohn Sham. [34]

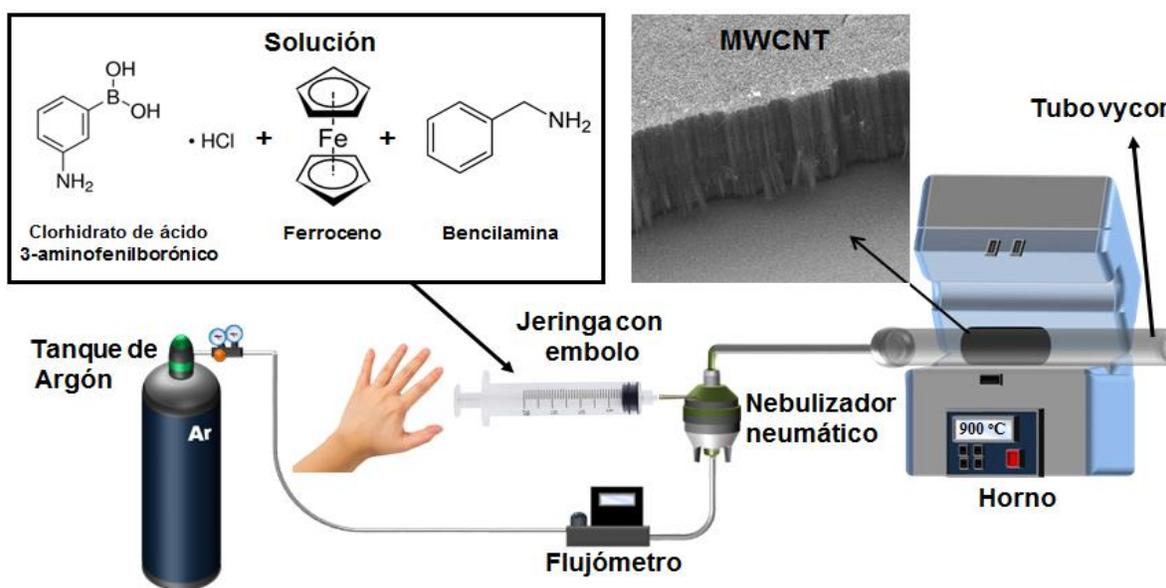
# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1 Detalles experimentales

#### 3.1.1 Descripción del sistema de síntesis por aspersion pirolítica

La síntesis de los MWCNT se realizó por el método de aspersion pirolítica previamente descrito en esta tesis. El esquema del arreglo experimental empleado se muestra detalladamente en la [Figura 19](#).



*Figura 19. Arreglo experimental para la síntesis de MWCNT por aspersion pirolítica*

El abastecimiento de solución dentro del sistema se realizó de forma manual mediante una jeringa con embolo. Los materiales empleados para el ensamble del sistema se resumen en la [Tabla 1](#), donde se especifican las características más destacadas de los mismos.

**Tabla 1. Materiales empleados para el sistema de síntesis por aspersión pirolítica**

Material	Descripción
Tubo vycor de vidrio	Diámetro: ¼ de pulgada , Longitud: 22 pulgadas
Horno tubular	Marca: Thermo Scientific, Linberg Blue M
Nebulizador	Marca: Hospitak, Modelo: Hk950
Flujómetro	Marca: Aalborg

Cabe destacar que el sistema tiene 3 válvulas de paso que permiten regular y restringir el flujo de Argón desde el tanque hacia la cámara de calentamiento.

### 3.1.2 Reactivos

Para la síntesis de los MWCNT codopados con boro y nitrógeno se emplearon los reactivos que se muestran a continuación en la [Tabla 2](#). Además se especifica la función que desempeñan cada uno de ellos en la síntesis.

**Tabla 2. Materiales empleados para el ensamble del sistema de aspersión pirolítica**

Reactivo	Pureza	Proveedor	Función
Bencilamina	99%	Sigma Aldrich®	Fuente de carbono C y nitrógeno N
Ferroceno	98%	Sigma Aldrich®	Compuesto metalloceno que actúa como catalizador
Clorhidrato de ácido 3-aminofenilborónico	98%	Sigma Aldrich®	Precursor de boro B
Argón	99.7%	Infra®	Gas de arrastre

### 3.1.3 Detalles cuantitativos de las reacciones realizadas

Se prepararon varias soluciones de 10 mL de bencilamina a diferentes concentraciones en peso de Ferroceno (catalizador) y clorhidrato de ácido 3-aminofenilborónico (precursor de boro), todos de la marca Sigma Aldrich. Todas las soluciones fueron dispersadas en un sonicador por 30 segundos para garantizar que los componentes sólidos se disolvieran perfectamente. Cada solución fue empleada para una reacción diferente, las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas distintas. La [Tabla 3](#) describe detalladamente la concentración

empleada de cada reactivo por reacción así como la temperatura de síntesis utilizada. Para identificar la muestra se le asignó una clave, donde las primeras dos letras B y N denotan la presencia o no de boro y nitrógeno en la muestra; el número de tres dígitos subsecuente indica la temperatura de síntesis en grados Celsius; el número que antecede a la letra F denota la concentración en porcentaje en peso del catalizador (ferroceno); finalmente, el número que antecede la leyenda PB, indica la concentración del Precursor de Boro en la muestra.

**Tabla 3. Parámetros empleados en el proceso experimental de síntesis de BN-CNT**

Reacción	Temperatura °C	[Ferroceno] % Peso	[Clorhidrato de ácido 3-aminofenilborónico] %Peso	Clave de identificación
1	830	2.5%	2.5%	BN 830 2.5F 2.5PB
2	860	2.5%	2.5%	BN 860 2.5F 2.5PB
3	880	2.5%	2.5%	BN 880 2.5F 2.5PB
4	830	5%	2.5%	BN 830 5F 2.5PB
5	830	7.5%	2.5%	BN 830 7.5F 2.5PB
6	830	10%	2.5%	BN 830 10F 2.5PB
7	830	7.5%	5 %	BN 830 7.5F 2.5PB
8	830	2.5%	0%	N 830 2.5F
9	830	2.5%	0%	N 880 2.5F

Las reacciones 8 y 9 corresponden a los blancos de las reacciones 1 y 3, respectivamente. A estas no se les agrego el compuesto precursor de boro PB, con el objetivo de corroborar resultados y propiedades encontradas en los productos de las reacciones previamente mencionadas.

### 3.1.4 Proceso de síntesis y manejo del equipo

Para inicializar la reacción es importante procurar que el sistema esté completamente libre de fugas. Después se selecciona la temperatura de síntesis deseada, se programa el horno con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 50°C/min. A continuación se enciende el horno. El flujo de argón se ajusta en un mínimo de aproximadamente 0.1 L/min y se hace circular el gas por el sistema. Una vez que el sistema ha alcanzado la temperatura máxima,

se procede a incrementar el flujo de argón a 3.5 L/min y se mantiene así hasta el final de la síntesis. El sistema sufrirá una variación de temperatura debida al incremento del flujo de argón. Una vez estabilizada la temperatura (máxima), se procede a inyectar la solución paulatinamente mediante la jeringa con embolo sin saturar el nebulizador de líquido. La reacción se lleva a cabo en aproximadamente una hora, es decir, cuando la solución se haya nebulizado completamente.

En seguida, se procede a enfriar el sistema, se reduce la temperatura del horno a la del ambiente (25°C). Es recomendable reducir el flujo de argón a 0.1 L/min como al inicio de la síntesis, esto con la finalidad de ahorrar gas de arrastre durante el tiempo de enfriamiento. Lo anterior se puede realizar ya que se ha arrastrado toda la solución hacia la cámara de reacción. Es importante mantener la circulación de gas en el sistema hasta que se alcance la temperatura ambiente, pues evitara que el material formado en las paredes del tubo vycor reaccione con el oxígeno del entorno.

Finalmente, se apaga el horno y se extrae el tubo vycor. Este se raspará mecánicamente con una espátula de metal para extraer los MWCNT formados en sus paredes. Se debe pesar el producto para evaluar el rendimiento de la reacción.

### **3.1.5 Detalles de la caracterización química por XPS**

Como se mencionó anteriormente, la cantidad de una especie o elemento en una muestra depende de la intensidad del pico característico del elemento en análisis. Lo anterior implica que se debe sumar el área de todos los estados de oxidación correspondientes a la ventana del elemento en estudio. Posteriormente, el área total obtenida se divide por un número conocido como factor de sensibilidad, que es un valor único para cada elemento. Los factores de sensibilidad empleados se muestran a continuación [35]:

- Carbono (C 1s): 0.25
- Boro (B 1s): 0.13
- Nitrógeno (N 1s): 0.42

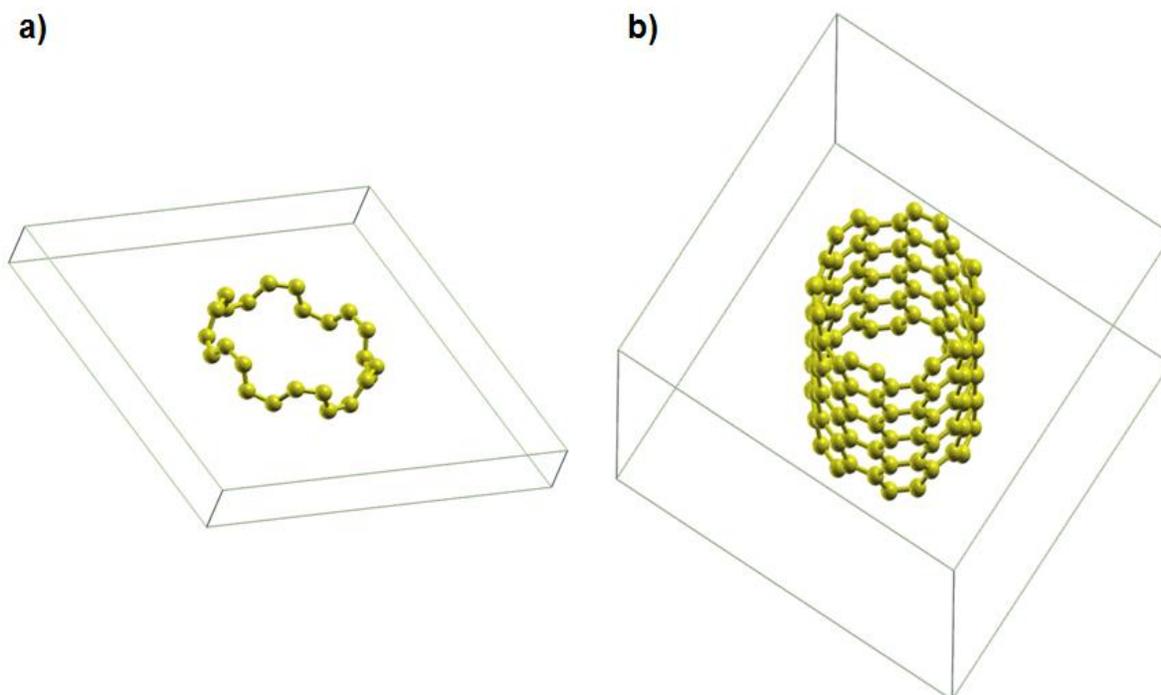
## 3.2 Detalles teóricos y computacionales

Todos los cálculos computacionales se realizaron empleando la teoría de DFT con espín polarizado y se llevaron a cabo en la paquetería de Quantum ESPRESSO (de libre licencia) para estudios de primeros principios de los materiales. En todos los casos se emplearon pseudopotenciales ultrasuaves de Rappe, Rabe, Kaxiras y Juanopulos (RRKJ). La energía de correlación e intercambio fue modelada mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA) según Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Los estados de Kohn Sham fueron expandidos en un conjunto de ondas planas con energías de corte de 30 Ry y una expansión de densidad de carga de 240 Ry.

Se empleó el recurso de súper cómputo del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) mediante el clúster Kumiai.

### 3.2.1 Creación de supercelda de CNT

- Se creó una celda unitaria de base tetragonal (longitud de lado de la base  $a = 20 \text{ \AA}$  y altura  $c = 2.47 \text{ \AA}$ ) con 24 átomos de carbono que conforman espacialmente un SWCNT (5,5) con mallado del tipo sillón (armchair, en inglés), véase la [Figura 20a](#)
- Se generó una supercelda como la que se observa en la [Figura 20b](#), basada en 5 celdas unitarias como la descrita en el punto anterior, esto es, con 120 átomos de carbono. El SWCNT es periódico en dirección  $y$  (Ahora  $c = 12.35 \text{ \AA}$ ).
- Para la integración de orbitales de Kohn-Sham sobre la zona de Brillouin se empleó un mallado de Monkhorst-Pack con puntos  $k$  centrados en gamma de  $1 \times 6 \times 1$ .
- El diámetro del SWCNT es de  $8.20 \text{ \AA}$ , por lo que existe un espacio vacío de  $11.8 \text{ \AA}$  para evitar que exista interacción entre estructuras en la dirección  $x$  y la dirección  $z$ .



*Figura 20. Pasos para construcción de supercelda de CNT a) Celda unitaria de SWCNT (5,5) tipo sillón b) Supercelda basada en 5 celdas unitarias de SWCNT (5,5) tipo sillón.*

### **3.2.2 Incorporación de dopaje químico: adsorción simple y coadsorción.**

Para el estudio de estabilidad termodinámica de las estructuras de CNT dopadas con boro (B-CNT), CNT dopados con nitrógeno (N-CNT) y CNT codopados con boro y nitrógeno (BN-CNT) se realizó un análisis seccionado. Primeramente se crearon diferentes configuraciones con adsorción simple de especies de boro. Después se estudió la adsorción individual del nitrógeno y finalmente la coadsorción de boro-nitrógeno. Para lograr lo anterior, se tomaron como punto de partida las posiciones relajadas de la supercelda del CNT con parámetro de red optimizado. Esto con la finalidad de crear las estructuras dopadas deseadas ahorrando tiempo de computo.

Las estructuras estudiadas incluyen las configuraciones del tipo: grafitica, n-piridínica, pirrólica, n-borinínica, borólica y sus combinaciones. Después de realizar los cálculos de relajación, se analizó su estabilidad mediante el formalismo de energías de formación, descrito en la sección 3.2.3.

Las configuraciones de CNT generadas para el estudio del dopaje químico con boro se muestran a continuación en la [Tabla 4](#). En esta se incluye una descripción (inicial) breve que servirá más adelante como clave de identificación de cada configuración. Así mismo, se detallan las características esenciales del tipo de dopaje empleado. Cabe mencionar que la descripción solo indica la configuración “inicial” de la estructura, después de los cálculos de relajación, los átomos pueden cambiar de posiciones generando una configuración “final” diferente (estructura relajada), la cual pudiera merecer otra denominación nueva, esto se detallara en la sección de resultados. En la tabla, *nc* denota el número de átomos de carbono de la estructura, *nb* el número de átomos de boro y *nv* la cantidad de vacancias presentes.

**Tabla 4. Configuraciones de B-CNT estudiadas mediante DFT y formalismo de estabilidad por energías de formación**

Descripción (Inicial)	<i>nc</i>	<i>nb</i>	<i>nv</i>	Características del dopaje en la estructura
Grafítico 1B	119	1	0	Un átomo de B en posición gráfica
Grafítico 2B (1° vecinos)	118	2	0	2 átomos de B en posición gráfica (cercaños, son primeros vecinos)
Grafítico 2B (12° vecinos)	118	2	0	2 átomos de B en posición gráfica (distantes, son doceavos vecinos)
1-Borínico	118	1	1	Un átomo de B en posición borínica
2-Borínico	117	2	1	2 átomos de B en posición borínica (comparten vacancia)
3-Borínico	116	3	1	3 átomos de B en posición borínica (comparten vacancia)
4-Borínico	114	4	2	4 átomos de B en posición borínica, hay 2 vacancias compartidas en la vecindad de estos átomos
Defecto CB <sub>4</sub>	115	4	1	Defecto formado en la estructura, un átomo de C se encuentra enlazado a 4 átomos de B, existe una vacancia
Borólico	118	1	1	Un átomo de B en posición borólica

En el caso del dopaje químico por átomos de nitrógeno N, se realizó el mismo estudio que el descrito en la [Tabla 4](#). Es decir, las posiciones atómicas iniciales propuestas para las especies de nitrógeno son idénticas al caso anterior. Sin embargo, más adelante veremos cómo después de los cálculos de relajación, las posiciones atómicas del nitrógeno se adaptan para alcanzar la menor energía y mayor estabilidad, y en algunos casos su comportamiento es diferente al de

las especies de boro. La [Tabla 5](#) describe las estructuras empleadas para el estudio de dopaje de nitrógeno. Aquí nn representa el número de especies de nitrógeno que actúan como agentes dopantes en la estructura.

**Tabla 5. Configuraciones de N-CNT estudiadas mediante DFT y formalismo de estabilidad por energías de formación**

Descripción (Inicial)	nc	nn	nv	Características del dopaje en la estructura
Grafítico 1N	119	1	0	Un átomo de N en posición grafítica
Grafítico 2N (1° vecinos)	118	2	0	2 átomos de N en posición grafítica (cercano, son primeros vecinos)
Grafítico 2N (12° vecinos)	118	2	0	2 átomos de N en posición grafítica (distantes, son doceavos vecinos)
1-Piridínico	118	1	1	Un átomo de N en posición piridínica
2-Piridínico	117	2	1	2 átomos de N en posición piridínica (comparten vacancia)
3-Piridínico	116	3	1	3 átomos de N en posición piridínica (comparten vacancia)
4-Piridínico	114	4	2	4 átomos de N en posición piridínica, hay 2 vacancias compartidas en la vecindad de estos átomos
Defecto CN <sub>4</sub>	115	4	1	Defecto formado en la estructura, un átomo de C se encuentra enlazado a 4 átomos de N, existe una vacancia
Pirrólico	118	1	1	Un átomo de N en posición pirrólica

Por otro lado, en el caso del estudio del codopaje de nitrógeno-boro, la [Tabla 6](#) muestra detalladamente las estructuras creadas para su análisis por primeros principios. Cabe mencionar que este estudio fue más extenso que el correspondiente al de los dopajes simples: B-CNT y N-CNT. De acuerdo a los resultados experimentales, también se estudiaron estructuras de codopaje no previstas en esta misma [Tabla 6](#), dependiendo de las estructuras más abundantes en los espectros XPS.

Como último paso, se determinaron las estructuras de B-CNT, N-CNT y BN-CNT más estables, es decir, las de menor energía de formación y los resultados se contrataron con lo visto en las ventanas elementales por XPS.

**Tabla 6.** Configuraciones de BN-CNT estudiadas mediante DFT y formalismo de estabilidad por energías de formación

Descripción (Inicial)	nc	nb	nn	nv	Características del dopaje en la estructura
Grafítico 1B-1N (1° vecinos)	118	1	1	0	Un átomo de B y un átomo de N, ambos en posición grafítica. Son primeros vecinos (ceranos)
Grafítico 1B-1N (2° vecinos)	118	1	1	0	Un átomo de B y un átomo de N, ambos en posición grafítica. Son segundos vecinos
Grafítico 1B-1N (3° vecinos)	118	1	1	0	Un átomo de B y un átomo de N, ambos en posición grafítica. Son terceros vecinos
Grafítico 1B-1N (4° vecinos)	118	1	1	0	Un átomo de B y un átomo de N, ambos en posición grafítica. Son cuartos vecinos
Grafítico 1B-1N (7° vecinos)	118	1	1	0	Un átomo de B y un átomo de N, ambos en posición grafítica. Son séptimos vecinos
Grafítico 1B-1N (12° vecinos)	118	1	1	0	Un átomo de B y un átomo de N, ambos en posición grafítica. Son doceavos vecinos (lejanos)
Borinínico-Piridínico 1B-1N	117	1	1	1	Un átomo de B en posición borinínica y un átomo de N en posición piridínica. Comparten la misma vacancia
Borinínico-Piridínico 2B-1N	116	2	1	1	Dos átomos de B en posición borinínica y un átomo de N en posición piridínica. Comparten la misma vacancia
Borinínico-Piridínico 1B-2N	116	1	2	1	Un átomo de B en posición borinínica y dos átomos de N en posición piridínica. Comparten la misma vacancia
Borinínico-Piridínico 2B-2N	114	2	2	2	Dos átomos de B en posición borinínica y dos átomos de N en posición piridínica. Hay 2 vacancias que comparten. Su orden en sentido horario es: B, N, B y N
Defecto CB <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	115	2	2	1	Defecto formado en la estructura. Un átomo de C al centro enlazado a dos átomos de B y dos átomos de N. Existe una vacancia
Defecto NB <sub>3</sub>	116	3	1	0	Defecto formado en la estructura. Un átomo de N al centro enlazado a 3 átomos de B
Defecto NB <sub>4</sub>	114	4	1	1	Defecto formado en la estructura. Un átomo de N al centro enlazado a 4 átomos de B.
[CB <sub>4</sub> /Grafítico 1N] (1° vecinos)	114	4	1	1	Hay un defecto tipo CB <sub>4</sub> y un átomo de N en posición grafítica. Son primeros vecinos (ceranos)
[CB <sub>4</sub> /Grafítico 1N] (12° vecinos)	114	4	1	1	Hay un defecto tipo CB <sub>4</sub> y un átomo de N en posición grafítica. Son doceavos vecinos (distantes)

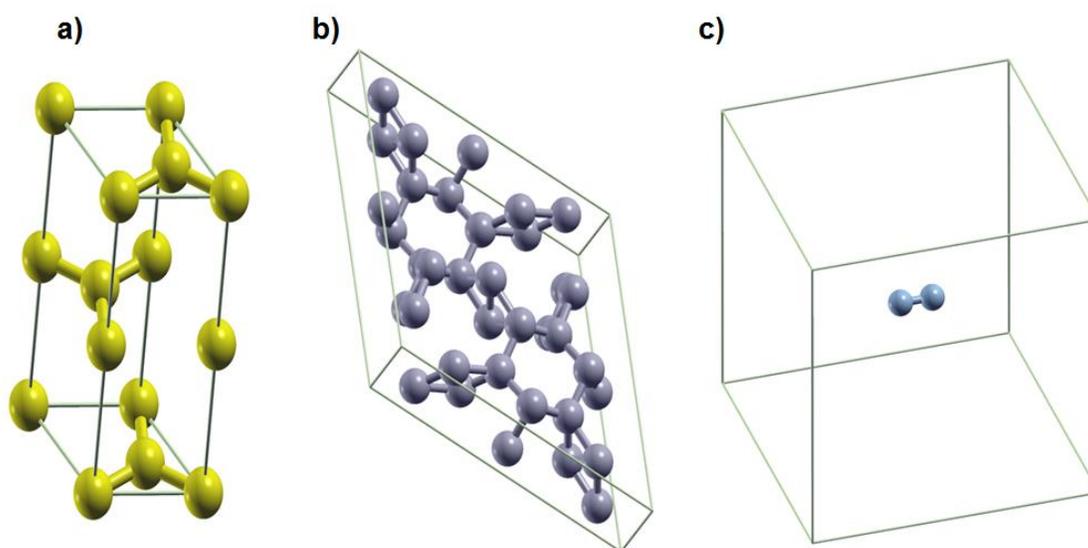
### 3.2.3 Detalles del formalismo de estabilidad por energías de formación.

Para determinar la energía de formación de todas las estructuras de CNT de esta tesis, se calculó el potencial químico  $\mu$  de los elementos fundamentales: carbono, nitrógeno y boro.

Para ello, se creó la celda unitaria de sus estructuras cristalinas en bulto más estables, las cuales están descritas en la [Tabla 7](#). Posteriormente, se optimizaron mediante cálculos de relajación para obtener la energía final mínima de cada una de ellas en eV. El potencial químico equivale a dividir la energía final entre el número de átomos del sistema, en este caso, la celda unitaria. Las celdas unitarias empleadas se pueden observar en la [Figura 21](#).

**Tabla 7.** Estructuras cristalinas y potencial químico de los elementos presentes en los CNT

Elemento	Estructura cristalina empleada	N° de átomos de la celda unitaria	Energía final (eV)	Potencial químico (eV)
Carbono	Grafito	4	-650.19	-162.55
Boro	Boro $\beta$ -rombohedral	36	-3017.45	-83.82
Nitrógeno	Nitrógeno molecular (N <sub>2</sub> )	2	-549.18	-274.59



**Figura 21.** Celda unitaria de las estructuras cristalinas en bulto más estables de los elementos presentes en los CNT: carbono, boro y nitrógeno a) Grafito b) Boro  $\beta$ -rombohedral c) Nitrógeno molecular N<sub>2</sub>

Las características esenciales de las celdas unitarias descritas en la [Tabla 7](#) e ilustradas en la [Figura 21](#) se detallan a continuación:

- a) Grafito: Se empleó una celda hexagonal cuyos parámetros de red optimizados son  $a = 2.461 \text{ \AA}$  y  $c = 6.69 \text{ \AA}$ . Se empleó un mallado de Monkhorst-Pack con puntos k centrados en gamma de  $6 \times 6 \times 2$ .
- b) Boro  $\beta$ -rombohedral: Se empleó una celda hexagonal cuyos parámetros de red optimizados son  $a = 9.39 \text{ \AA}$  y  $c = 62.53 \text{ \AA}$ . Se empleó un mallado de Monkhorst-Pack con puntos k centrados en gamma de  $3 \times 3 \times 12$ .
- c) Nitrógeno molecular ( $N_2$ ): Se empleó una celda cubica de parámetro de red de  $10 \text{ \AA}$ . Se empleó Monkhorst-Pack con puntos k centrados en el origen.

Para calcular la energía de formación de cada estructura de CNT se emplea la ecuación de la expresión (23):

$$E.F. = E_{CNT} - n_C \mu_C - n_B \mu_B - n_N \mu_N \quad (23)$$

Donde E.F. es la energía de formación;  $E_{CNT}$  es la energía final del sistema en estudio (la estructura de CNT);  $n_C$ ,  $n_B$  y  $n_N$  representan el número de especies de carbono, boro y nitrógeno presentes en el sistema, respectivamente. Finalmente  $\mu_C$ ,  $\mu_B$  y  $\mu_N$  son los potenciales químicos del carbono, boro y nitrógeno, respectivamente, cuyos valores están planteados en la [Tabla 7](#). Como último paso, se divide la energía de formación E.F. por el número total de átomos de la estructura, con el objetivo de encontrar la energía de formación por átomo del sistema.

# Capítulo 4

## Resultados y discusiones

### 4.1 Caracterización física y estructural

#### 4.1.1 Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

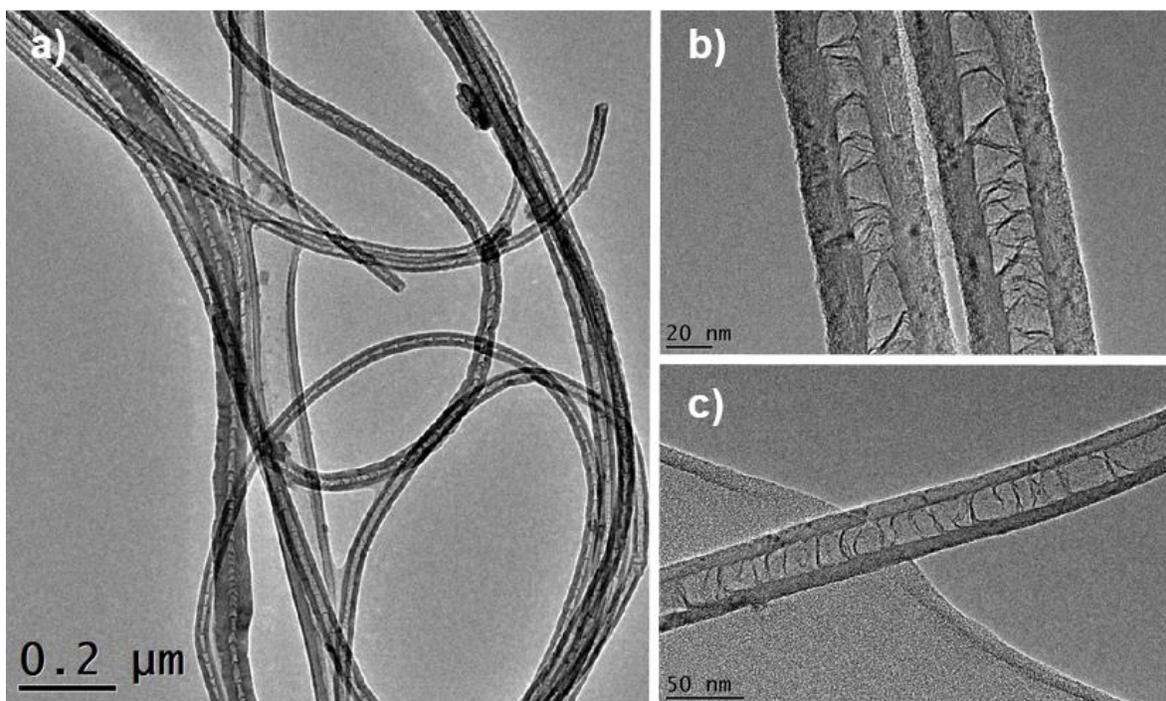
En esta sección se describirán detalladamente los resultados obtenidos mediante el análisis por microscopía electrónica de transmisión para cada una de las 9 muestras de MWCNT sintetizadas. Se pretende describir el cambio en morfología en función a los cambios de temperatura de síntesis, así como de concentración de los reactivos empleados: ferroceno y clorhidrato de ácido 3-aminofenilborónico.

##### Dependencia de la morfología con la temperatura

En el caso de las muestras de MWCNT correspondientes a las reacciones 1,2 y 3 descritas en la [Tabla 3](#) del capítulo anterior, se puede observar una ligera variación en la temperatura de síntesis: 830°C, 860°C y 880°C, respectivamente. Para evaluar únicamente el efecto de la temperatura en su estructura física, las concentraciones de ambos reactivos: catalizador y precursor de boro permanecieron constantes en estas reacciones (2.5% en peso en ambos casos). Las [Figuras 22, 23 y 24](#) muestran las imágenes estructurales correspondientes a estas muestras. Siendo sus claves de identificación: BN 830 2.5F 2.5PB, BN 860 2.5F 2.5PB y BN 880 2.5F 2.5PB de forma respectiva.

Es importante notar que en general, todas las estructuras de MWCNT mostradas en las [Figuras 22, 23 y 24](#) presentan en menor o mayor medida una estructura que se asemeja a un bambú, esto es una característica propia de los CNT dopados con nitrógeno [35]. La estructura tipo bambú es aquella donde se observan pequeños surcos al centro de la estructura tubular del CNT.

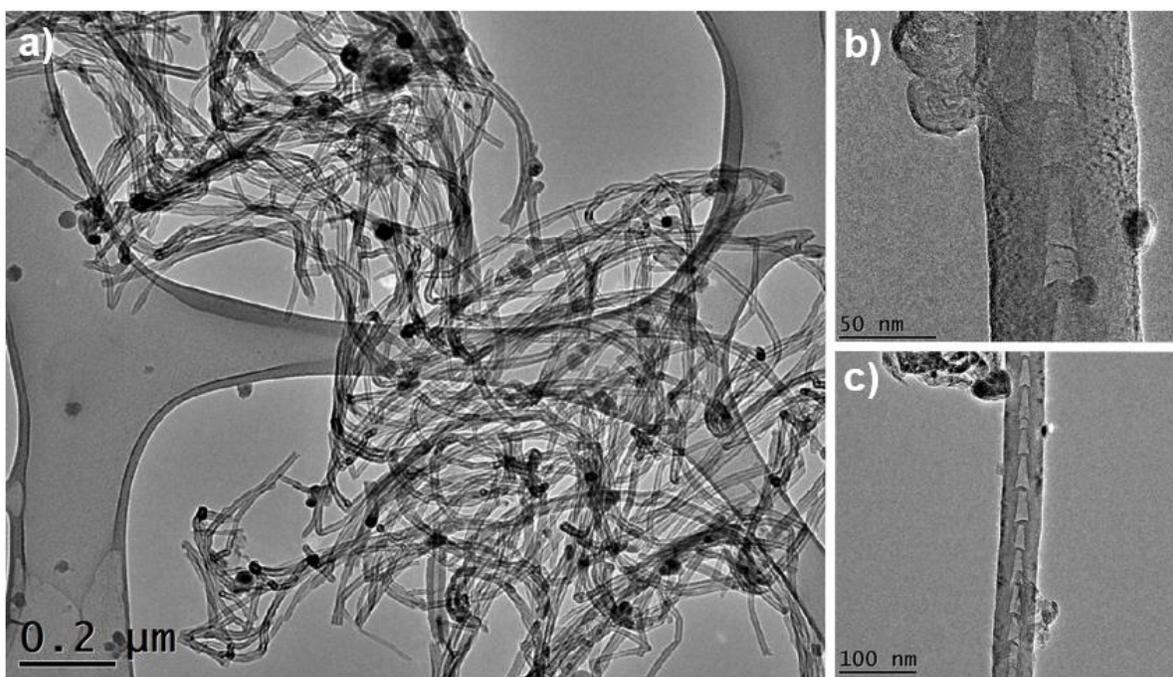
Las imágenes obtenidas para la muestra 1 (BN 830 2.5F 2.5PB) se plasman en la [Figura 22](#). Esta figura muestra tres magnificaciones diferentes de las estructuras. El inciso [a\)](#) es una micrografía donde se aprecia un cumulo de MWCNT aglomerados. La estructura tubular es evidente y uniforme en todo el material. Los incisos [b\)](#) y [c\)](#) sirven para corroborar a detalle que los nanotubos están perfectamente formados ya que son imágenes de mayor magnificación y se puede observar con mayor detalle la forma bambú.



**Figura 22.** Imágenes estructurales de MWCNT codopados con boro y nitrógeno sintetizados a 830°C (BN 830 2.5F 2.5PB) [a\)](#) Micrografía de 0.2 μm [b\)](#) Magnificación a 20 nm [c\)](#) Magnificación a 50 nm

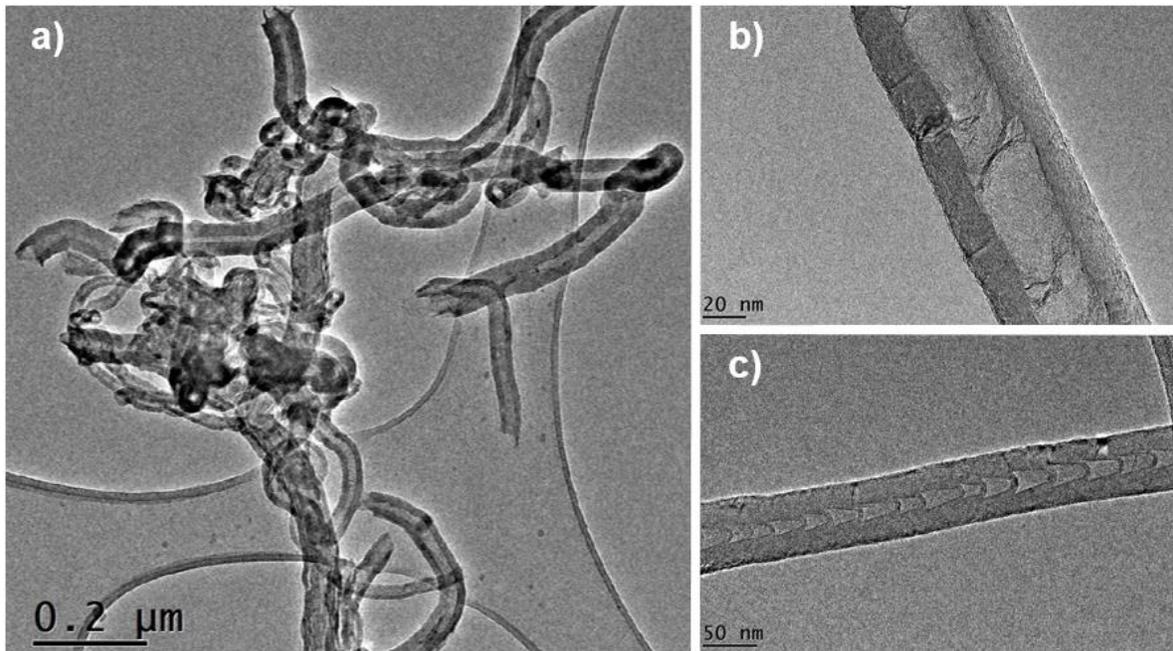
En la [Figura 23](#) se presentan las imágenes de los MWCNT sintetizados a 860°C. Al aumentar la temperatura de síntesis de 830°C a 860°C se presenta un cambio morfológico y estructural considerable. Si observamos la micrografía mostrada en la [Figura 23a](#), es evidente que los MWCNT ya no son tan uniformes como en el caso anterior. Aunque su estructura sigue siendo tubular, ya no es tan pronunciada como a 830°C. Otro aspecto considerable es que presentan un grado de desorden mayor y aglomeración de partículas, las cuales podrían ser de boro. Por otro lado, también se observó que existen regiones en la muestra donde los MWCNT tienen una estructura similar a la descrita en la [Figura 22](#), como se muestra en los incisos [b\)](#) y [c\)](#) de [Figura 23](#), pero son muy escasos y su búsqueda mediante el rastreo del

TEM implicó un mayor esfuerzo. Por lo que se puede concluir que esta temperatura no favorece la formación de una morfología bien definida de BN-MWCNT.



**Figura 23.** Imágenes estructurales de MWCNT codopados con boro y nitrógeno sintetizados a 860°C (BN 860 2.5F 2.5PB) *a)* Micrografía de 0.2 μm *b)* Magnificación a 50 nm *c)* Magnificación a 100 nm

Finalmente, en la [Figura 24](#) se presentan las imágenes de los BN-MWCNT sintetizados a una temperatura de 880°C (BN 880 2.5F 2.5PB), los cuales muestran una estructura aún más desordenada que la observada en la muestra sintetizada a 860°C, pues la morfología tubular tampoco está bien definida. Al mismo tiempo, aquí es más apreciable la escasez de BN-MWCNT, lo cual se aprecia con claridad en la micrografía de la [Figura 24a](#). La cantidad de BN-MWCNT es de apenas unas pocas unidades, mientras a 860°C y 830°C son de varias decenas. No obstante, los incisos [b\)](#) y [c\)](#) de la [Figura 24](#) demuestran que incluso a 880°C, la estructura bambú puede existir, aunque las regiones donde se encuentran son de difícil localización. Por lo que esta temperatura tampoco es la ideal para la síntesis de BN-MWCNT con características estructurales detalladas y pronunciadas.

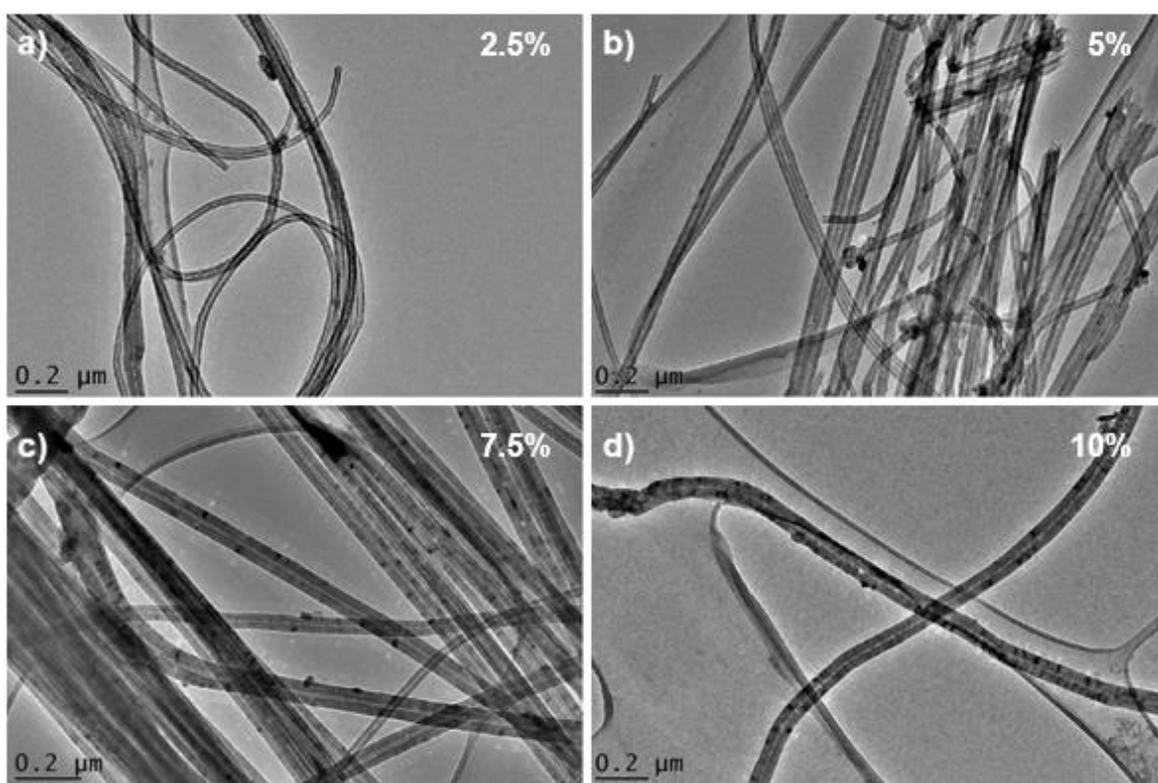


**Figura 24.** Imágenes estructurales de MWCNT codopados con boro y nitrógeno sintetizados a 880°C (BN 880 2.5F 2.5PB) *a)* Micrografía de 0.2 μm *b)* Magnificación a 20 nm *c)* Magnificación a 50 nm

Del análisis anterior se concluyó que la temperatura óptima de síntesis de los MWCNT codopados con boro y nitrógeno BN-MWCNT corresponde a 830°C, ya que presentan una estructura bien definida y son abundantes. Por tal motivo, la mayor parte de las reacciones de la [Tabla 3](#) se efectuaron empleando este parámetro

### Dependencia de la morfología con la concentración de catalizador: Ferroceno

Para observar la dependencia de la morfología de los BN-MWCNT respecto a la concentración del catalizador, se mantuvo constante la temperatura en 830°C, dado que esta fue la temperatura de síntesis que presentó la mejor morfología por TEM. Además se mantuvo constante la variable de concentración de precursor de boro (2.5% en peso). Ahora bien, las concentraciones de ferroceno empleadas fueron: 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso, las cuales corresponden a las reacciones: 1, 4, 5 y 6, respectivamente (véase la [Tabla 3](#)). La [Figura 25](#) muestra la comparación estructural de las 4 muestras descritas.

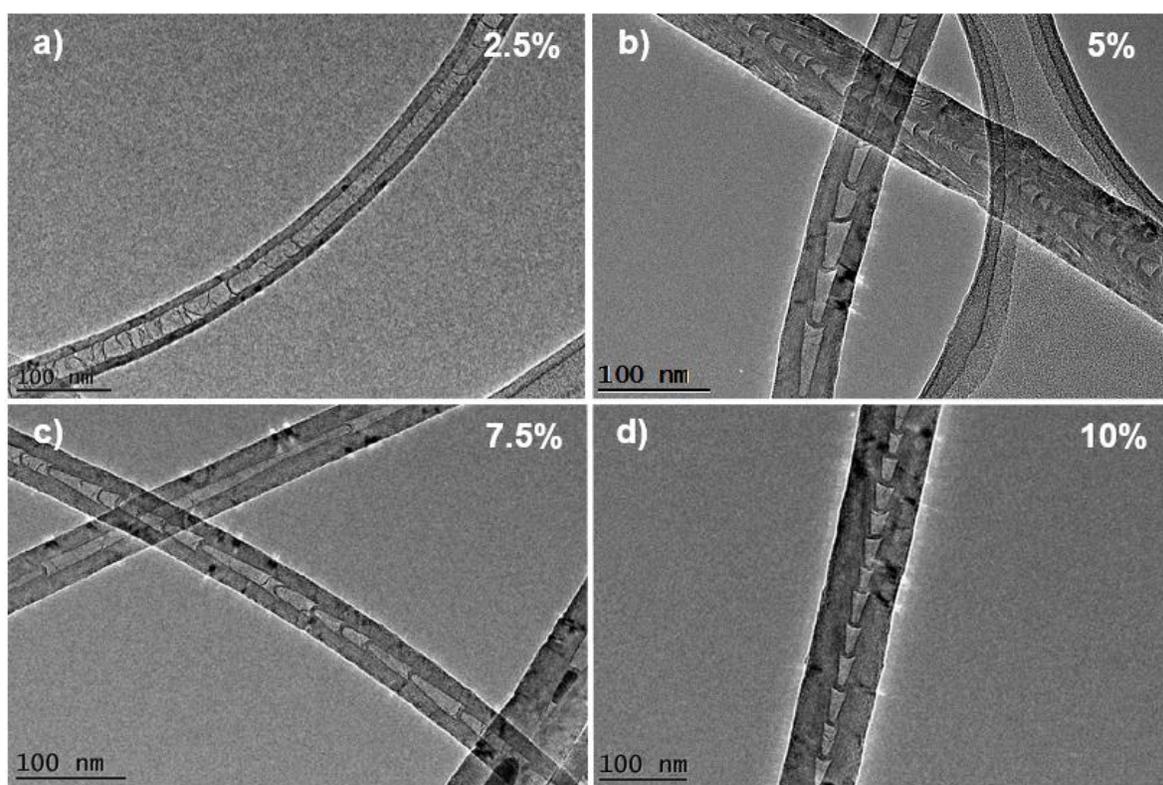


**Figura 25.** Imágenes estructurales de MWCNT codopados con boro y nitrógeno sintetizados a 830°C con diferentes concentraciones en peso de catalizador: Ferroceno a) 2.5% (BN 830 2.5F 2.5PB) b) 5.0% (BN 830 5F 2.5PB) c) 7.5% (BN 830 7.5F 2.5PB) y d) 10.0% (BN 830 10F 2.5PB)

Como se observa, a medida que se aumentó la concentración de Ferroceno en la síntesis, tomando 2.5% en peso como referencia ([Figura 25a](#)), se presentó un incremento en el diámetro de los MWCNT. A 5% de ferroceno se aprecia este notable cambio ([Figura 25b](#)), además las estructuras se observan más abiertas de las puntas y más rectas. En la [Figura 25c](#), correspondiente a 7.5% de concentración de catalizador, se hace más evidente el aumento de

diámetro con defectos en su superficie, pues se observan pequeños cúmulos aglomerados que pudieran ser de boro. Finalmente, para una concentración de 10% en ferroceno ([Figura 25d](#)), se observa menor cantidad de MWCNT, pero con mayor cantidad de defectos de nanopartículas en su superficie.

Lo anterior implica que un incremento en concentración de ferroceno favorece el engrosamiento de las paredes de los MWCNT, es decir, aumenta la cantidad de láminas de grafeno que constituyen estas estructuras. La [Figura 26](#) hace más evidentes estos cambios, pues expone las imágenes anteriores con una mayor magnificación.



**Figura 26.** Imágenes estructurales de MWCNT codopados con boro y nitrógeno sintetizados a 830°C con diferentes concentraciones en peso de catalizador: Ferroceno a) 2.5% (BN 830 2.5F 2.5PB) b) 5.0% (BN 830 5F 2.5PB) c) 7.5% (BN 830 7.5F 2.5PB) y d) 10.0% (BN 830 10F 2.5PB)

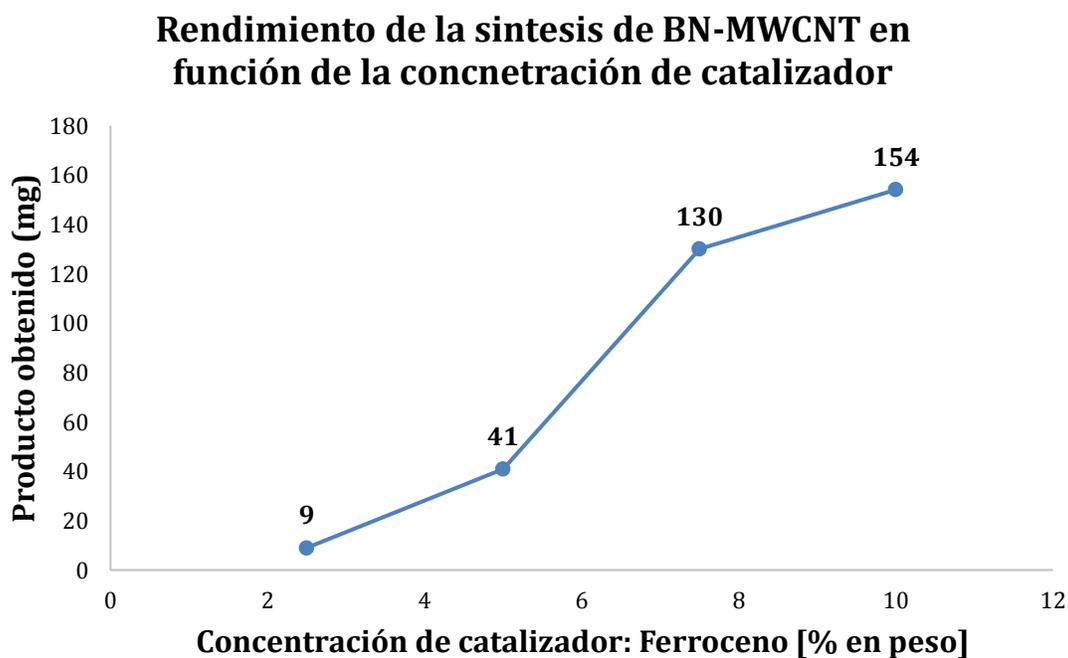
Otro resultado de importancia fue el incremento en el rendimiento de la síntesis. El catalizador favoreció notablemente el volumen de producto obtenido conforme este aumentaba su concentración en la reacción. El incremento másico más notable fue cuando se aumentó la concentración de ferroceno del 5% al 7.5 % en peso (el producto aumento de 41

mg a 130 mg), lo cual se muestra en la [Tabla 8](#), donde se describe la cantidad de producto obtenido en miligramos *mg* para cada una de las cuatro reacciones en análisis.

**Tabla 8.** Rendimiento de la reacción en función del incremento en concentración de Ferroceno

Reacción 1 BN 830 <b>2.5F</b> 2.5PB	Reacción 4 BN 830 <b>5F</b> 2.5PB	Reacción 5 BN 830 <b>7.5F</b> 2.5PB	Reacción 6 BN 830 <b>10F</b> 2.5PB
9 mg	41 mg	130 mg	154 mg

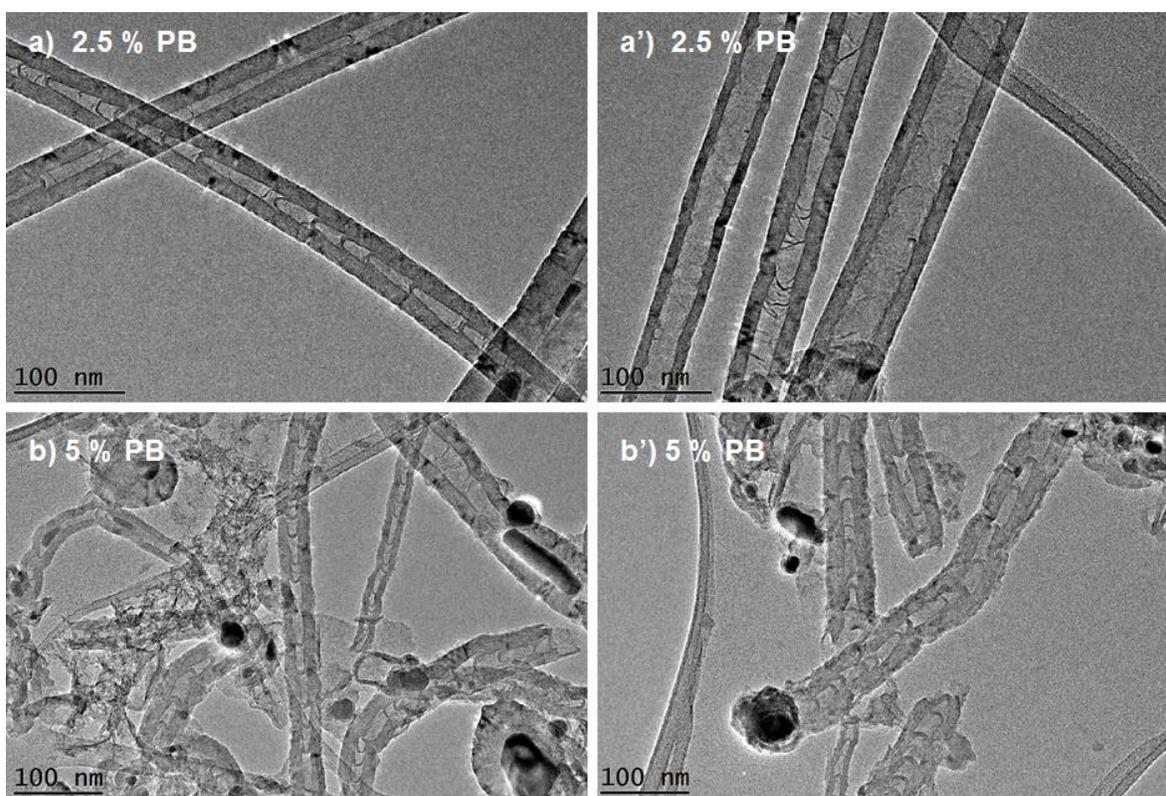
Con las premisas del buen rendimiento y destacada morfología estructural, se eligió la muestra de la reacción 5 (BN 830 7.5F 2.5PB) como idónea para variar otro parámetro de síntesis, es decir, está será el nuevo punto de partida para estudiar los efectos de la concentración de precursor de boro: clorhidrato de ácido 3-aminofenilborónico. A pesar de que la muestra de la reacción 6 (BN 830 10F 2.5PB) presenta el mayor volumen de producto e incluso su morfología está bien definida, en términos de costos y demanda de reactivos resulta más factible emplear los parámetros de la reacción 5, ya que no existe una brecha considerable en volumen de producto respecto al obtenido en la reacción 6 (véase la [Figura 27](#)).



**Figura 27.** Cantidad de producto obtenido en miligramos (*mg*) durante la síntesis de los BN-MWCNT en función de la concentración del reactivo catalizador: Ferroceno

## Dependencia de la morfología con la concentración del reactivo precursor de Boro

Se varió la concentración del reactivo responsable de la presencia de boro en los MWCNT. Como se indicó anteriormente, la muestra de la reacción 5 (BN 830 7.5F 2.5PB) es la ideal como punto de partida para variar este último parámetro. En este caso, solo se realizó una prueba aumentando la concentración del clorhidrato de ácido 3-aminofenilborónico al doble, es decir, de 2.5 a 5% en peso. Esta síntesis corresponde a la reacción 7 de la tabla 4 (BN 830 7.5F 5PB). La **Figura 28** destaca los cambios más notables en la morfología de ambas muestras. Los incisos **a)** y **a')** corresponden a una concentración del 2.5% y, **b)** y **b')** del 5%.



**Figura 28.** Imágenes estructurales de MWCNT codopados con boro y nitrógeno **a)** y **a')** Reacción 6: BN 830 7.5F 2.5PB **b)** y **b')** Reacción 7: BN 830 7.5F 5PB

Es claro que las imágenes del inciso **a)** y **a')** tienen una estructura bien formada y definida característica de los MWCNT. No obstante, cuando se aumentó la concentración del clorhidrato de ácido 3-aminofenilborónico al 5%, la estructura física del material sufrió cambios notables. Las imágenes de los incisos **b)** y **b')** dejan ver que en los BN-MWCNT han incrementado los defectos estructurales rompiendo la simetría trigonal plana característica de los carbonos cuando están hibridados por enlaces  $sp^2$ .

## 4.2 Caracterización química

### 4.2.1 Análisis por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

En esta sección se describirán ampliamente los estados químicos de los elementos presentes en las muestras sintetizadas de MWCNT codopados con boro y nitrógeno (BN-MWCNT), así como el porcentaje de abundancia relativo de cada elemento. Por lo que se examinara el efecto de la temperatura y la concentración del ferroceno como catalizador en la estructura química de los BN-MWCNT. En este trabajo, no se analizó el efecto de la concentración del precursor de boro como fuente de B.

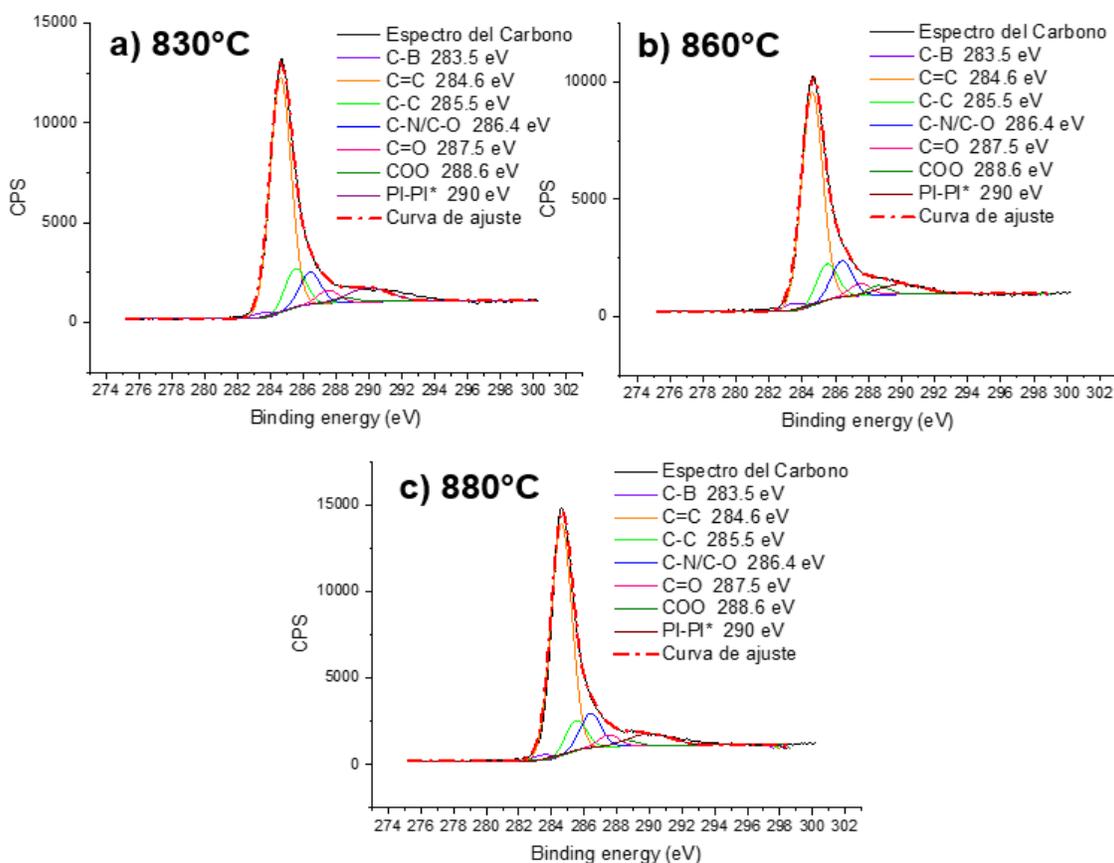
Es importante esclarecer que los elementos estudiados son: carbono, nitrógeno y boro, es decir, en todas las muestras se analizaron 3 ventanas elementales. Los tipos de enlace representativos de estos elementos se resumen en la [Tabla 9](#). En esta se especifica la energía de amarre B.E. (Binding energy, por sus siglas en inglés) característica de cada elemento en eV, así como el grosor o ancho de pico (en eV) correcto para realizar una caracterización adecuada del tipo de enlace al momento de deconvolucionar los espectros de cada ventana elemental. Como se ha mencionado anteriormente, una ventana elemental es una sección del espectro del material correspondiente a un elemento en particular, la cual contiene información de todos los tipos de enlace que forma este elemento con otras especies. La misma [Tabla 9](#) exhibe 7 tipos de enlace para el carbono, 5 para el nitrógeno y 3 para el boro.

**Tabla 9.** Estados de oxidación de los elementos presentes en los BN-MWCNT [36,37]

Ventana de Carbono (C 1s)			Ventana de Nitrógeno (N 1s)			Ventana de Boro (B 1s)		
Estado químico	B.E. (eV)	Grosor (eV)	Estado químico	B.E. (eV)	Grosor (eV)	Estado químico	B.E. (eV)	Grosor (eV)
C-B	283.5	1.5	N-B	397.6	1.7	B-C	189.6	1.7
C=C	284.6	1.5	N. Pirid.	398.6	1.7	B-N	190.7	1.7
C-C	285.5	1.5	N. Pirról.	400.1	1.7	B-O	192.5	1.7
C-O/C-N	286.4	1.5	N. Graf.	401.1	1.7			
C=O	287.5	1.5	N-O	402.3	1.7			
COO	288.6	1.5						
$\pi - \pi^*$	290	3.0						

## Efecto de la temperatura en la estructura química de los BN-MWCNT

En la [Figura 29](#) se muestran los espectros XPS de la ventana de carbono (C 1s) de las muestras BN 830 2.5F 2.5PB, BN 860 2.5F 2.5 PB y BN 880 2.5F 2.5PB (reacciones 1-3), sintetizadas a 830 °C, 860 °C y 880 °C, respectivamente. Los tipos de enlace que presenta el carbono son: carbono-boro C-B, enlace doble carbono-carbono C=C (configuración  $sp^2$ ), enlace simple carbono-carbono C-C, carbono-nitrógeno C-N, carbono-oxígeno C-O, carbono tipo carbonilo C=O, carbono tipo carboxilo COO y enlace  $\pi - \pi^*$ . Analizando las ventanas de carbono (C 1s), como es de esperarse, el C=C en configuración  $sp^2$  (284.6eV) es mayoritario a las tres temperaturas a) 830 °C b) 860 °C y c) 880 ° con alrededor del 71.54, 68.05 y 72.67% respectivamente. Lo anterior en relación al total de especies presentes en el material. Esto es lógico, pues esta es la configuración particular los CNT que propicia su mayado hexagonal característico.

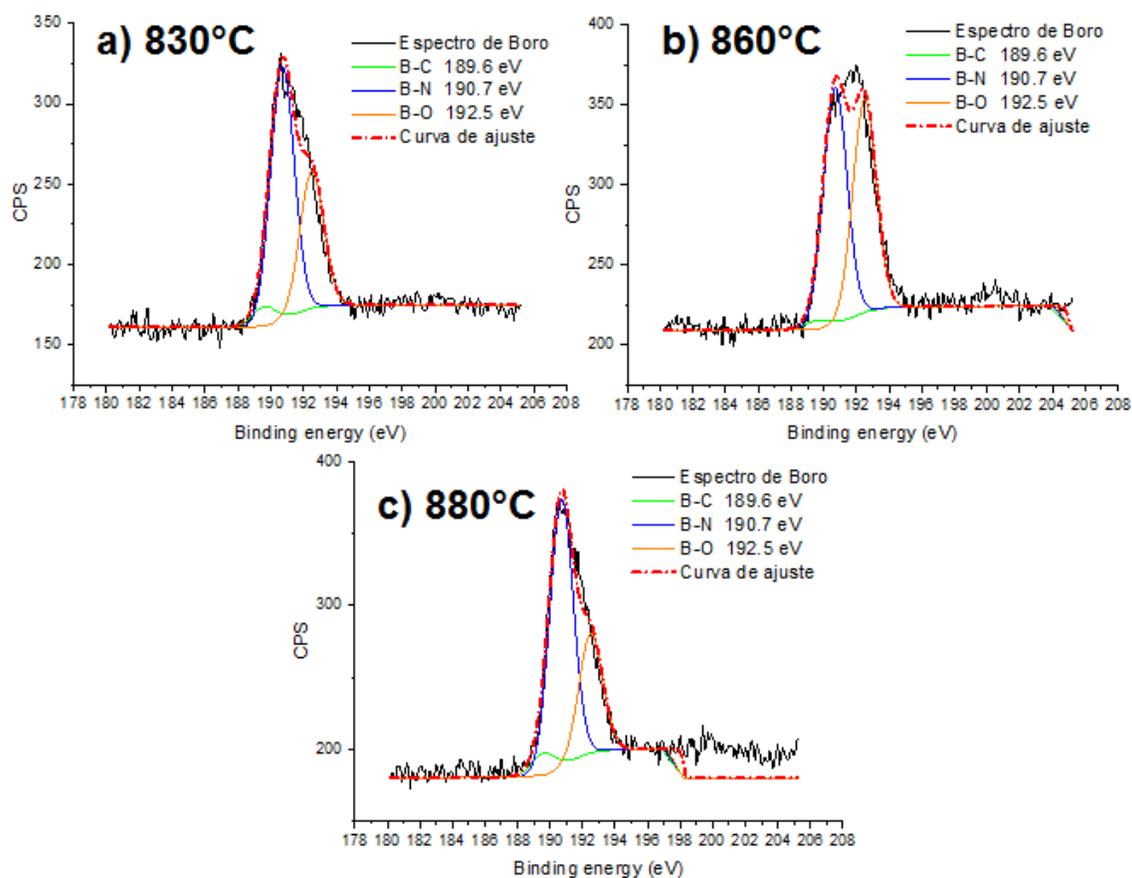


**Figura 29.** Espectros XPS correspondientes a la ventana del CARBONO (C 1s) de los BN-MWCNT a diferentes temperaturas de síntesis a) 830°C (BN 830 2.5F 2.5PB) b) 860°C (BN 860 2.5F 2.5PB) c) 880°C (BN 880 2.5F 2.5PB)

Por otro lado, en la misma [Figura 29](#) es posible apreciar que las especies que siguen en abundancia son del tipo C-C (285.5 eV), C-N (286.4 eV) y C=O (287.5eV) en ese orden. No obstante, la especie C-B (283.5 eV) es muy escasa, aunque suficiente para confirmar la presencia de boro en la red de los MWCNT en las tres temperaturas. Lo anterior implica en primera instancia, que el nitrógeno se incorporó en mayor proporción que el boro a la red, ya que el área de pico B-N es siempre mayor al área del pico C-B. Más adelante se cuantificará el porcentaje de ambas especies en los MWCNT.

**a) Ventana de Boro (B 1s): Dependencia con la temperatura**

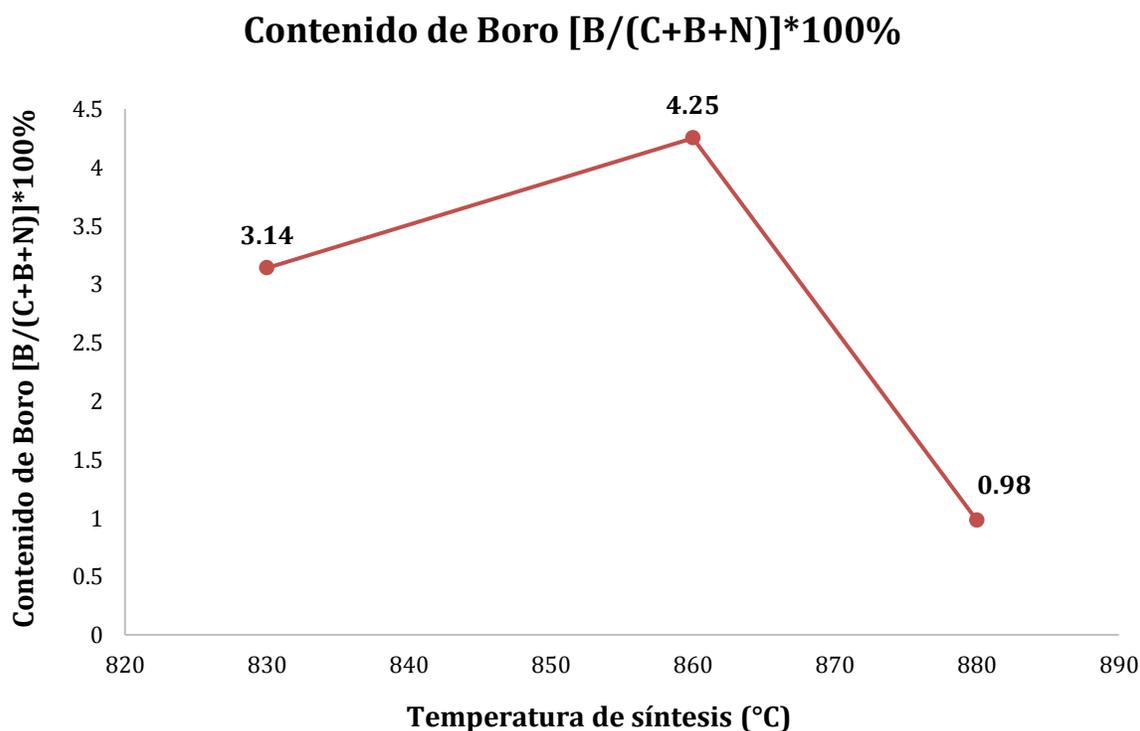
Para comprobar la incorporación del boro y nitrógeno como agentes dopantes de los MWCNT, es fundamental que además de la ventana de carbono, las ventanas de boro y nitrógeno también presenten enlaces del tipo B-C y N-C respectivamente. Primeramente, se describirá el caso de las ventanas de boro, las cuales se presentan en la [Figura 30](#).



**Figura 30.** Espectros XPS correspondientes a la ventana del BORO (B 1s) de los BN-MWCNT a diferentes temperaturas de síntesis **a) 830°C (BN 830 2.5F 2.5PB) b) 860°C (BN 860 2.5F 2.5PB) c) 880°C (BN 880 2.5F 2.5PB)**

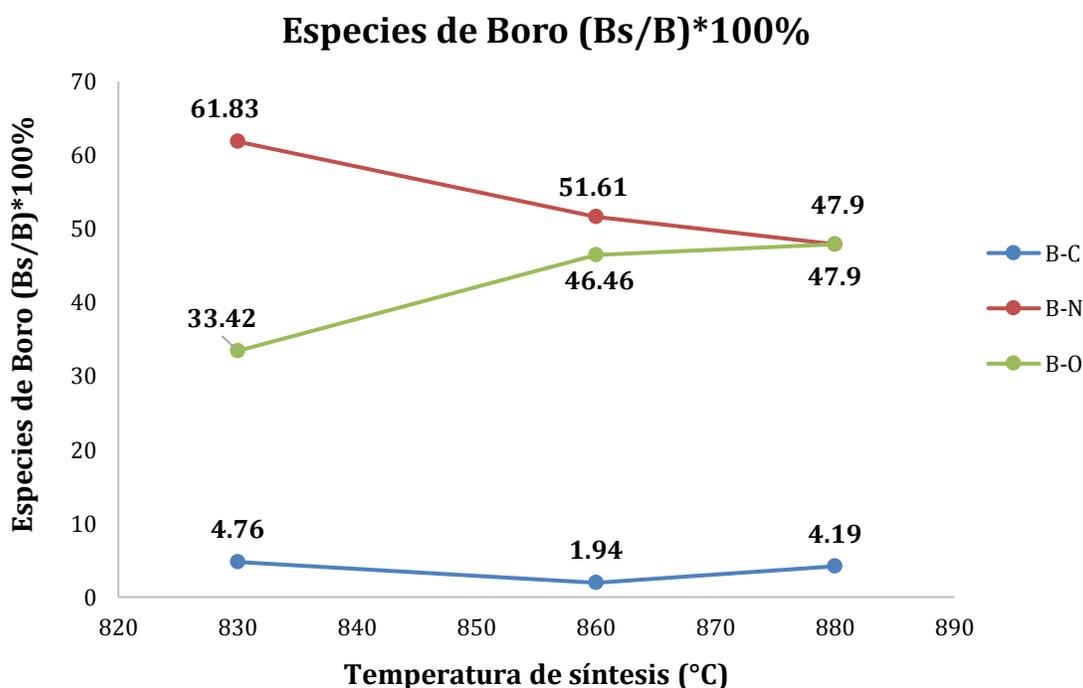
Al analizar las curvas espectrales de la [Figura 30](#) a las tres temperaturas, se puede observar claramente la presencia de tres estados químicos fundamentales: B-C, B-N y B-O. El primero de ellos verifica que precisamente el boro se ha incorporado a la red de carbono como se vio en las ventanas de carbono (C 1s) anteriormente. No obstante, veremos que no es el estado químico mayoritario. Se observa que en las tres temperaturas, el boro tiene preferencia a enlazarse con el nitrógeno ya que el pico B-N (190.7 eV) tiene generalmente una mayor área que el pico de la especie B-C (189.6 eV). Cabe mencionar que el Boro también forma especies oxidadas B-O (192.5 eV)

La grafica de la [Figura 31](#) describe la cantidad porcentual de boro presente en las muestras de BN-MWCNTs sintetizados a distintas temperaturas respecto a su cantidad másica total. Se observa que a 830°C, la cantidad de boro corresponde al 3.14% del total de masa de la muestra aproximadamente, posteriormente incrementa a su máximo de 4.25% para 860°C y finalmente, se reduce el contenido al 0.98% a 880°C.



**Figura 31.** Contenido porcentual de boro en las muestras de BN-MWCNT dependiendo de la temperatura de síntesis: 830°C, 860°C y 880°C. La cantidad se midió respecto al contenido total de carbono en cada muestra.

De la misma forma, se calculó la parte representativa de cada estado químico de boro Bs respecto a la cantidad de boro total B presente en cada muestra. Lo anterior dependiendo de la temperatura de síntesis. La grafica de la [Figura 32](#) puntualiza que la especie mayoritaria (B-N) decrece con el incremento de temperatura de 61.83% para 830°C a 47.90% para 880°C. De forma contraria, al incrementar la temperatura, veremos mayor presencia de oxígeno B-O. Finalmente, la especie minoritaria (B-C), presenta casi el mismo porcentaje en las temperaturas de los extremos: 4.76% y 4.19% para 830°C y 880°C respectivamente. Con esta premisa, podemos asumir que estas últimas dos temperaturas son ideales para la incorporación de boro en la red ya que en estos puntos la especie B-C es más abundante.

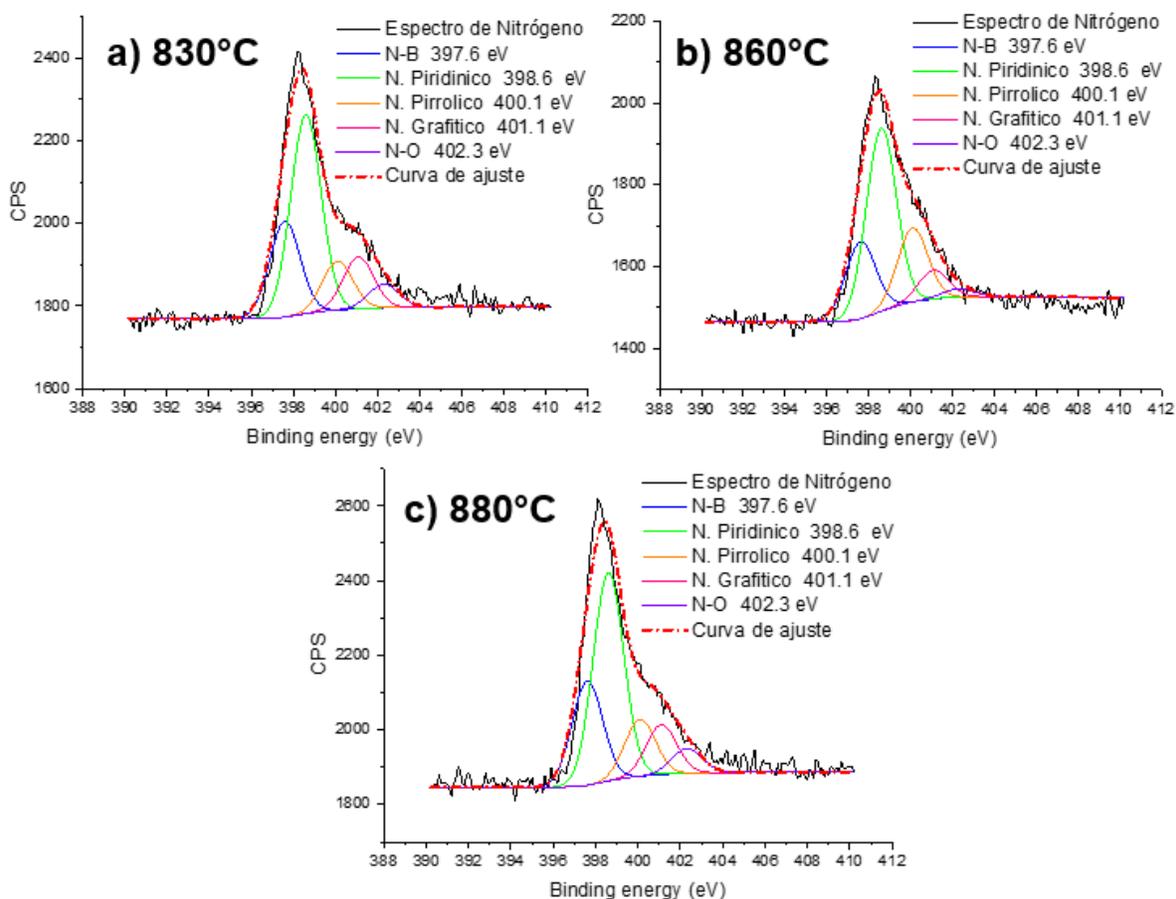


*Figura 32. Porcentaje de especies boro Bs en las muestras de BN-MWCNT en función de la temperatura de síntesis: 830°C, 860°C y 880°C.*

**b) Ventana de Nitrógeno (N 1s): Dependencia con la temperatura**

Las ventanas de nitrógeno (N 1s) para las muestras BN 830 2.5F 2.5PB, BN 860 2.5F 2.5PB y BN 880 2.5F 2.5PB se muestran en la [Figura 33](#). Estas mostraron cinco tipos de enlace diferentes: nitrógeno bórico N-B, nitrógeno-oxígeno N-O, nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrolico y nitrógeno grafitico. Los últimos tres corroboran la incorporación de nitrógeno a la red hexagonal de carbono, pues representan enlaces del tipo N-C donde el nitrógeno

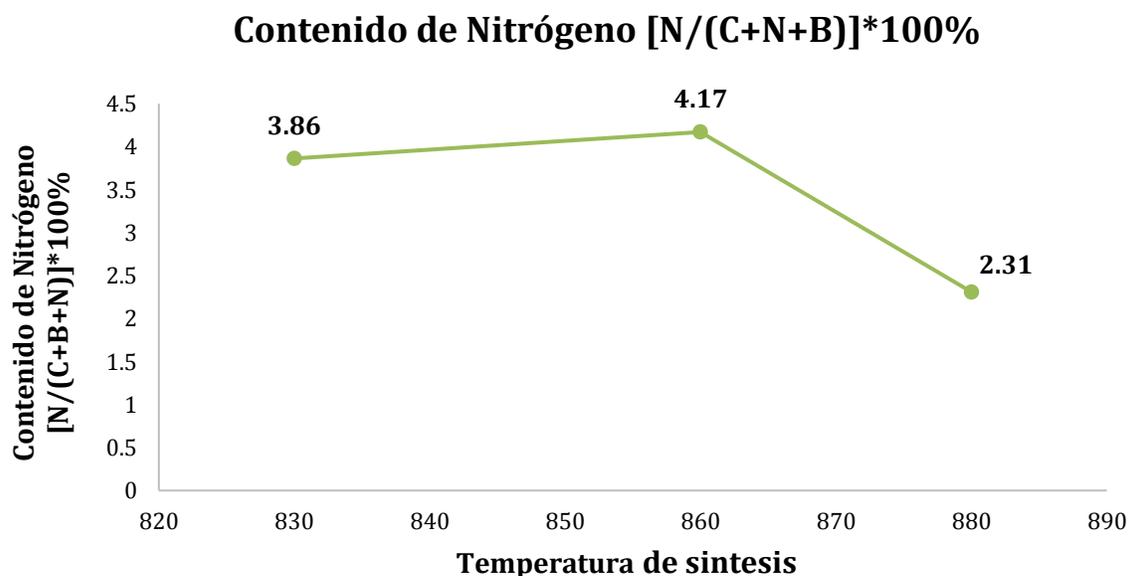
presenta diferente número de coordinación. También se observa que el nitrógeno piridinico (398.6 eV) es el de mayor abundancia en las tres temperaturas, seguido por el nitrógeno bórico N-B (397.6 eV), especie que además revalida la presencia de enlaces nitrógeno-boro vistos previamente en las ventanas de boro (B 1s). De igual manera, el nitrógeno pirrólico es abundante en los BN-MWCNT a las tres temperaturas de síntesis.



**Figura 33.** Espectros XPS correspondientes a la ventana del NITROGENO (N 1s) de los BN-MWCNT a diferentes temperaturas de síntesis a) 830°C (BN 830 2.5F 2.5PB) b) 860°C (BN 860 2.5F 2.5PB) c) 880°C (BN 880 2.5F 2.5PB).

El contenido total de nitrógeno N en las muestras BN 830 2.5F 2.5PB, BN 860 2.5F 2.5 PB y BN 880 2.5F 2.5PB se puede apreciar explícitamente en la gráfica de la Figura 34, veremos que alcanza su punto máximo a 860°C, donde se aproxima al 4.17% respecto a la masa total de la muestra. Al aumentar la temperatura a 880°C se presenta el porcentaje mínimo de nitrógeno que equivale a 2.31%. No obstante, para conocer a detalle la contribución de cada

especie de nitrógeno Ns a la cantidad total de nitrógeno N de cada muestra se generó la gráfica de la [Figura 35](#).

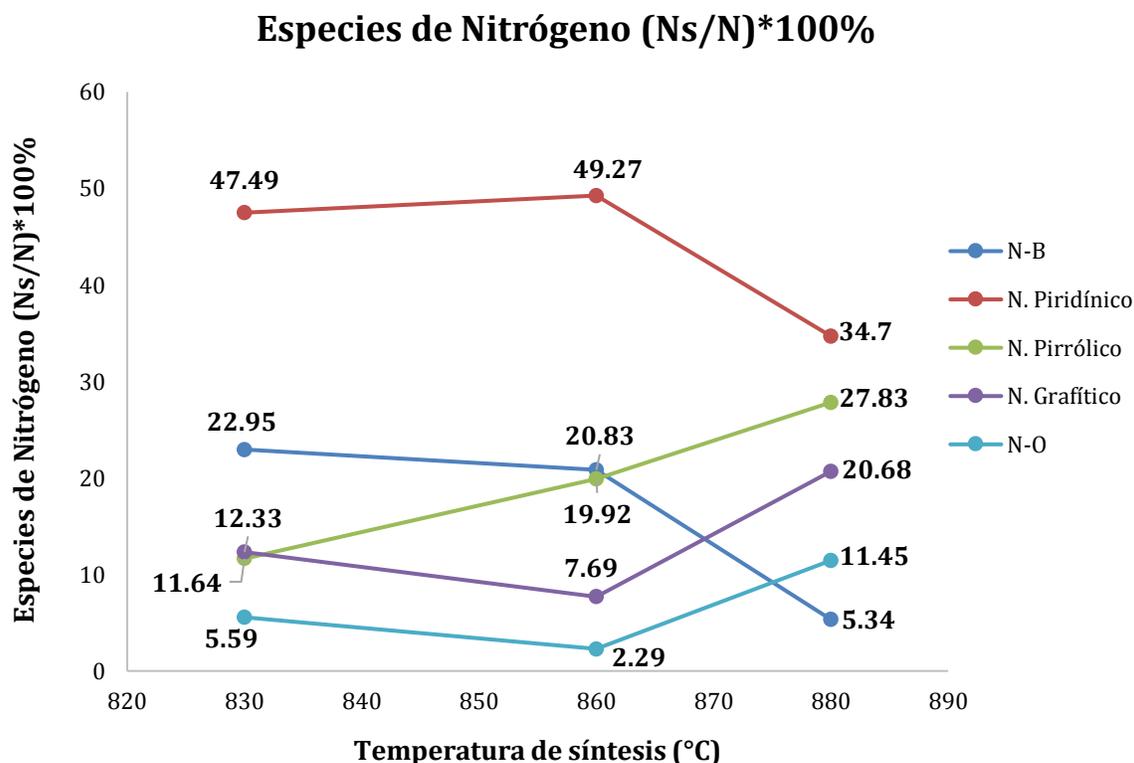


*Figura 34. Contenido porcentual de Nitrógeno N en las muestras de BN-MWCNT dependiendo de la temperatura de síntesis: 830°C, 860°C y 880°C. La cantidad se midió respecto al contenido total de carbono en cada muestra.*

De la gráfica de la [Figura 35](#), se observa que la especie más cuantiosa (nitrógeno piridínico) disminuye en abundancia a medida que se incrementa la temperatura, presentando un porcentaje de 47.75% para la síntesis a 830°C y 34.70% para 880°C. Lo mismo ocurre con el nitrógeno bórico N-B, con mayor abundancia en una temperatura de 830°C, representando el 20.95% del total de nitrógeno de la muestra. Sin embargo, el nitrógeno grafitico presenta un comportamiento opuesto y aumenta su abundancia a medida que incrementa la temperatura, pues a 880°C tiene su cúspide y representa el 20.68% del nitrógeno total en la muestra. El nitrógeno pirrólico también incrementa su abundancia a medida que aumenta la temperatura, pues para 830 °C representaba el 11.64% del nitrógeno total N de la muestra y aumento a 27.83% para una temperatura de síntesis de 880°C, es decir, más del triple.

Es importante destacar que una alta concentración de nitrógeno piridínico es favorable, ya que los MWCNT que presentan esta especie tiene una destacada actividad electrocatalítica [38]. Se considera que la incorporación de boro a la red como agente codopante influyo en

este destacado resultado, ya que normalmente en los MWCNT dopados únicamente con nitrógeno (N-MWCNT) no predomina esta especie [39].



*Figura 35. Porcentaje de especies nitrógeno Ns respecto al total de nitrógeno N en las muestras de BN-MWCNT en función de la temperatura de síntesis: 830°C, 860°C y 880°C.*

### Efecto del precursor de boro en la presencia de nitrógeno piridinico en los BN-MWCNT

Debido a que la temperatura de 830°C presenta la mayor abundancia de nitrógeno piridinico, para confirmar que efectivamente la incorporación de boro influyo en la generación de un pico notable de esta especie, se sintetizó una muestra blanco de la reacción anterior, esta vez sin precursor de boro, es decir N-MWCNT, empleando los mismos parámetros de la reacción 1. De igual manera, se realizó un blanco de la reacción 3 (aquella sintetizada a 880°C), ya que esta presenta alto nivel de nitrógeno gráfico y de la especie B-C. La síntesis del primer blanco mencionado corresponde a la reacción 8 (N 830 2.5F) y la segunda a la reacción 9 (N 880 2.5F) de la [Tabla 3](#).

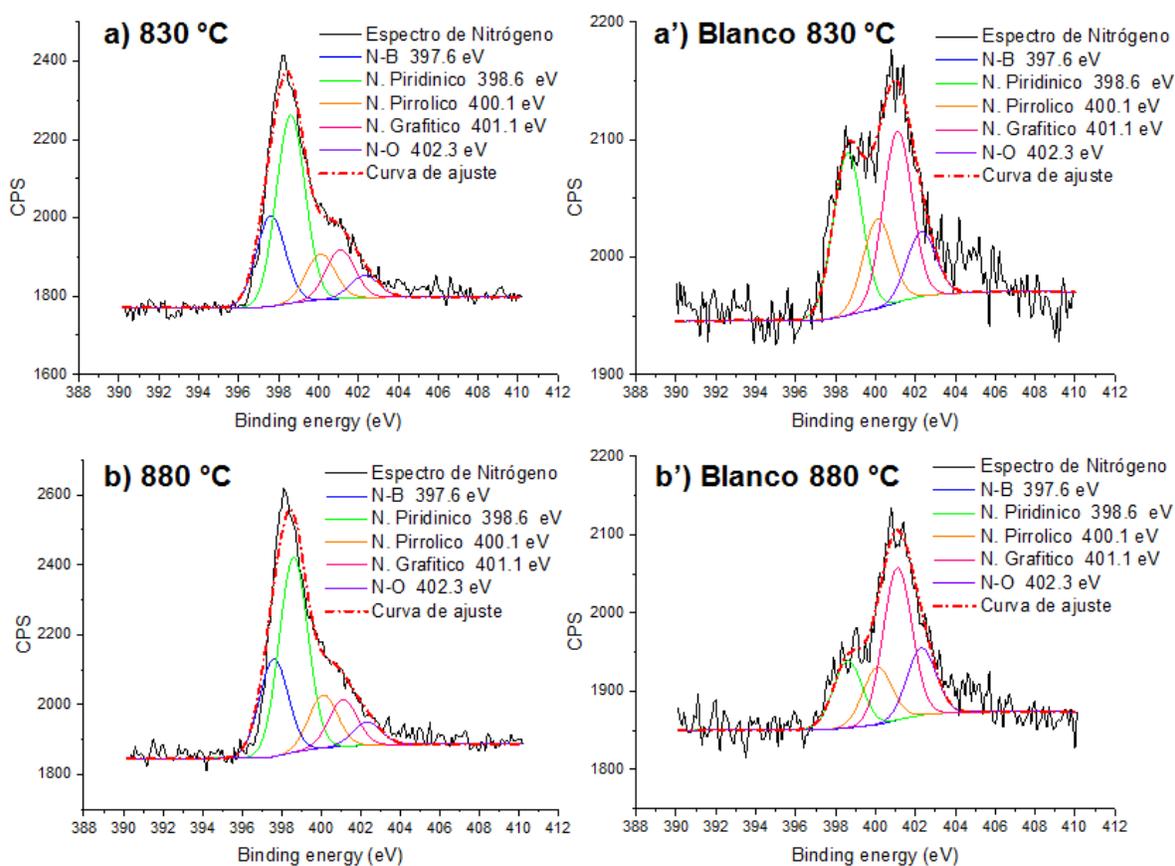
La [Figura 36](#) contrasta las ventanas de nitrógeno (N 1s) de las reacciones con precursor de boro BN-MWCNT [incisos a) y b)] con sus respectivas reacciones blanco N-MWCNT

[incisos a') y b')] a las temperaturas de 830°C y 880 °C. En las ventanas de las muestras blanco, se comprueba efectivamente una reducción considerable del pico de nitrógeno piridinico (398.6 eV), que ya no es la especie predominante.

Como se mencionó anteriormente, en la muestra BN 830 2.5F 2.5PB (Figura 36a), el nitrógeno piridinico corresponde al 47.49% del nitrógeno total. Sin embargo, en su muestra blanco BN 830 2.5F (Figura 36a'), esta especie se redujo al 33.32%.

A una temperatura de 880°C, como es el caso de la muestra BN 880 2.5F 2.5PB (Figura 36b), el nitrógeno piridinico corresponde al 34.7% del nitrógeno total. No obstante, en su muestra blanco BN 880 2.5F (Figura 36b'), este estado químico se reduce al 19.53%.

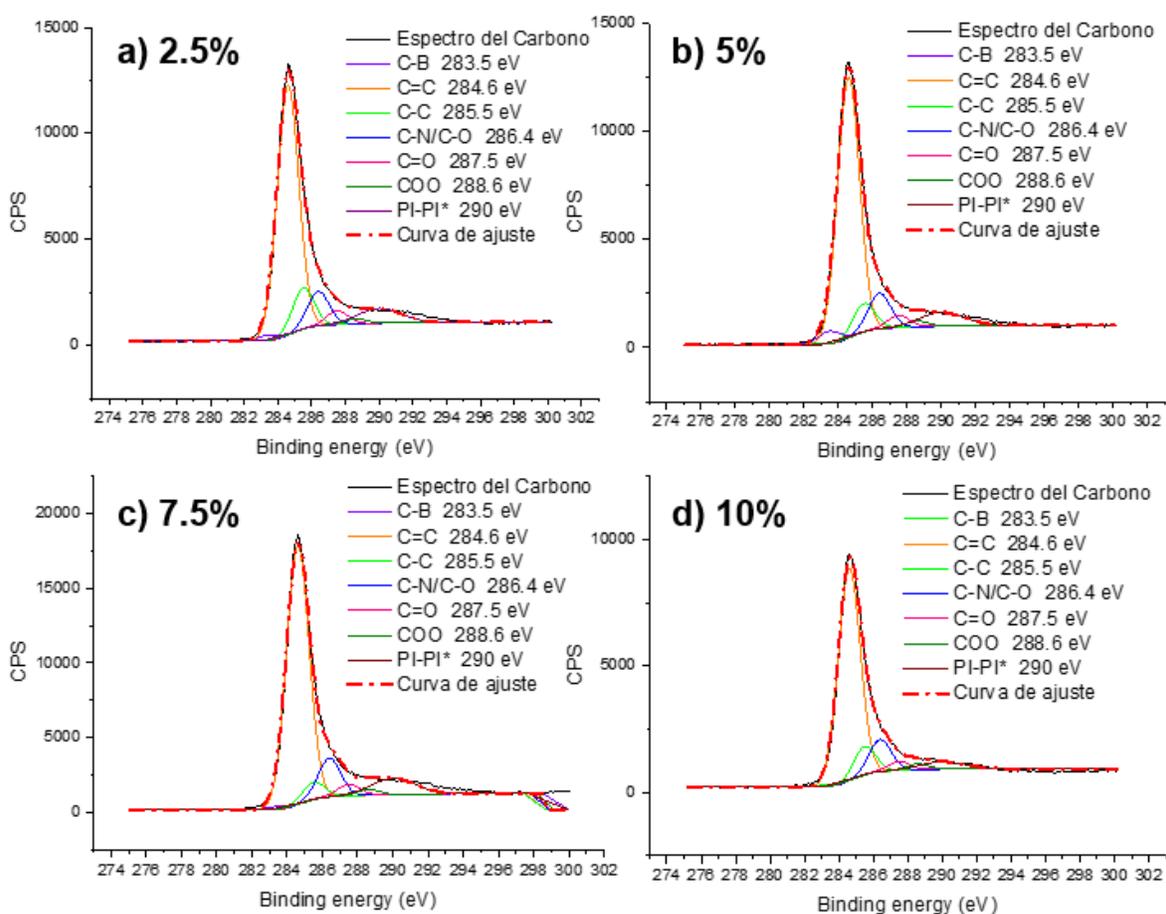
Es importante notar que en ambos blancos, ahora el nitrógeno grafítico (401.1 eV) es la especie mayoritaria que constituye el 35.12% y 44.28% del total de nitrógeno N para las muestras de temperaturas de 830°C y 880°C respectivamente. Esto un cambio importante.



**Figura 36.** Ventanas de NITROGENO (N 1s) de las reacciones a 830°C y 880°C y sus respectivos blancos **a)** BN 830 2.5F 2.5PB **a')** N 830 2.5F (blanco) **b)** BN 830 2.5F 2.5PB **b')** N 830 2.5F (blanco)

## Efecto de la concentración de Ferroceno en la estructura química de los BN-MWCNT

Al igual que con la temperatura, en este apartado se describirán y analizarán los espectros correspondientes a las ventanas de carbono (C 1s), boro (B 1s) y nitrógeno (N 1s) de algunas muestras de BN-MWCNT. Sin embargo, aquí se determinará el efecto de la concentración del ferroceno como catalizador en los estados químicos de los elementos presentes en los BN-MWCNT. Las concentraciones empleadas son las que se mencionaron con anterioridad en el estudio de morfología por TEM: 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso, las cuales corresponden a las síntesis: BN 830 2.5F 2.5PB, BN 830 5F 2.5PB, BN 830 7.5F 2.5PB y BN 830 10F 2.5PB (reacciones 1, 4, 5 y 6 respectivamente). Las ventanas de carbono (C 1s) propias a estas síntesis se pueden observar en la [Figura 37](#).

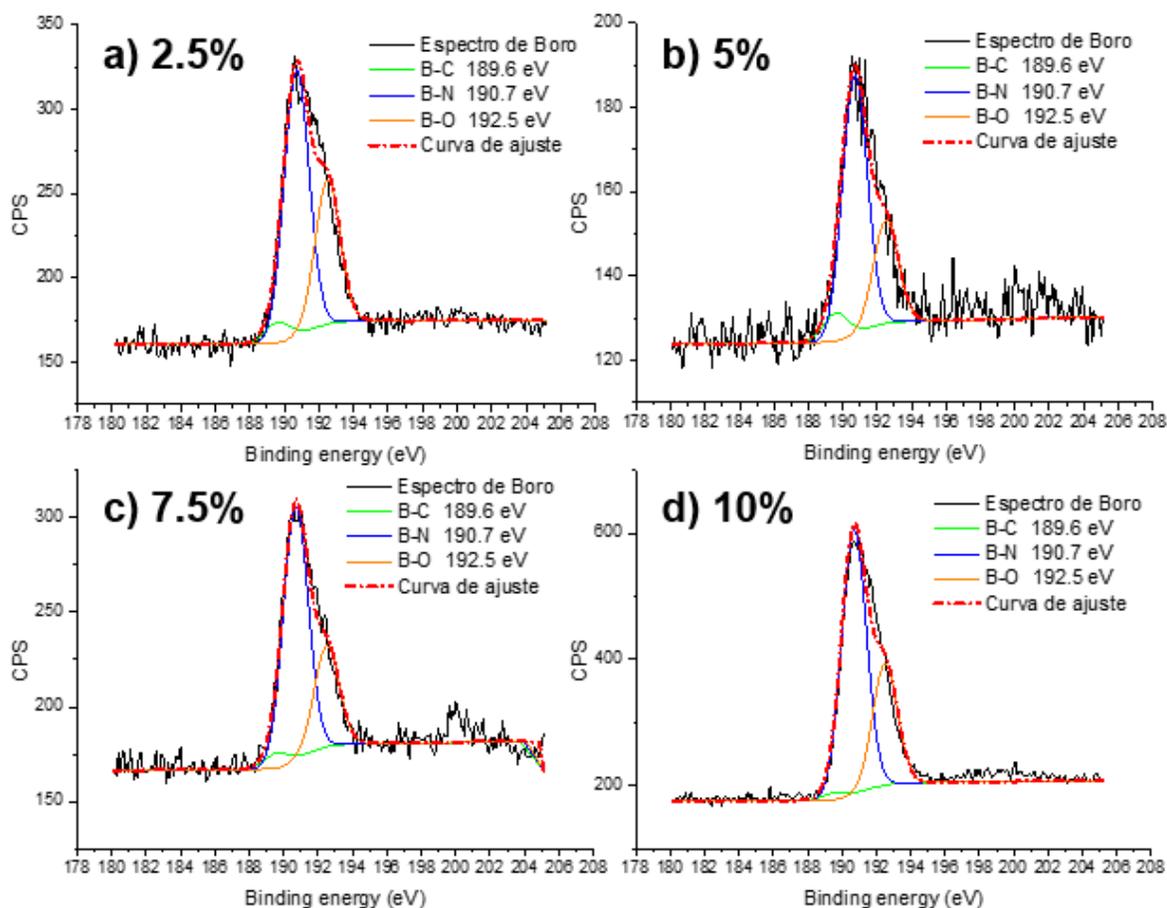


**Figura 37.** Espectros XPS correspondientes a la ventana del CARBONO (C 1s) de los BN-MWCNT sintetizados con diferentes concentraciones de catalizador: Ferroceno **a)** 2.5% (BN 830 2.5F 2.5PB) **b)** 5% (BN 830 5F 2.5PB) **c)** 7.5% (BN 830 7.5F 2.5PB) **d)** 10% (BN 830 10F 2.5PB)

En primer lugar veremos que los estados químicos que aparecen en las ventanas de carbono (C 1s) de estas muestras son todos los descritos en la [Tabla 9](#), es decir, los mismos siete que se mencionaron en el estudio de la estructura química por temperatura. Sin embargo, para comprobar la incorporación de boro y nitrógeno en la red, también estudiaremos las ventanas de estos elementos para verificar la presencia de las especies B-C y N-C.

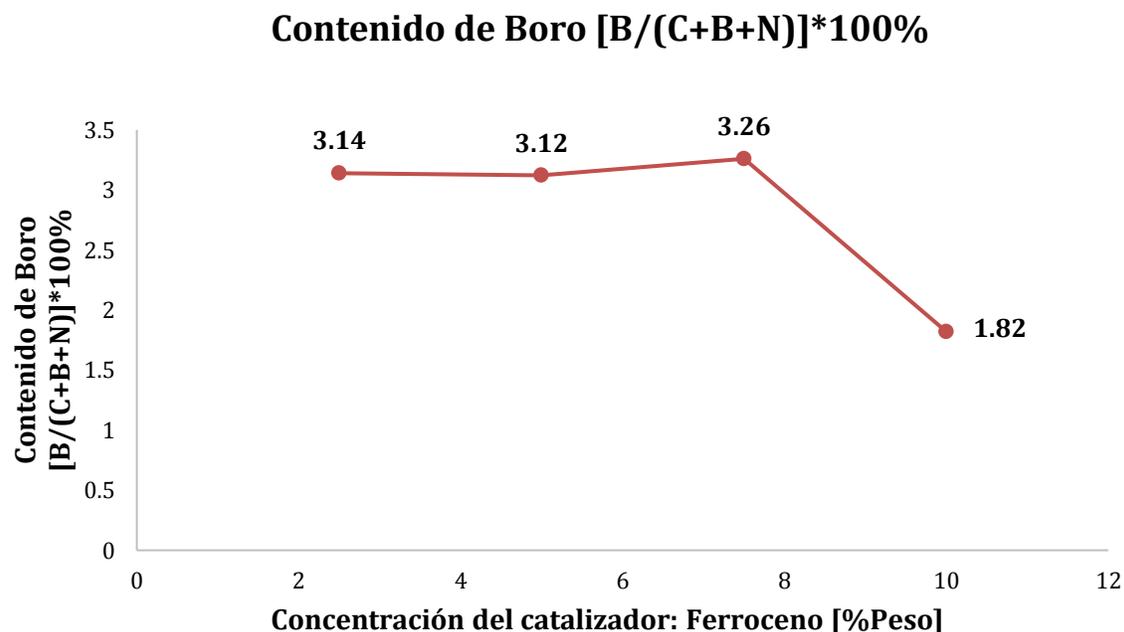
**a) Ventana de Boro (B 1s): Dependencia con la concentración de Ferroceno**

Las ventanas de boro (B 1s) de las muestras en estudio se observan en la [Figura 38](#). Es importante destacar que la especie mayoritaria en todas las concentraciones de ferroceno es B-N (190.7 eV) nuevamente. Además, la presencia de la especie B-C (189.6 eV) corrobora el dopaje químico de la red hexagonal de carbono con átomos de boro.



**Figura 38.** Espectros XPS correspondientes a la ventana del BORO (B 1s) de los BN-MWCNT sintetizados con diferentes concentraciones de catalizador: Ferroceno **a)** 2.5% (BN 830 2.5F 2.5PB) **b)** 5% (BN 830 5F 2.5PB) **c)** 7.5% (BN 830 7.5F 2.5PB) **d)** 10% (BN 830 10F 2.5PB)

La cantidad de boro total B en cada una de las muestras se esclarece en la gráfica de la [Figura 39](#), donde B es dependiente de la concentración de Ferroceno empleado en la reacción de síntesis.

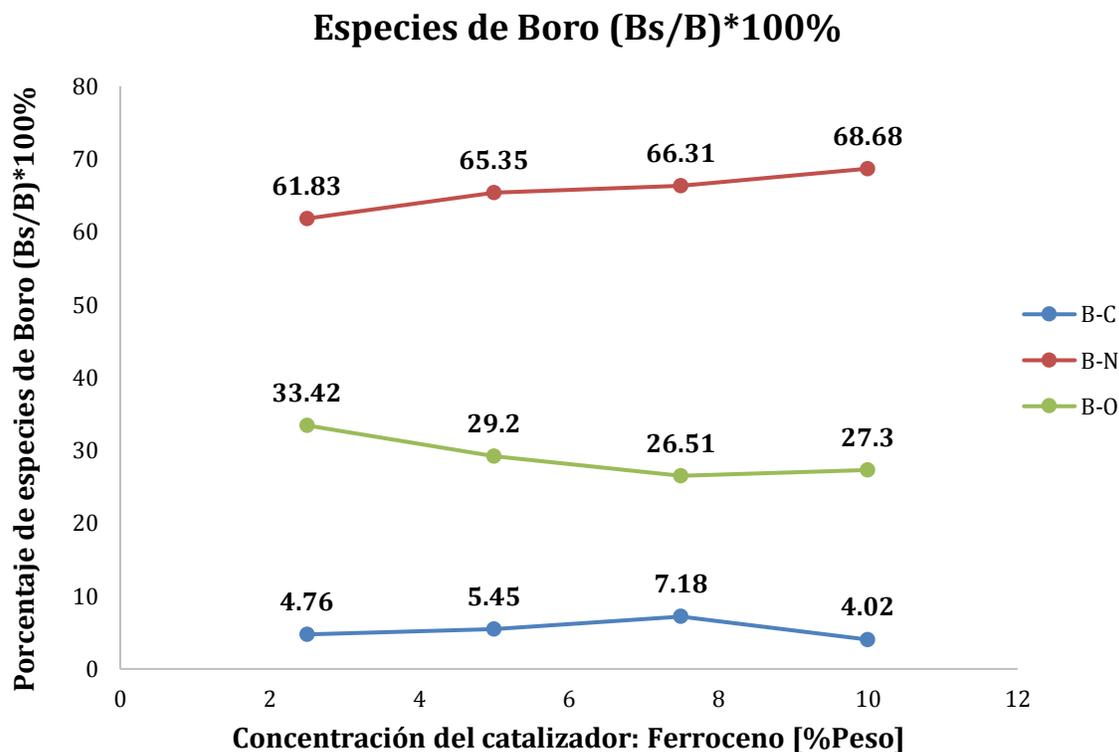


*Figura 39. Contenido porcentual de BORO en las muestras de BN-MWCNT dependiendo de la concentración de reactivo catalizador en la síntesis: 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso.*

De la gráfica anterior se observa que la muestra con mayor cantidad de boro es aquella con una concentración de 7.5% de ferroceno, donde la abundancia de boro es del 3.25% de la masa total de la muestra. Es importante recordar que esta reacción (BN 830 7.5F 2.5PB) fue una de las que presento mayor rendimiento además de una morfología destacada, por lo que es la más favorable en términos incorporación de boro a la red hexagonal de carbono de los MWCNT. El comportamiento de la gráfica hace notar que después de esta concentración de ferroceno existe un decremento considerable en la abundancia de boro. Para una concentración del 10% de ferroceno se tiene el porcentaje de boro mínimo, esto es 1.82%, por lo que claramente este parámetro de concentración no favorece a la reacción en términos de dopaje con boro.

Además de lo anterior, es importante conocer la abundancia de las especies de boro Bs presentes en cada muestra y su porcentaje respecto al total de boro B. La grafica de la [Figura 40](#) cumple la función anterior. De acuerdo a esta, la especie B-N incrementa en porcentaje a

medida que incrementa la concentración de ferroceno en la muestra. Es posible observar que también se reduce la cantidad de boro con oxígeno B-O conforme aumenta la concentración de este reactivo catalizador. Además es importante notar que con una concentración de 7.5% de ferroceno en la síntesis, la cantidad de la especie B-C es máxima, representado el 7.18%. Por lo que claramente este parámetro corrobora que la mayor cantidad de dopaje de boro ocurre en la muestra BN 830 7.5F 2.5B.

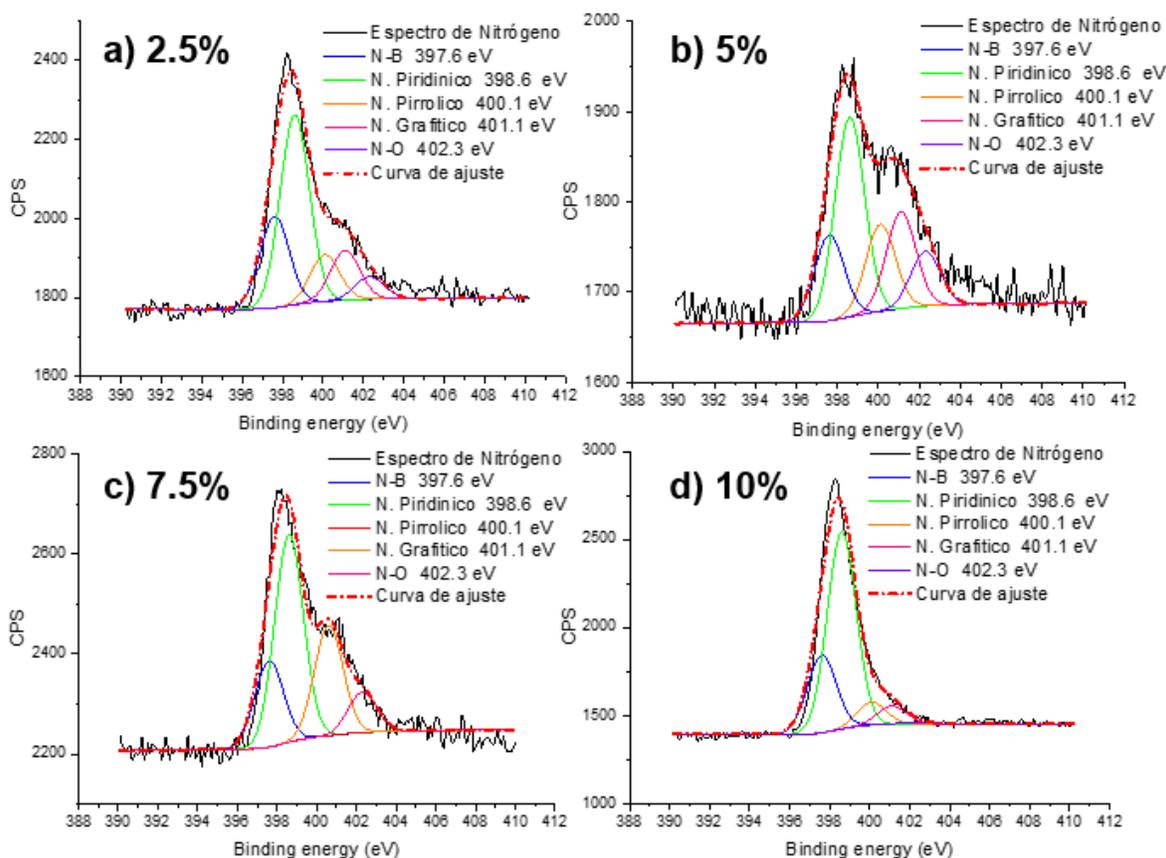


*Figura 40. Porcentaje de especies boro Bs respecto al total de boro B en las muestras de BN-MWCNT en función de la concentración de catalizador en la síntesis: 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso.*

**b) Ventana de Nitrógeno (N 1s): Dependencia con la concentración de Ferroceno**

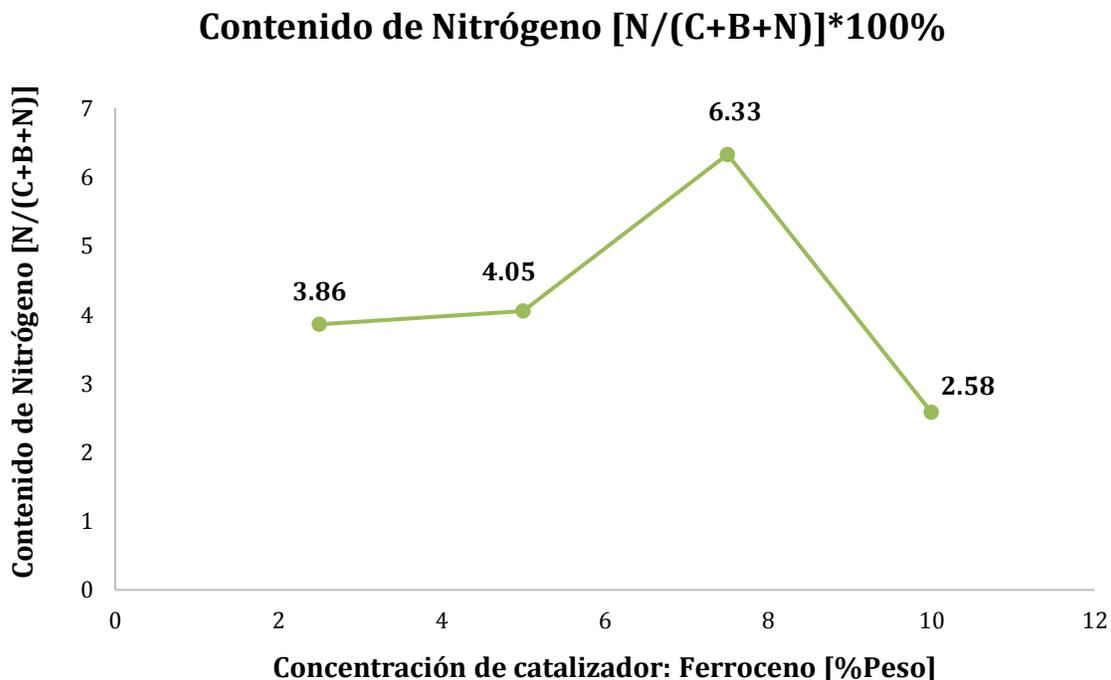
Por otro lado, las ventanas de nitrógeno (N 1s) de estas muestras se presentan en la [Figura 41](#). Como se puede apreciar, la especie de nitrógeno piridinico (398.6 eV) es mayoritaria en todas las concentraciones de ferroceno y también abunda el nitrógeno bórico N-B (397.6). Lo anterior indica que los BN-MWCNT de estas muestras tienen alta actividad catalítica. Otro factor de importancia es la apreciación de los picos correspondiente al nitrógeno

grafítico (401.1 eV) y nitrógeno pirrólico (400.1 eV) lo cual confirma la incorporación de nitrógeno a la red hexagonal de los MWCNT como agentes dopantes.



**Figura 41.** Espectros XPS correspondientes a las ventanas del NITROGENO ( $N 1s$ ) de los BN-MWCNT a diferentes concentraciones de Ferroceno a) 2.5% (BN 830 2.5F 2.5PB) b) 5% (BN 830 5F 2.5PB) c) 7.5% (BN 880 7.5F 2.5PB) d) 10% (BN 830 10F 2.5PB)

La grafica de la [Figura 42](#) describe la incorporación total de nitrógeno en cada una de las muestras en función de la concentración de ferroceno. Nuevamente es apreciable que la concentración de 7.5% en peso de ferroceno es la que propicia mayor porcentaje de especie dopante en la estructura (en este caso, de nitrógeno), el cual representa el 6.33% de la masa total de la muestra. La tendencia indica que el incremento de concentración de ferroceno favorece la incorporación de nitrógeno. No obstante, hay un decaimiento considerable a partir de una concentración de 10% en peso de ferroceno, donde la cantidad de nitrógeno es la mínima registrada y corresponde al 2.58% de la masa total de la muestra, por lo que este último parámetro no es óptimo para el dopaje de los MWCNT con nitrógeno.



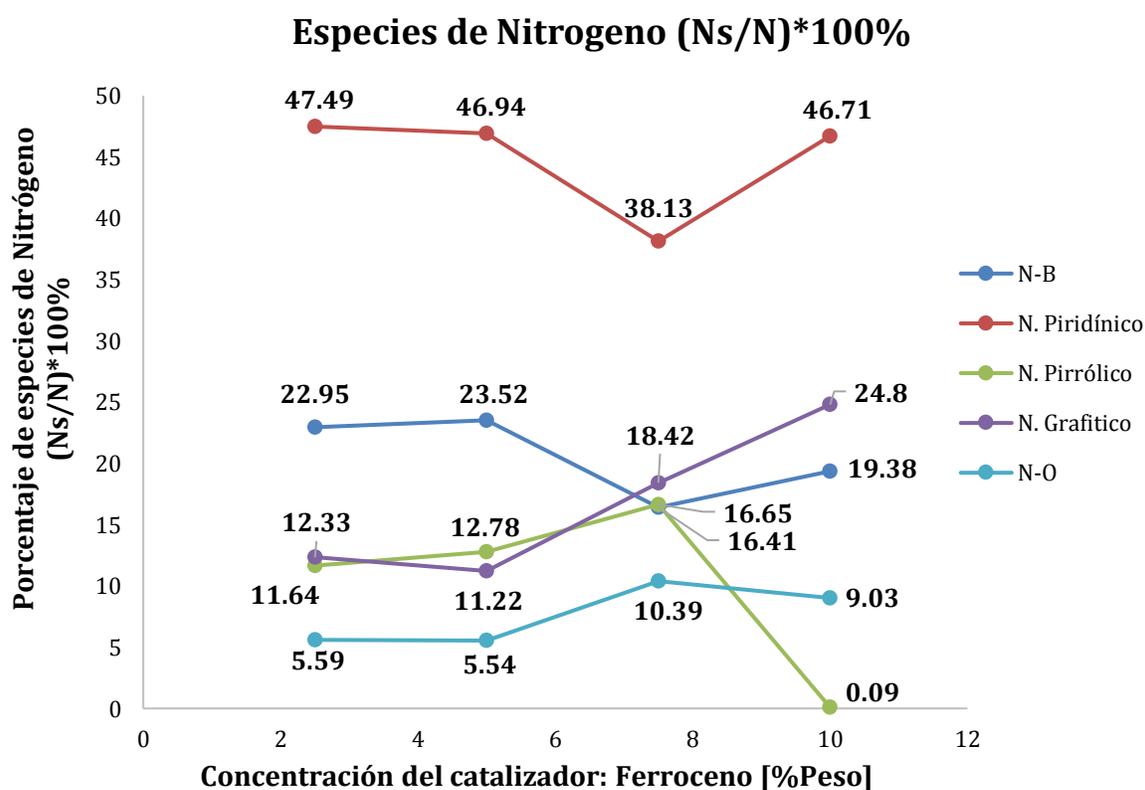
*Figura 42. Contenido porcentual de NITRÓGENO en las muestras de BN-MWCNT en función de la concentración de reactivo catalizador en la síntesis: 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso.*

La grafica de la [Figura 43](#) explica detalladamente la contribución de cada especie de nitrógeno Ns al contenido total de nitrógeno N. Primeramente, se observa que el nitrógeno piridinico corresponde a casi la mitad del nitrógeno total en todas las concentraciones de ferroceno. Lo anterior exceptuando la muestra con concentración de 7.5 % en peso de ferroceno, aquí se obtuvo la mínima cantidad de nitrógeno piridínico, lo cual corresponde a 38.13% del nitrógeno total N de los BN-MWCNT. Es importante destacar que el incremento de concentración de ferroceno también favorece la abundancia de nitrógeno grafítico, pues incremento de 12.33% a 24.80% al aumentar del 2.5% al 10% la concentración de ferroceno, es decir, ¡a más del doble!

Por su parte, la especie N-B permanece casi constante en todas las concentraciones de ferroceno. Presenta su mayor abundancia con una concentración de 2.5% en peso de ferroceno y corresponde al 22.95% del total de nitrógeno y su menor abundancia es al 10% de concentración de ferroceno, representando el 19.38% del nitrógeno total, una variación poco significativa.

Por otro lado, el nitrógeno pirrólico va al alza conforme aumenta la concentración de ferroceno en las muestras, alcanzando su máximo a una concentración de 7.5% en peso de ferroceno, esto es el 16.65% del nitrógeno total, por lo que prácticamente iguala la especie N-B (16.41%) en esa muestra específica, sin embargo, al aumentar la concentración de catalizador del 7.5% al 10%, el nitrógeno pirrólico se reduce drásticamente al mínimo registrado, es decir el 0.09%, por lo que esta especie es casi nula.

Finalmente, el nitrógeno con oxígeno N-O es la especie que es menos cuantiosa en general. No obstante, parece que tiende a incrementar su concentración a medida que aumenta el catalizador en la síntesis, es notable que las muestras con una concentración de ferroceno del 7.5% y 10% presentan la mayor cantidad de esta especie, en estos casos N-O corresponde al 10.39% y 9.03 del nitrógeno total respectivamente. Analizando detenidamente la gráfica de la misma [Figura 43](#), se nota que es casi el doble que para las muestras con una concentración de ferroceno del 2.5% y 5%, donde la especie N-O es el 5.59% y 5.54% del nitrógeno total respectivamente.



**Figura 43.** Porcentaje de especies nitrógeno Ns respecto al total de nitrógeno N en las muestras de BN-MWCNT en función de la concentración del reactivo catalizador en la síntesis: 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso.

## 4.3 Estudio de estabilidad por cálculos de primeros principios

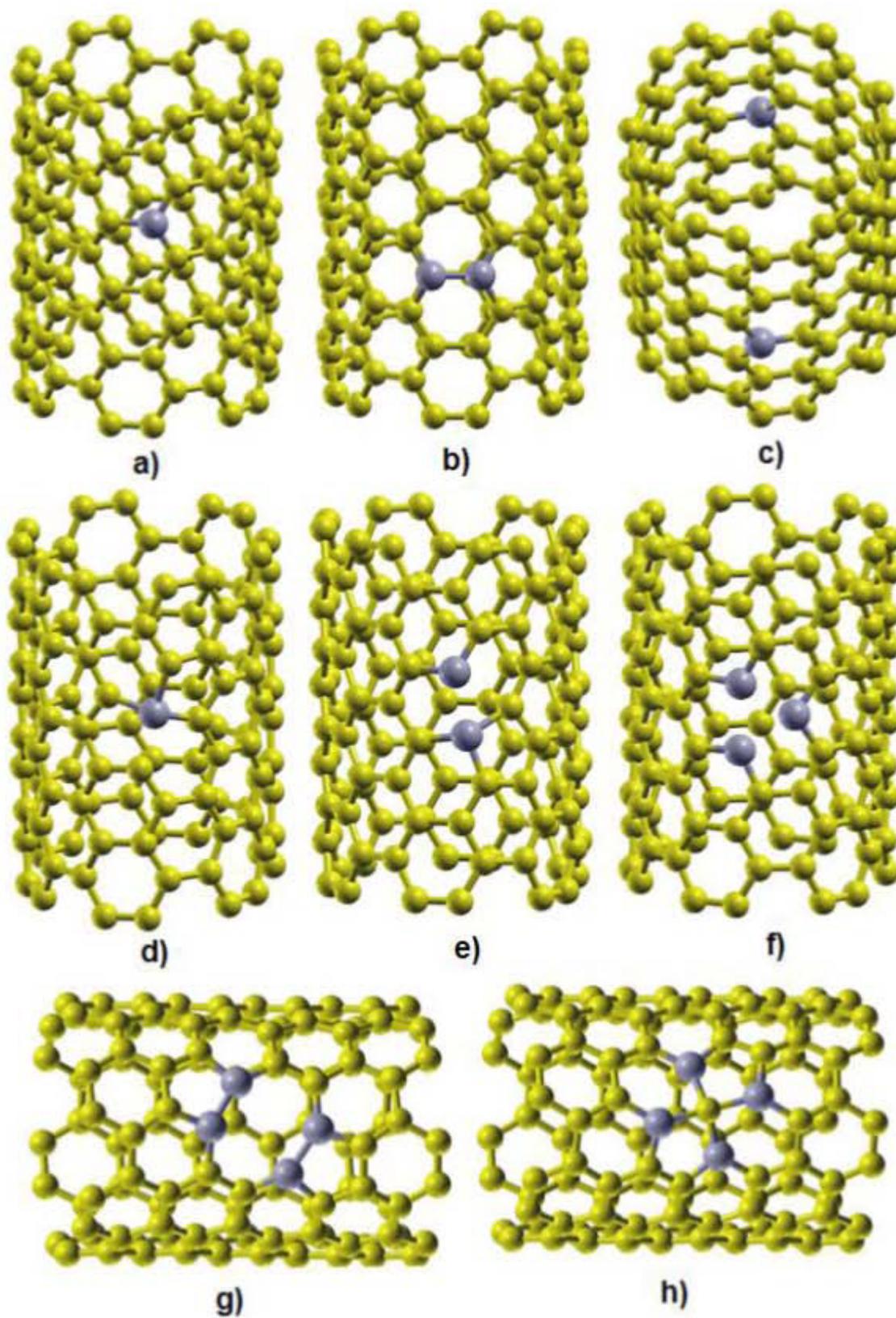
En este apartado se describirá el análisis termodinámico de diferentes estructuras de CNT mediante el formalismo de energías de formación. Las energías y posiciones atómicas de las estructuras relajadas de CNT fueron obtenidas mediante cálculos de primeros principios basados en Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Se definirá la estructura de CNT dopada con boro más estable; la estructura de CNT dopada con nitrógeno más estable y finalmente la estructura de CNT codopada con boro y nitrógeno de mayor estabilidad.

### 4.3.1 Estudio de estabilidad termodinámica de B-CNT

Las estructuras de CNT dopadas con boro que se estudiaron mediante DFT se resumen en la [Tabla 10](#). Aquí se describe la energía de formación E.F. de cada una, es decir, la energía por átomo que posee el CNT (meV-a). La columna  $n_c$  denota el número de átomos de carbono,  $n_b$  el número de átomos de boro y  $n_v$  la cantidad de vacancias que presenta la estructura. Como se observa, algunas configuraciones adquirieron una conformación distinta después de realizar el cálculo de relajación, por lo que, su configuración inicial propuesta es inestable en términos energéticos, tal es el caso del inciso d), e) y g). Las [Figura 44](#) ilustra las configuraciones finales (estructuras relajadas) de los B-CNT descritos en la [Tabla 10](#).

**Tabla 10. Energías de formación de B-CNT estudiados mediante DFT**

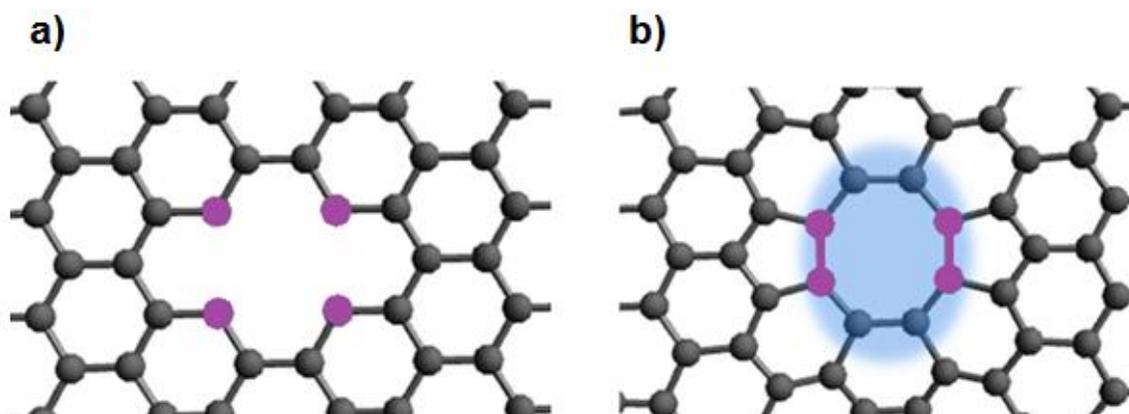
Inciso	Descripción del dopaje	$n_c$	$n_b$	$n_v$	EF(meV-a)
a)	Grafítico 1B	119	1	0	74.31
b)	Grafítico 2B (1° vecinos)	118	2	0	74.64
c)	Grafítico 2B (12° vecinos)	118	2	0	66.12
d)	Defecto de una vacancia inducido por 1 Boro (Configuración inicial: 1-Borinínico)	118	1	1	108.85
e)	Defecto de una vacancia inducido por 2 Boros (Configuración inicial: 2-Borinínico)	117	2	1	93.40
f)	3-Borinínico	116	3	1	73.18
g)	Defecto de dos vacancias inducido por 4 Boros (Configuración inicial: 4-Borinínico)	114	4	2	70.88
h)	Defecto $CB_4$	115	4	1	<b>63.21</b>
	Borólico	118	1	1	No estable



*Figura 44. Estructuras relajadas de B-CNT obtenidas mediante cálculos de DFT y estudiadas mediante formalismo de estabilidad termodinámica por ecuaciones de energía de formación.*

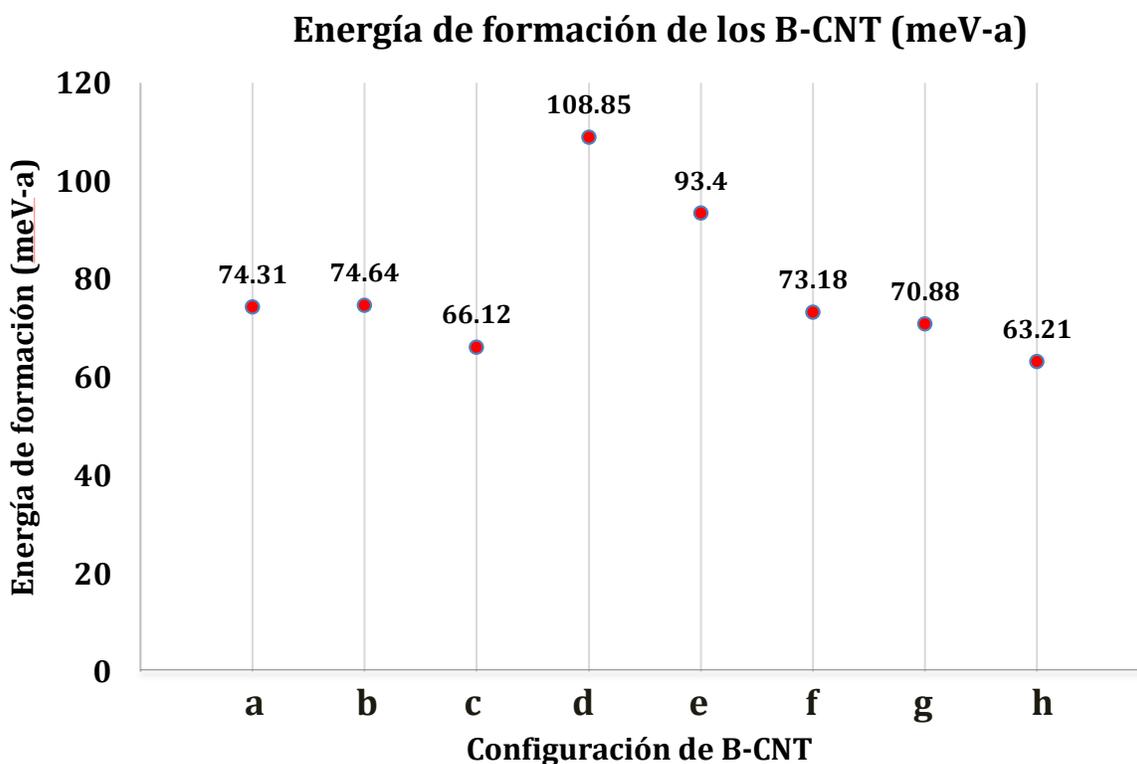
El caso de la estructura de B-CNT con un átomo boro en posición borinónica (1-Borinónico) demuestra que después del cálculo de relajación, el B-CNT modifica considerablemente las posiciones de sus átomos y se genera un nuevo defecto estructural (el átomo de boro adquiere un número de coordinación de 3 en lugar de 2), debido a su nueva geometría se nombró como: Defecto de una vacancia inducido por 1 átomo de boro (Figura 44d). Las configuraciones de dopaje del tipo 2-Borinónico y 4-Borinónico de igual forma adaptan las posiciones de sus átomos generando otro tipo de defecto en el B-CNT, los cuales se pueden observar en los incisos e) y g) de la Figura 44 respectivamente. Las demás configuraciones de B-CNT propuestas no modificaron drásticamente sus posiciones atómicas después de los cálculos de relajación. Sin embargo, el cálculo para la configuración de boro en posición borónica indicó que este tipo de dopaje era inestable termodinámicamente.

Por las características geométricas de las estructuras de la Figura 44 f) y g) se observa que las posiciones finales de los átomos de boro tienden a alcanzar la estabilidad cuando están cerca entre ellos. Originalmente, el defecto del inciso g) era una estructura con un dopaje del tipo 4-Borinónico (véase Figura 45a), lo cual indica que todos los átomos de boro tenían un número de coordinación 2, no obstante, al relajar la estructura, los átomos alcanzaron la estabilidad formando un defecto que se caracteriza por la formación de dos nuevos enlaces entre átomos los átomos de boro y generando dos anillos de pentágono en la red (Figura 45b). En el caso de estructura de la Figura 44 f) (3-Borinónico) se observa que la red tiende a cerrarse en la región donde se localiza la vacancia, los átomos de boro también alcanzan estabilidad al estar cerca y buscan enlazarse entre ellos.



**Figura 45.** Dopaje en estructura de B-CNT a) Antes del cálculo de relajación: 4-Borinónico b) Después del cálculo de relajación: Defecto de doble vacancia inducido por 4 átomos de boro.

Es importante destacar que la configuración más estable de B-CNT es aquella que posee un defecto CB<sub>4</sub>, es decir, un átomo de carbono enlazado a cuatro átomos de boro (Figura 44h), el cual tiene una energía de formación de 63.21 meV-a. Es incluso más estable que la configuración con un átomo de boro en posición grafitica (74.31 meV-a). Por otro lado, un punto importante del estudio expone que las especies de boro en posición grafitica son más estables cuando se encuentran ampliamente separadas entre ellas, pues dos átomos de boro en posición grafitica en calidad de primeros vecinos (Figura 44b) requiere de una mayor energía para su formación (74.64 meV-a) que cuando estos se encuentran distantes. En este estudio se empleó una estructura con dos átomos de boro en calidad de doceavos vecinos (66.12 meV-a). La gráfica de la Figura 46 describe detalladamente las energías de formación de todas las estructuras de B-CNT analizadas, donde los índices (en letras) del eje horizontal están asignados a las configuraciones descritas en la Tabla 10 e ilustradas en la Figura 44.



*Figura 46. Energías de formación de las estructuras de B-CNT estudiadas por DFT*

### 4.3.2 Estudio de estabilidad termodinámica de N-CNT

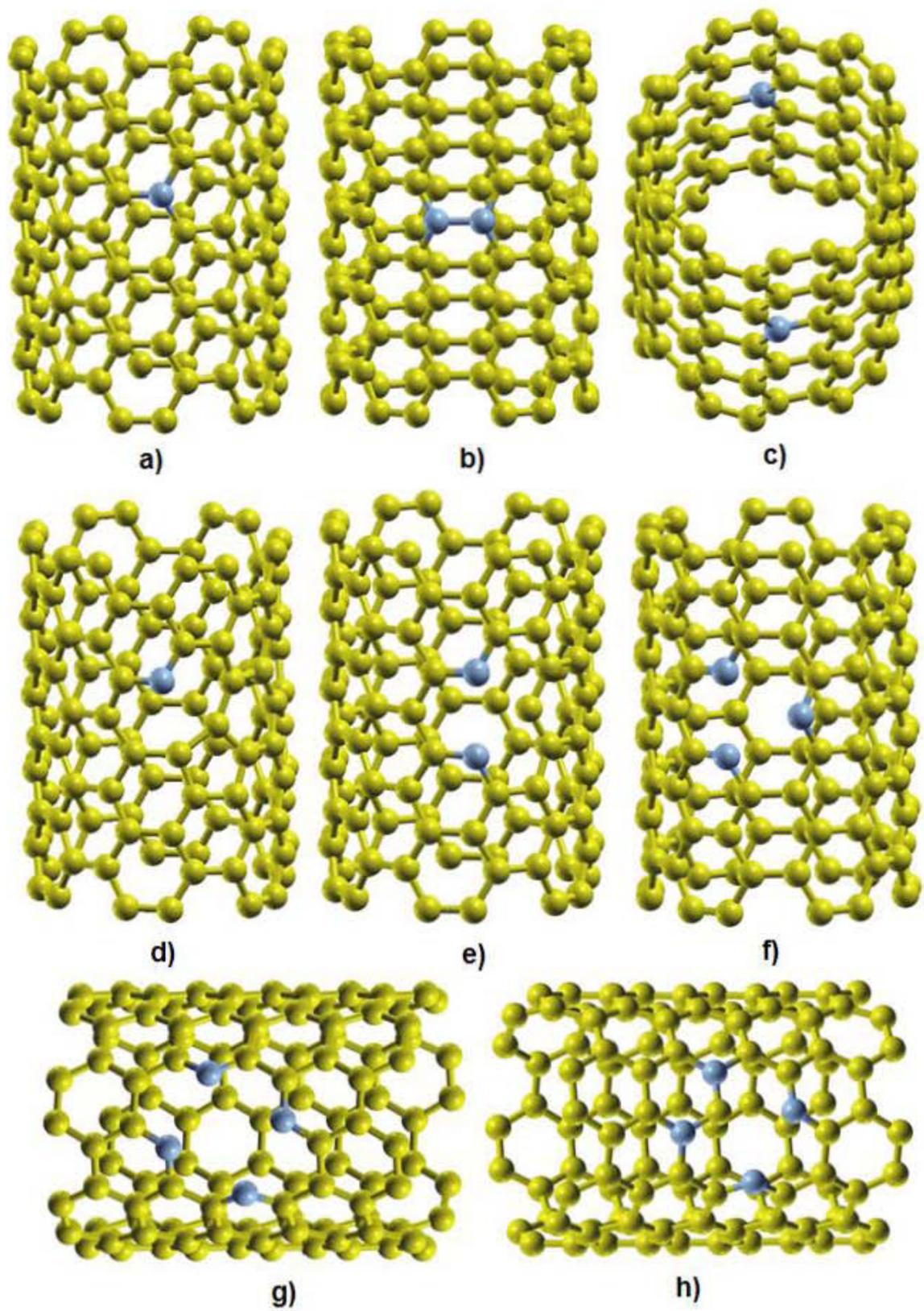
Las estructuras de CNT dopadas con nitrógeno (N-CNT) de este estudio se describen ampliamente en la [Tabla 11](#). La columna nn denota la cantidad de especies de nitrógeno en la configuración.

A diferencia del dopaje con boro, al realizar los cálculos de relajación sobre las estructuras dopadas con nitrógeno, no hubo cambios drásticos en sus posiciones atómicas que merecieran realizar un cambio en su denominación. La única excepción ocurrió con la estructura que presentaba un defecto del tipo  $CN_4$  (inciso h), es decir, 4 átomos de nitrógeno enlazados a un átomo de carbono (en el centro). En este caso, las posiciones atómicas se estabilizaron adoptando una nueva configuración, el carbono central del defecto rompió dos enlaces con la mitad de los nitrógenos presentes, generando 2 nitrógenos en posición piridínica y 2 nitrógenos en posición gráfica ([Figura 47h](#)).

**Tabla 11.** Energías de formación de N-CNT estudiados mediante DFT

Inciso	Descripción del dopaje	nc	nn	nv	EF(meV-a)
a)	Grafítico 1N	119	1	0	<b>90.01</b>
b)	Grafítico 2N (1° vecinos)	118	2	0	104.49
c)	Grafítico 2N (12° vecinos)	118	2	0	97.42
d)	1-Piridínico	118	1	1	115.18
e)	2-Piridínico	117	2	1	121.07
f)	3-Piridínico	116	3	1	106.08
g)	4-Piridínico	114	4	2	108.08
h)	[2-Piridínico/Grafítico 2N] (2° vecinos) (Configuración inicial: Defecto $CN_4$ )	115	4	1	127.92
	Pirrólico	118	1	1	No estable

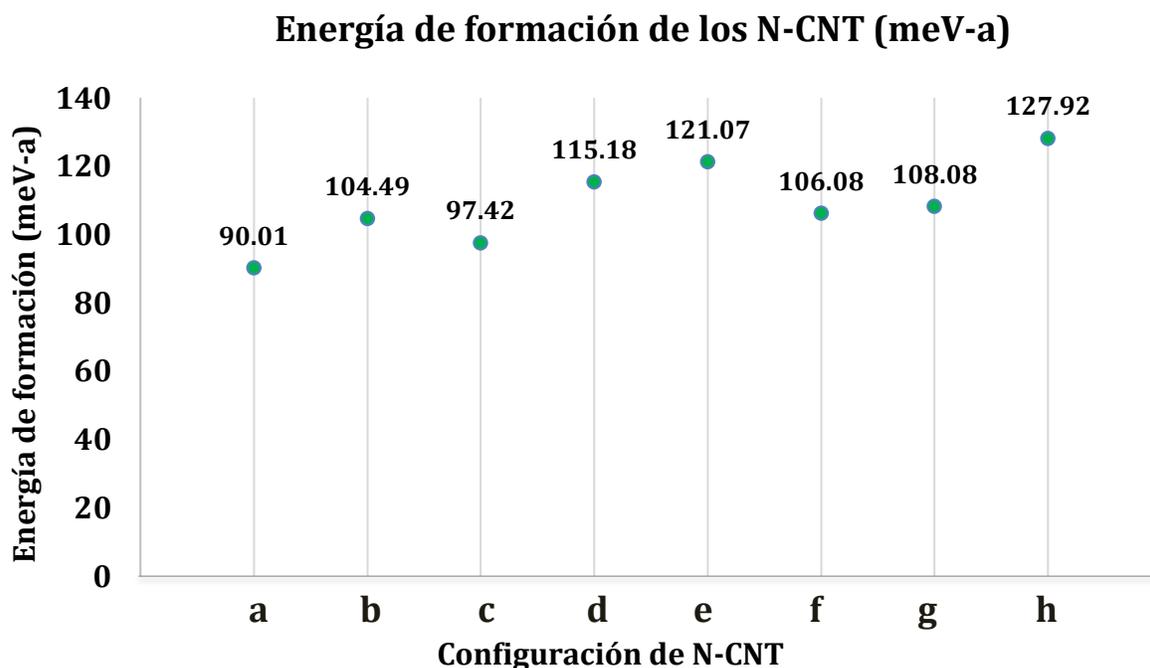
La [Figura 47](#) ilustra las estructuras relajadas de los N-CNT descritos en la [Tabla 11](#), es importante mencionar que el cálculo de relajación para la estructura con dopaje de nitrógeno en posición pirrólica indicó que este tipo configuración es termodinámicamente inestable. La configuración más estable es aquella que contiene una especie de nitrógeno en posición gráfica (véase [Figura 47a](#)), cuya energía de formación es la más baja: 90.01 meV-a.



*Figura 47. Estructuras relajadas de N-CNT obtenidas mediante cálculos de DFT y estudiadas mediante formalismo de estabilidad termodinámica por ecuaciones de energía de formación.*

Es significativo puntualizar que las estructuras de N-CNT con especies de nitrógeno en posición grafitica son más estables cuando los N se encuentran separados por grandes distancias. Para la configuración con dos átomos de N como primeros vecinos (Figura 47b) se obtuvo una energía de formación de 104.49 meV-a, que claramente es mayor que la energía de formación de la estructura con dos nitrógenos grafiticos como doceavos vecinos (lejanos): 97.42 meV-a (Figura 47c). Se puede observar también que aquellas configuraciones con especies de nitrógenos piridínicos [Figura 47 d), e), f) y g)] presentan una red que tiende a abrirse en la región donde se encuentra la vacancia, los nitrógenos se repelen entre sí. Lo cual es una clara distinción de lo que ocurre con el dopaje de boro, que como se mencionó anteriormente, la red tiende a cerrarse en la región de la vacancia como se indica en la Figura 45. Por otro lado, de las estructuras piridínicas, la más estable es la 3-Piridínica (Figura 47f) con energía de formación de 106.08 meV-a. Este último dato es importante, ya que las ventanas XPS de nitrógeno (N 1s) mostraron un predominio de nitrógeno piridínico para los BN-MWCNT. Por lo que más adelante será de interés este dato en el análisis de codopaje.

La gráfica de la Figura 48 define las energías de formación de todas las estructuras de N-CNT relajadas descritas en la Tabla 11 e ilustradas en la Figura 47.



*Figura 48. Energías de formación de las estructuras de N-CNT estudiadas por DFT*

### 4.3.3 Estudio de estabilidad termodinámica de BN-CNT

Como se discutió anteriormente, la estructura de B-CNT más estable es aquella que contiene un defecto del tipo  $CB_4$  y la estructura de N-CNT más estable es aquella con un átomo de nitrógeno en posición grafitica. Ahora, el estudio de estabilidad de estructuras de CNT codopados con boro y nitrógeno (BN-CNT) se encuentra a detalle en la [Tabla 12](#), misma que está dividida en dos secciones para efectos de practicidad.

La primera sección (incisos a-n) corresponde a un estudio aislado de la parte experimental, es decir, se propusieron diferentes combinaciones de codopaje de nitrógeno y boro para evaluar el comportamiento termodinámico de estas especies de forma detallada. Aquí se evalúan estructuras con codopaje de una especie de nitrógeno y una especie de boro en posiciones grafiticas, evaluando el efecto de la distancia entre estas. También se estudian algunos defectos de codopaje que involucran átomos de boro y nitrógeno en distintas posiciones borinínicas y piridínicas, respectivamente y con diferentes números de coordinación.

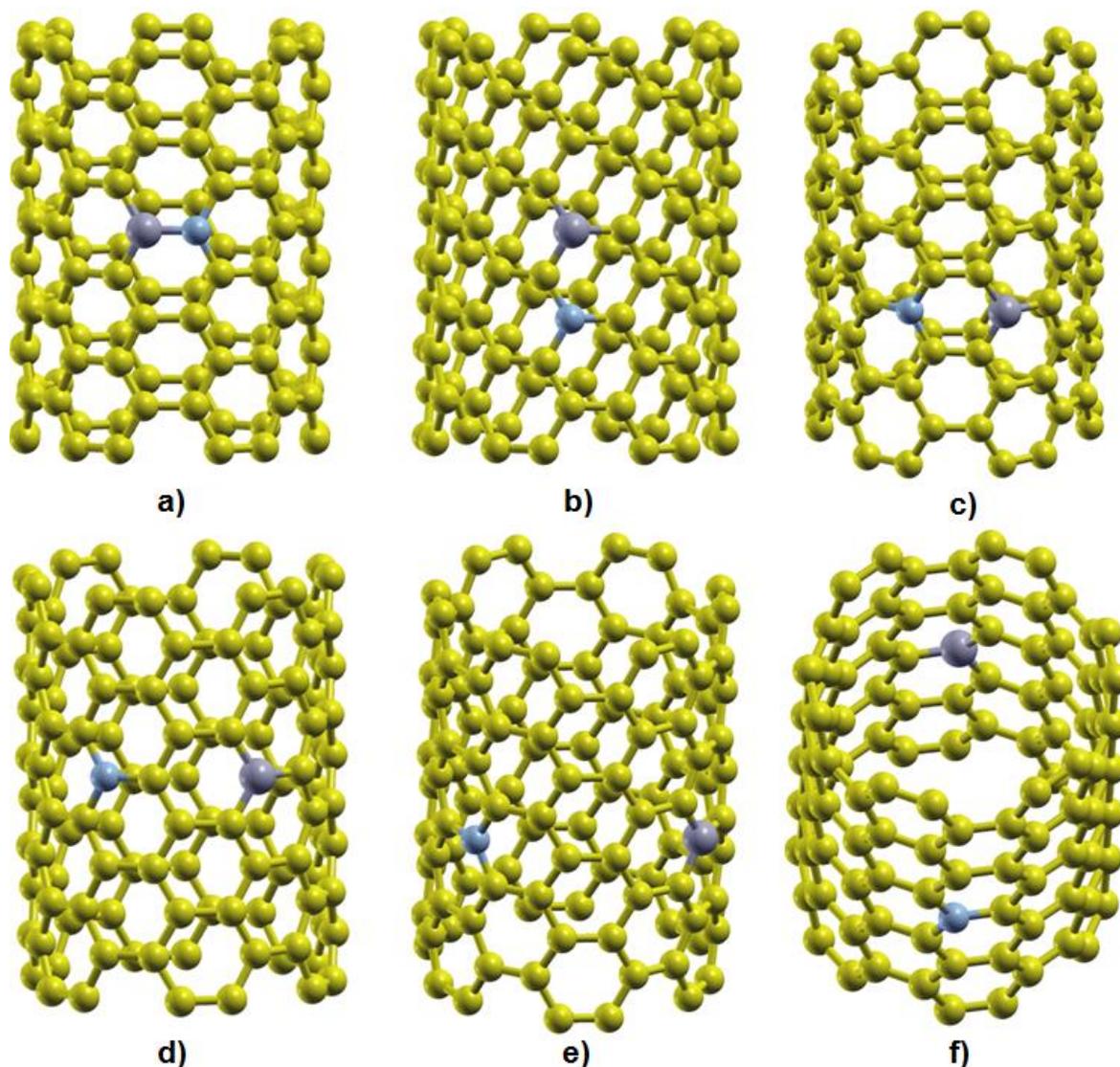
La segunda sección (incisos o-r) es una corroboración de la sección experimental, donde se toma en cuenta que las especies mayoritarias en las muestras fueron B-N (de acuerdo a las ventanas de boro de XPS) y nitrógeno piridínico (de acuerdo a las ventanas de nitrógeno de XPS), por lo que se realizan combinaciones de estas especies. Es importante notar que se emplea la especie 3-Piridínica ([Figura 47f](#)) ya que esta es la más estable de las configuraciones piridínicas de nitrógeno y se emplean los defectos  $NB_4$ ,  $NB_3$  y  $NB$  (los cuales contienen enlaces nitrógeno-boro, es decir, especies N-B).

Es importante observar que algunas configuraciones cambiaron su conformación espacial después de los cálculos de relajación [incisos: [g](#)), [h](#)), [i](#)), [j](#)) y [k](#))], los cuales en su mayoría son estructuras con especies de boro y nitrógeno en posiciones borinínicas y piridínicas, respectivamente. Estas se analizarán a detalle posteriormente.

La [Figura 49](#) ilustra las primeras 6 configuraciones de BN-CNT descritas en la [Tabla 12](#), como se observa, todas tienen una especie de boro (color violeta) y una especie de nitrógeno (color azul) en posiciones grafiticas. En cada caso, estas especies dopantes se encuentran en diferentes condiciones de separación.

**Tabla 12. Energías de formación de BN-CNT estudiados mediante DFT**

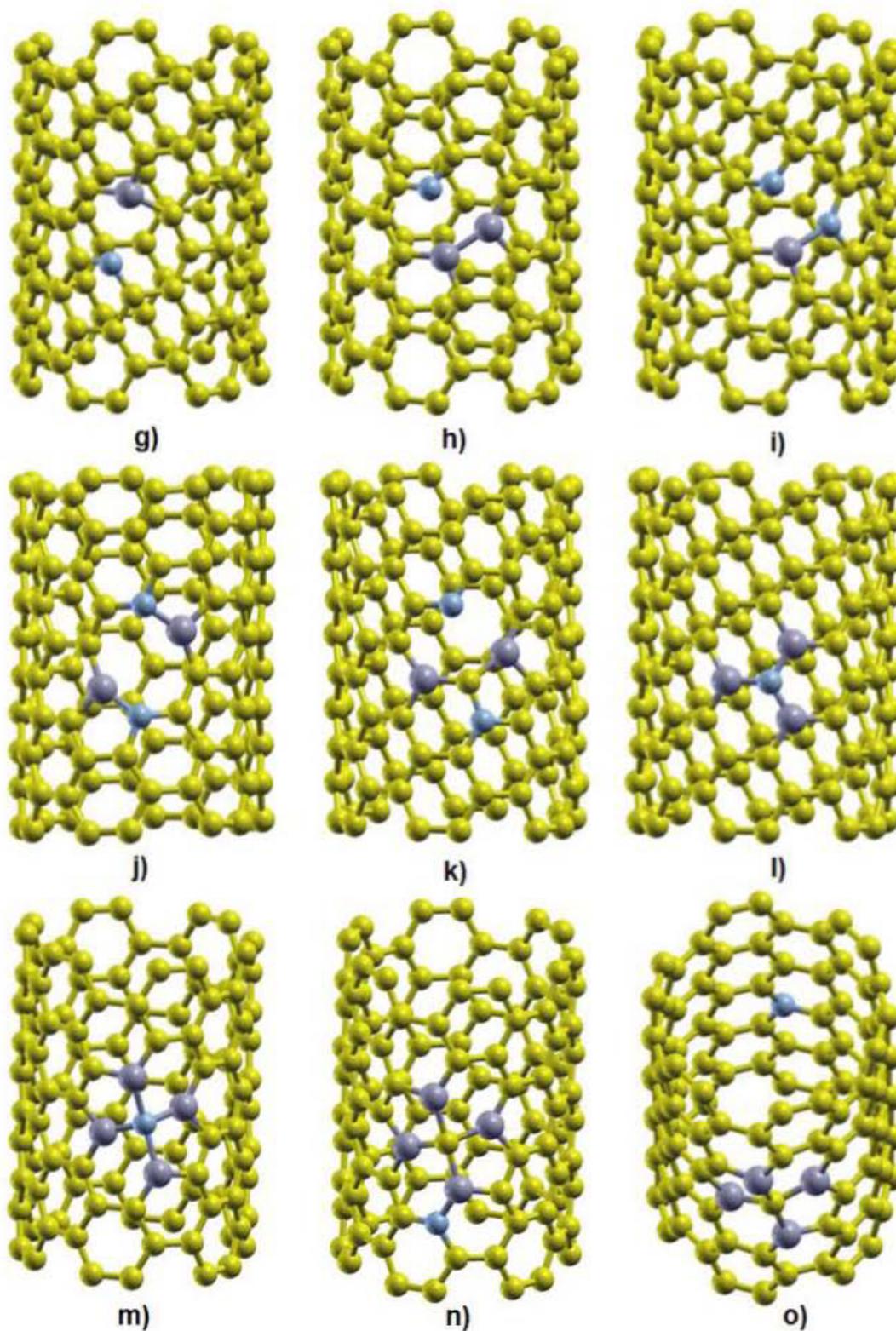
Inciso	Descripción del dopaje	nc	nb	nn	nv	EF(meV-a)
a)	Grafitico 1B-1N (1° vecinos)	118	1	1	0	66.00
b)	Grafitico 1B-1N (2° vecinos)	118	1	1	0	75.12
c)	Grafitico 1B-1N (3° vecinos)	118	1	1	0	76.06
d)	Grafitico 1B-1N (4° vecinos)	118	1	1	0	78.55
e)	Grafitico 1B-1N (7° vecinos)	118	1	1	0	79.18
f)	Grafitico 1B-1N (12° vecinos)	118	1	1	0	80.63
g)	Defecto de una vacancia inducido por 1B y 1N (Configuración inicial: Borinínico-Piridínico 1B-1N )	117	1	1	1	97.61
h)	Defecto de una vacancia inducido por 2B y 1N (Configuración inicial: Borinínico-Piridínico 2B-1N)	116	2	1	1	87.61
i)	Defecto de una vacancia inducido por 1B y 2N (Configuración inicial: Borinínico-Piridínico 1B-2N)	116	1	2	1	91.08
j)	Defecto de dos vacancias inducido por 2B y 2N (Configuración inicial: Borinínico-Piridínico 2B-2N)	114	2	2	2	72.80
k)	Grafitico 2B-1N (2° vecinos)/ 1-Piridinico (Configuración inicial: Defecto $CB_2N_2$ )	115	2	2	1	81.55
l)	Defecto $NB_3$	116	3	1	0	<b>32.84</b>
m)	Defecto $NB_4$	114	4	1	1	53.46
n)	[Defecto $CB_4$ /Grafitico 1N] (1° vecinos)	114	4	1	1	56.49
o)	[Defecto $CB_4$ /Grafitico 1N] (12° vecinos)	114	4	1	1	69.67
<b>Corroboración experimental: combinaciones piridínicas y especies B-N</b>						
p)	Defecto $NB_4$ y especie 3-Piridinico (lejos)	110	4	4	2	75.52
q)	Defecto $NB_4$ y dos especies 3-Piridinico (cerca, primeros vecinos)	106	4	7	3	93.02
r)	Defecto $NB_3$ y especie 3-Piridinico (lejos)	112	3	4	1	<b>54.79</b>
s)	Especie N-B y especie 3-Piridinico (lejos)	114	1	4	1	88.47



*Figura 49. Estructuras relajadas de BN-CNT del tipo gráficas obtenidas mediante cálculos de DFT y estudiadas mediante formalismo de estabilidad termodinámica por ecuaciones de energía de formación. Átomos nitrógeno (color azul), átomos de boro (color violeta), átomos de carbono (color amarillo).*

De todas las configuraciones de la figura anterior, la de mayor estabilidad es aquella donde los átomos de nitrógeno y boro están en situación de primeros vecinos (66.00 meV-a), conforme estos se alejan entre sí, la energía de formación aumenta gradualmente, por lo que la de menor estabilidad es aquella donde el boro y nitrógeno se encuentran en calidad de 12° vecinos (75.12 meV-a).

Por otro lado, las configuraciones restantes de BN-CNT (incisos g-n) de la primera sección de [Tabla 12](#) se ilustran en la [Figura 50](#).



*Figura 50. Estructuras relajadas de BN-CNT obtenidas mediante cálculos de DFT y estudiadas mediante formalismo de estabilidad termodinámica por ecuaciones de energía de formación. Átomos nitrógeno (color azul), átomos de boro (color violeta), átomos de carbono (color amarillo).*

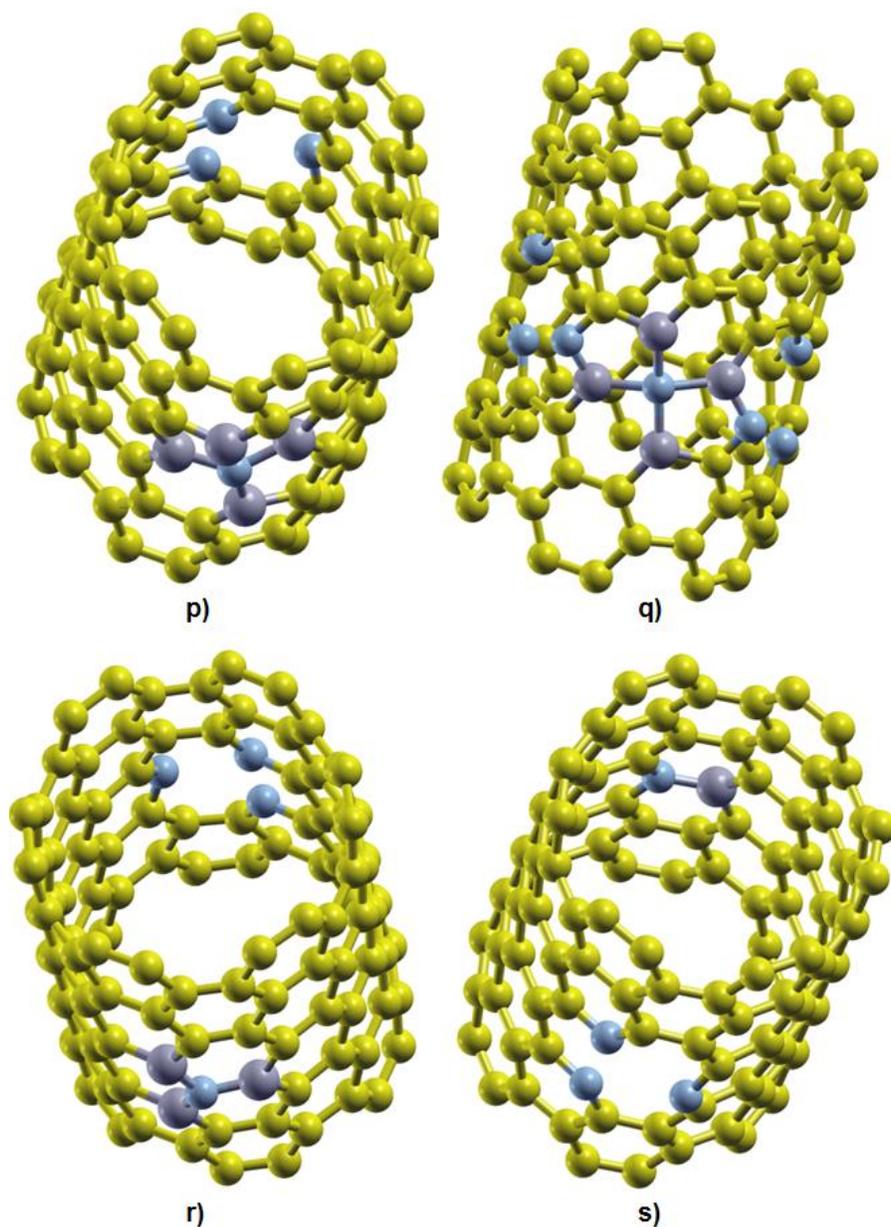
La estructura de la [Figura 50g](#) originalmente presentaba el átomo de boro en posición borinínica y el nitrógeno en posición piridínica, sin embargo, después del cálculo de relajación, el boro se enlazó con el átomo de carbono más cercano formando el anillo de pentágono que se aprecia. Lo mismo ocurrió con la configuración de la [Figura 50h](#), donde los átomos de boro son más estables al formar un enlace entre ellos que estando en posición borinínica, pues antes de realizar el cálculo de relajación, los átomos de boro no estaban enlazados. Por otro lado, la configuración de la [Figura 50i](#) presenta un enlace nitrógeno-boro, este se formó cuando se relajó la estructura, pues en la configuración inicial los dos nitrógenos y el boro tenían un número de coordinación 2 (eran tipo piridínicos y borinínico, respectivamente). En general, se puede concluir que una especie de boro en posición borinínica es termodinámicamente inestable. Los cálculos han demostrado que el boro tiende a deformar la red para enlazarse con especies cercanas y así mantener un estado de oxidación de 3. Por su parte, el nitrógeno, en mayores ocasiones puede tener un número de coordinación de 2, por lo que es más estable en su forma piridínica que el boro en su forma borinínica.

Por el efecto anterior, no resulta sorprendente que los átomos de boro y nitrógeno de la estructura de la [Figura 50j](#) se encuentren enlazados. La estructura previa al cálculo de relajación mantenía a todos los átomos de nitrógeno en posiciones piridínicas y los de boro en posiciones borinínicas, no obstante, la incapacidad del boro de mantenerse en este estado, forzó a la red a cerrarse en la región donde se encuentran las vacancias, exactamente como el fenómeno descrito en la [Figura 45](#).

De todas las estructuras de la [Figura 50](#), la más estable corresponde a aquella con un defecto del tipo NB<sub>3</sub>, es decir, tres átomos de boro enlazados a un átomo central de nitrógeno ([Figura 50l](#)). Esta estructura presenta la energía de formación más baja registrada en todos los cálculos de estabilidad 32.84 meV-a. Después de esta, la siguiente estructura más estable es aquella que presenta un defecto del tipo NB<sub>4</sub> ([Figura 50m](#)), es decir, cuatro átomos de boro enlazados a un átomo central de nitrógeno, su energía es de 53.46 meV-a. Otra estructura estable es aquella con un dopaje del tipo CB<sub>4</sub> (configuración de B-CNT más estable) en combinación con un nitrógeno grafitico (configuración de N-CNT más estable) en situación de primeros vecinos ([Figura 50n](#)), cuya energía de formación es 56.49 meV-a. Finalmente,

la estructura de la [Figura 50o](#) es una variación del inciso previo, pero separando los defectos dopantes considerablemente ( $12^\circ$  vecinos), siendo su energía de formación 69.67 meV-a.

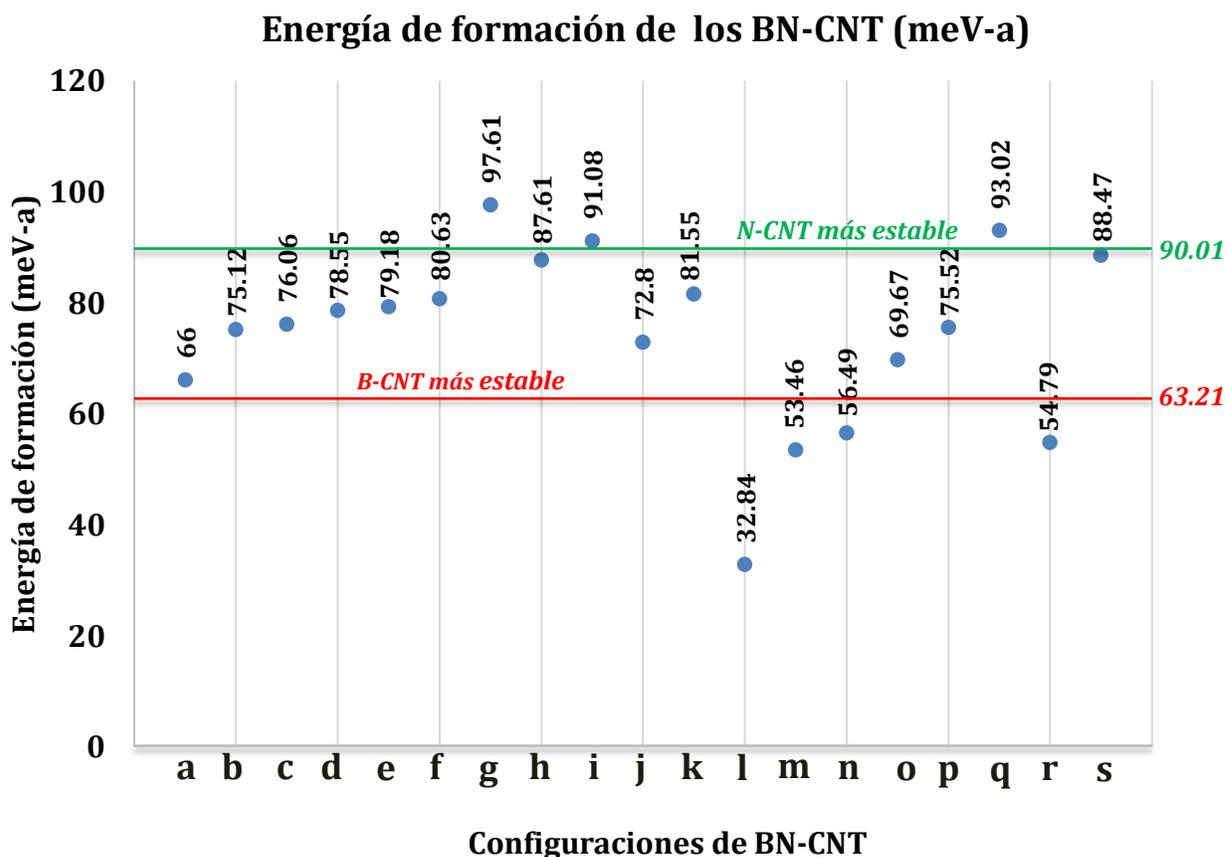
Por otra parte, la [Figura 51](#) muestra las configuraciones de codopaje boro-nitrógeno del estudio correspondiente a la segunda sección de la [Tabla 12](#) (incisos p-s), mismo que se apega a los resultados experimentales obtenidos por la caracterización química por XPS.



*Figura 51. Estructuras relajadas de BN-CNT obtenidas mediante cálculos de DFT y estudiadas mediante formalismo de estabilidad termodinámica por ecuaciones de energía de formación. Estas configuraciones se apegan al estudio experimental y a los resultados de caracterización química por XPS.*

La configuración más estable de la [Figura 51](#) es aquella que posee un defecto del tipo  $NB_3$  en combinación con una especie 3-Piridínica (inciso r) cuya energía de formación es de 54.79 meV-a, es la tercera más estable de todo el estudio después de los CNT con defectos individuales de  $NB_3$  y  $NB_4$ . La estructura de BN-CNT con un defecto  $NB_4$  en combinación con una especie 3-Piridínica en posiciones lejanas ([Figura 51p](#)) resultó no ser tan estable como la anterior, pues posee una energía de formación de 75.52 meV-a. Por otro lado, el BN-CNT de la [Figura 51s](#) es la combinación de una especie B-N con una especie 3-Piridínica, la cual tampoco es una configuración óptima, su energía de formación es relativamente alta respecto a las anteriores, 88.47 meV-a. La configuración menos estable de este estudio de BN-CNT de corroboración experimental está en la [Figura 51q](#), en el cual se implementaron dos especies 3-Piridínicas cercanas a un defecto  $NB_4$ , dando una energía de 93.02 meV-A.

La grafica de la [Figura 52](#) define todas las energías de formación de las estructuras relajadas de BN-CNT descritas en la [Tabla 12](#) e ilustradas en las [Figuras 49, 50 y 51](#).



*Figura 52. Energías de formación de las estructuras de BN-CNT estudiadas por DFT*

En la gráfica anterior es posible observar dos líneas horizontales. La de color rojo corresponde a la energía de formación de la estructura de B-CNT más estable (63.21 meV-a) y la de color verde representa la energía de formación de la estructura de N-CNT más estable (90.01 meV-a). Es notable que, por lo general, los BN-CNT son más estables que los N-CNT. La mayor parte de las configuraciones en situación de codopaje tienen menor energía de formación por átomo que si solo estuvieran dopadas con nitrógeno (N-CNT).

Veremos que las estructuras de CNT más estables son aquellas en situación de codopaje BN-CNT, cuyos incisos son: l, m, n y r. Todas estas tienen enlaces del tipo B-N, corroborando así lo que se obtuvo en la venta espectral de boro (B 1s) de los análisis por XPS. Como se mencionó anteriormente, B-N es un estado químico mayoritario y, por ende, más factible a formarse en términos energéticos.

Específicamente, la estructura de la [Figura 51r](#) demuestra que la combinación de especies del tipo N-B y piridínicas generan una estructura de codopaje BN-CNT muy estable. Esta configuración en particular, es más estable que cualquier CNT en situación de dopaje simple, ya sea B-CNT o N-CNT. Además, esto pudiera confirmar el resultado experimental de la [Figura 36](#), donde se indica que los BN-MWCNT presentan mayor nitrógeno piridínico que los N-MWCNT. De acuerdo a los cálculos por DFT, el nitrógeno piridínico por sí solo no es tan estable, sin embargo, al combinarlo con heteroátomos de boro y específicamente con defectos del tipo  $NB_3$ , se logra reducir drásticamente la energía de formación de la estructura de CNT que lo contiene. Se sabe que la configuración piridínica más estable de N-CNT es la 3-Piridínica ([Figura 47f](#)) y posee una energía de formación de 106.08 meV-a. Increíblemente, la energía anterior es casi el doble de la energía correspondiente a la estructura de codopaje de la [Figura 51r](#) (54.79 meV-a), es decir, de una configuración BN-CNT que de hecho contiene un dopaje del tipo 3-Piridínico y un defecto  $NB_3$ . Por tal motivo, energéticamente es más factible que la formación de nitrógeno piridínico se de en situación de codopaje (BN-CNT) que en situación de dopaje simple (N-CNT).

# Capítulo 5

## Conclusiones

- En general, los BN-MWCNT presentan una estructura morfológica más definida a una temperatura de síntesis de 830°C. Estos se deforman al incrementar la temperatura y adquieren defectos.
- Al aumentar la concentración del catalizador (ferroceno) en la síntesis, aumenta el número de paredes de los BN-MWCNT y por lo tanto su diámetro, también se observó un incremento considerable en el rendimiento de la reacción.
- Las temperaturas que propician una mejor incorporación de boro a la red de carbono de los MWCNT son 830°C y 880°C.
- Por lo general, el boro prefiere enlazarse al nitrógeno que al carbono. Pues el estado químico B-N (190.7 eV) siempre fue el mayoritario en la ventana de boro (B 1s) y su pico espectral tenía una mayor área en relación al correspondiente al estado químico B-C (189.6 eV).
- Los BN-MWCNT presentan más nitrógeno piridínico que los N-MWCNT de acuerdo al análisis por XPS.
- Los cálculos de estabilidad revelan que el boro en posición borólica y el nitrógeno en posición pirrólica no son estables.
- Por energías de formación se determinó que la estructura más estable de B-CNT es aquella que presenta un defecto CB<sub>4</sub>.
- Las especies de boro incorporadas a la red de los CNT en posición gráfica generan estructuras más estables si estas se encuentran mayormente distanciadas entre ellas.
- Por lo general, el boro no es estable en posición borinínica y tenderá a deformar la red para enlazarse con la especie más cercana en su vecindad para mantener un número de coordinación de 3.
- Por energías de formación se determinó que la estructura más estable de los N-CNT es aquella con un nitrógeno en posición gráfica.

- Las especies de nitrógeno en posición gráfica generan estructuras más estables cuando se encuentran mayormente separadas. Esto también se observa en configuraciones piridínicas: (2-Piridínico, 3-Piridínico y 4 Piridínico), donde el nitrógeno propicia que la red se abra en la región donde se encuentra la vacancia, como un efecto de repulsión entre las especies de nitrógeno.
- Por energías de formación se determinó que la estructura más estable de los BN-CNT es aquella que presenta un defecto NB<sub>3</sub>.
- Los BN-CNT son más estables que los N-CNT y B-CNT de acuerdo a la gráfica de la figura 52. Pues el codopaje crea estructuras de menor energía de formación.
- En posiciones gráficas, el boro y nitrógeno generan estructuras más estables cuando están cerca. Cuando son primeros vecinos la energía es mínima.
- La estructura N-CNT con dopaje 3-Piridínico es la más estable de todos los piridínicos.
- La configuración de codopaje (BN-CNT) que contiene nitrógeno 3-Piridínico en combinación con el defecto NB<sub>3</sub>, presenta menor energía de formación (54.79 meV-a) que la estructura de dopaje simple (N-CNT) que solo contiene nitrógeno 3-Piridínico (106.08 meV-a). Por lo que, en términos energéticos, es más factible que se forme el nitrógeno piridínico en un BN-CNT que en un N-CNT.

# Referencias

- [1] Nicole Grobert. (Febrero, 2007). *Carbon nanotubes—becoming clean*. Materials today Elsevier. Vol.2 No.1
- [2] Christophe Galland. (2010). *Quantum optics with single-wall carbon nanotubes*. Physics [physics]. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ).
- [3] Amad Aqel, et.al. (Enero 2012). *Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization*. Science Direct. Vol 1, No. 5, pag. 1-23. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001747>
- [4] He Hua, Lien Ai Pham-Huy, Pierre Dramou. (Septiembre 2013). *Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and medicine*. BioMed research international. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/258316294\\_Carbon\\_Nanotubes\\_Applications\\_in\\_Pharmacy\\_and\\_Medicine](https://www.researchgate.net/publication/258316294_Carbon_Nanotubes_Applications_in_Pharmacy_and_Medicine)
- [5] Ray H. Baughman, Ray H. Baughman, Walt A. de Heer. (2002). *Carbon nanotubes-The route toward applications*. Science. 297 5582.
- [6] J.W. Mintmire C.T.White. (1995). *Electronic and structural properties of carbon nanotubes*. Carbon Elsevier. Vol. 33, No. 7
- [7] M.S. Dresselhaus G.Dresselhaus R.Saito (1995). *Physics of carbon nanotubes*. Carbon Elsevier. Vol 33, No. 7
- [8] Shaikh Nayeem Faisal. (Marzo, 2017). *Pyridinic and graphitic nitrogen-rich graphene for high-performance supercapacitors and metal-free bifunctional electrocatalysts for ORR and OER*. Royal Society of Chemistry

- [9] Moulton, SE. (2006). *Electrochemical properties of carbon nanotubes. Carbon nanotechnology*. Elsevier. Pag 297-321
- [10] Bin Wang, Yanfeng Ma. (Julio, 2009). *Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties*. Carbon Elsevier. Vol. 47, No. 8
- [11] Qiliang Wei. (Septiembre, 2015). *Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions*. Catalysts. Vol.3 No.3. Estados Unidos
- [12] Laubengayer, A. W.; Hurd, D. T.; Newkirk, A. E.; Hoard, J. L. (1943). *Boron. I. Preparation and Properties of Pure Crystalline Boron*. Journal of the American Chemical Society 65: 1924-1931
- [13] Mandeep Mahiya. (Junio, 2016). *Carbon nanotubes: Types, methods of preparation and applications*. International Journal of Pharmaceutical Science and Research. Vol 1, No. 4 pag. 15-21. Disponible en:  
[https://www.researchgate.net/publication/303994564\\_Carbon\\_nanotubes\\_Types\\_methods\\_of\\_preparation\\_and\\_applications](https://www.researchgate.net/publication/303994564_Carbon_nanotubes_Types_methods_of_preparation_and_applications)
- [14] Mohsen Jahanshahi, Asieh Dehghani Kiadehi. (Mayo 2013). *Fabrication, Purification and Characterization of Carbon Nanotubes: Arc-Discharge in Liquid Media*. Intech. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/syntheses-and-applications-of-carbon-nanotubes-and-their-composites/fabrication-purification-and-characterization-of-carbon-nanotubes-arc-discharge-in-liquid-media-adlm>
- [15] Chernycheva M., Aleksey Rozhin, (Junio 2016). *Carbon nanotubes for ultrafast carbón lasers*. Nanophotonics. Vol 6. No.1 .Disponible en:  
<https://www.degruyter.com/view/j/nanoph.2017.6.issue-1/nanoph-2015-0156/nanoph-2015-0156.xml>
- [16] Annubhawi Annu. (julio, 2018). *Carbon nanotubes using spray pyrolysis: recent scenario*. Journal of alloys and compounds.

- [17] Goldstein Joseph, Newbury Dale E, Joy David C., Lyman Charles E., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer; 3rd ed. Estados Unidos. ISBN-10: 0306472929; ISBN-13: 978-0306472923
- [18] McMullan, D. (1988). *Von Ardenne and the scanning electron microscope*. Proc Roy Microsc. Estados Unidos
- [19] Reimer Ludwig and Hawkes P. W., (1998). *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Series in Optical Sciences). Springer, 2nd edition. Estados Unidos
- [20] Inkson, B. J. (2016). *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. Springer. Unites States.
- [21] Williams, D. (2009). *Transmission Electron Microscopy. A textbook for Materials Science*. Alabama: Springer
- [22] John F. Moulder, Willian F. Stickle, Peter E. Sobol. (1992). *Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy*. Pekin-Elmer Corporation. Estados Unidos
- [23] David J. Griffitha, Darrell F. Schroeter. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambirdge University. Reino Unido
- [24] Zettilli Nouredine. (2001). *Quantum Mechanics, Concepts and Applications*. John Wiley & Sons. Second Edition. Estados Unidos.
- [25] Yehuda B. Band, Yshai Avishai. (2013) *Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science*. Acedemic Press. Estados Unidos
- [26] Bjoern Baumeier. (Diciembre, 2018). *Quantum theory of molecular many-particle systems*. Baumeier research group. Estados Unidos.
- [27] W. Koch and M.C Holthausen. (2015). *A Chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons. Estados Unidos

- [28] Robert van Leeuwen. (Diciembre, 2010). *Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals*. The Netherlands
- [29] P.G. Jambrina, J. Aldegunde. (2016). *Tools For Chemical Product Design*. Computer Aided Chemical Engineering Elsevier. Estados Unidos
- [30] D. Sholl and J.A. Steckel. (2011). *Density Functional Theory: a practical introduction*. John Wiley and Sons.
- [31] Bylaska, E. J. (2017). *Plane-Wave DFT Methods for Chemistry. Annual Reports in Computational Chemistry*. 185–228. doi:10.1016/bs.arcc.2017.06.006
- [32] Malg Eum Yu. (2019). *Pseudopotentials for efficient simulation*. Materials square tech blog. <https://blog.virtuallab.co.kr/en/2019/10/02/19-pseudopotential-for-efficient-simulation/>
- [33] Prasanta K. Misra. (2011). *Physics of Condense matter*. Academic Press.
- [34] Jagger Rivera, Julio. (2012). *Adsorción y difusión de átomos de metales de transición Zirconio (Zr) o Vanadio (V) sobre la superficie (0001) AlN*. Universidad del Norte. Barranquilla, Colombia
- [35] C.D.Wagner. (Febrero, 1982). *Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms*. Journal of electron spectroscopy and related phenomena. Volumen 32 No.2. Estados Unidos
- [36] Jutao Jin, Xiaochang Qiao, Feng Zhou. (Marzo, 2014). *Catalyst-Free Synthesis of Crumpled Boron and Nitrogen Co-Doped Graphite Layers with Tunable Bond Structure for Oxygen Reduction Reaction*. ACS Nano. Estados Unidos
- [37] Shin Young Kim, Jeunghye Park, Hyun Chul Choi, (Enero, 2007). *X-ray Photoelectron Spectroscopy and First Principles Calculation of BCN Nanotubes*. JACS. 129 (6), 1705-1716. Estados Unidos
- [38] Lebogang R. Mosiane. (Septiembre 2018). *Tuning the properties of CVD-grown multiwalled carbon nanotubes by ex situ codoping with boron and nitrogen heteroatoms*. Springer. Estados Unidos

[39] S.C. Lyu, J.H. Han, K.W. Shin, J.H. Sok a.(Diciembre, 2010). *Synthesis of boron-doped double-walled carbon nanotubes by the catalytic decomposition of tetrahydrofuran and triisopropyl borate*. Science Direct. Elsevier. Estados Unidos

[40] Xiaomin Yu, Peng Han, Zengxi Wei. (Agosto, 2018). *Boron-Doped Graphene Catalyzes Dinitrogen Fixation with Electricity*. *Joule Cell Press*. Vol.4 No. 8. Estados Unidos.