

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Optimizando el dopaje con Nitrógeno de nanotubos
de carbono y su incorporación en una tinta para su
potencial aplicación en contra-electrodos para
celdas solares tipo Grätzel**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

José Manuel Ruiz Marizcal

Ensenada, Baja California, México

2020

Tesis defendida por

José Manuel Ruiz Marizcal

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. José Manuel Romo Herrera
Director de tesis

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Dr. Oscar Edel Contreras López

Dr. Javier Alejandro González Ortega



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Director de Estudios de Posgrado

José Manuel Ruiz Marizcal © 2020

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis

Resumen de la tesis que presenta José Manuel Ruiz Marizcal como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Optimizando el dopaje con Nitrógeno de nanotubos de carbono y su incorporación en una tinta para su potencial aplicación en contra-electrodos para celdas solares tipo Grätzel

Resumen aprobado por:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Director de tesis

En el presente trabajo se sintetizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, buscándose modificar la proporción de especies nitrogenadas presentes en los nanotubos con la finalidad de encontrar aquellos dopajes con mejor actividad catalítica para la reacción de reducción del triyoduro (I_3^-) a yoduro ($3I^-$). Dicha reacción es de gran importancia en las celdas solares sensibilizadas por tintes (DSSCs), como función principal del contra-electrodo. Subsecuentemente, se realizó el procesamiento del hollín de nanotubos de carbono dopados con Nitrógeno obtenido, para su incorporación en una tinta, utilizando un polímero (quitosano) como aglutinante de la misma. Por último, se analizaron las muestras obtenidas en forma de hollín y su versión en tinta mediante voltamperometría cíclica para conocer su actividad catalítica, y evaluar su utilidad como potenciales materiales en contra-electrodos de DSSCs.

Palabras clave: Nanotubos, Dopaje, Nitrógeno, Tintas, Celdas solares

Abstract of the thesis presented by José Manuel Ruiz Marizcal as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Master Degree Nanosciences.

Optimizing the doping with Nitrogen of carbon nanotubes and their incorporation in an ink for potential application in counter-electrodes for Grätzel solar cells

Abstract approved by:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Thesis Director

In this work, carbon nanotubes doped with Nitrogen were synthesized, seeking to modify the proportion of nitrogen species present in the nanotubes. The main purpose was to find those doping species with better catalytic activity for the triiodide reduction reaction (I_3^-) to iodide ($3I^-$). This reaction is very important in dye sensitized solar cells (DSSCs), as main function of the counter electrode. Subsequently, the processing of the carbon nanotubes doped with Nitrogen was performed to incorporate them into a water based ink, using a polymer (chitosan) as the binder agent. Finally, the raw samples obtained and their ink version were analyzed by cyclic voltammetry to know their catalytic activity, and then to see their usefulness as potential material in counter-electrodes of DSSCs.

Keywords: Nanotubes, Doping, Nitrogen, Inks, Solar Cells

Dedicatoria

***A mis padres y hermanos quienes les debo
cada experiencia alegre de mi vida...***

***A Roberto, un gran amigo que partió antes
de tiempo y una de las personas más nobles
que he conocido...***

Agradecimientos

Antes que nada quiero agradecer a mis padres, quienes son las únicas personas que me conocieron en todas las etapas de mi vida, y claro del posgrado, vieron tanto mi frustración como emoción a lo largo de estos dos años de maestría y quienes me brindaron todas las oportunidades para llegar tan lejos e hicieron de mi la persona quien soy ahora, jamás me cansaré de decir lo orgulloso que me siento de ser su hijo. A mis hermanos, Janette y Germán, quienes con su peculiar manera de apoyarme lo hicieron sin dejar de demostrarme que tus hermanos son tus primeros amigos y las primeras personas que estarán para ti.

A mis amigos laem, Marcia y Jenni que son de las personas más odiosas que he conocido, pero también son las personas que más aprecio y me han demostrado que existe una amistad incondicional, incluso a pesar de la distancia, les agradezco cada momento juntos, cada risa, cada plática, son todo lo que se puede esperar de unas grandes personas.

A mis amigos (los cuales muchos de ellos me acompañaron a lo largo de la carrera) con quienes compartimos muchas horas de desvelo y risas para lograr salir adelante, y al final, cada quién logró destacar a su manera, Jessica (Lechuguita, mi muy grande amiga y acompañante de muchas comidas), Germán (quien destacó más por su muy estruendosa risa y su alegría por donde estuviera), Kora (mi compañera de traila y también la que traía las noticias de primera plana), Laura (que me enseñó que las sillas de la traila se mueven solas) y un sin fin de personas y muy buenas amistades que jamás pensé que conocería. A Victor Ruiz y Javier Sánchez, un par de docentes con quienes me tocó colaborar y terminamos siendo grandes amigos.

A Enrique, quien a pesar de la manera tan poco ortodoxa de conocernos, resultó ser una de las más grandes personas que conozco y a quien le agradezco por haberme enseñado todo lo que sé académicamente, y siempre he dicho que este trabajo muy

probablemente hubiera sido diferente de no haber estado él para ayudarme.

A Hugo, Oscar y Daniela quienes fueron las primeras personas que me apoyaron con mis primeras síntesis de CNx y los primeros días en el laboratorio. A David quien estuvo los primeros meses ayudándome en el laboratorio y contando sus numerosas historias y anécdotas. A Maricela quien estuvo cada mañana, puntual, en el laboratorio y a quién le debo un enorme gracias por haberme apoyado en los momentos más estresantes de este trabajo. Al grupo de laboratorio que estuvieron presentes cada comida y día 'libre' que nos 'tomábamos' con el doctor. Y principalmente al Dr. José Manuel Romo Herrera (Pepe Romo) quien me aceptó en su grupo de trabajo, me apoyó y guió pacientemente, me compartió de su conocimiento (aunque me lo tuviera que repetir más de una ocasión) y me demostró que a pesar de haber sido mi asesor a lo largo de los años, también me demostró que es un gran amigo y una gran enseñanza que aprendí de haberlo conocido es que no importa el grado académico o los logros que tengas, sino la humildad y sencillez que demuestras cada día.

A mis sinodales, los doctores Franklin Muñoz, Alejandro González y Oscar Contreras, quienes estuvieron pendientes del trabajo aportando opiniones y enseñanzas a lo largo de los avances de tesis y quienes se tomaron la molestia de haber aceptado pertenecer a este comité.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por haberme permitido y facilitado la oportunidad de estudiar, aprender y permanecer en la institución en esta etapa de maestría y haberme dado la oportunidad de rodearme de personas muy talentosas y brillantes.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría. No. de becario: 634489

Al apoyo brindado a través del proyecto DGAPA-PAPIIT IN105719 de la UNAM y los proyectos Fordecyt 272894 y ciencia básica A1-S-17539 de CONACyT.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xiii
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Introducción	1
1.1.1. Energías renovables	1
1.1.2. Celdas solares	1
1.1.3. Celdas solares tipo Grätzel	2
1.1.3.1. Mecanismo de las DSSCs	3
1.1.3.2. Ventajas y desventajas de las DSSCs	4
1.1.4. Contra-electrodo para celdas solares tipo Grätzel	5
1.1.5. Nanotubos de carbono	5
1.1.5.1. Propiedades de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno	6
1.1.5.2. Tintas a base de nanotubos de carbono	7
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1. Antecedentes	9
2.1.1. Síntesis de nanotubos de carbono	9
2.1.1.1. Pirólisis de aerosoles ('Spray Pyrolysis')	10
2.1.1.2. Incorporación de dopaje con nitrógeno en la red grafitica sp^2	11
2.1.2. Elaboración de tintas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno	13
2.1.3. Materiales alternativos al platino para contra-electrodos en celdas solares tipo Grätzel	14
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos	
3.1. Hipótesis	16
3.2. Objetivos	16
3.2.1. Objetivo general	16
3.2.2. Objetivos específicos	16
Capítulo 4. Metodología	
4.1. Síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno (CNx)	17
4.1.1. Calibración del sistema	18

Tabla de contenido (continuación)

4.1.2. Incorporación de dopaje de nitrógeno a la red gráfica sp^2	18
4.1.2.1. Adición de Trifenilamina como aditivo en la síntesis de CNx por pirólisis de aerosoles	19
4.1.2.2. Adición de Azul de Prusia como aditivo en la síntesis de CNx por pirólisis de aerosoles	19
4.2. Tratamientos térmicos para modificar el contenido de especies nitrogenadas	19
4.3. Elaboración de tintas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno	20
4.3.1. Dispersión con tratamiento hidrotérmico	20
4.3.2. Elaboración de las tintas	21
4.4. Mediciones de voltamperometría cíclica	21
Capítulo 5. Resultados y discusión	
5.1. Calibración del sistema	22
5.1.1. Determinación de la temperatura y flujo del gas inerte para la obtención de CNx	22
5.2. Modificación del contenido de Nitrógeno en la red gráfica sp^2 de los CNx	24
5.2.1. Trifenilamina como aditivo en la solución precursora	25
5.2.1.1. Tratamientos térmicos en CNx-Trifenilamina	30
5.2.2. Azul de Prusia como aditivo en la solución precursora	36
5.2.2.1. Tratamientos térmicos con CNx-Azul de Prusia	45
5.2.3. Determinación del tiempo de tratamiento hidrotérmico	50
5.2.3.1. Tintas con CNx obtenidos utilizando Trifenilamina y Azul de Prusia como aditivo	51
5.2.4. Propiedades electroquímicas de las muestras obtenidas	52
5.2.4.1. CNx obtenidos utilizando Trifenilamina	53
5.2.4.2. CNx obtenidos utilizando Azul de Prusia	59
Capítulo 6. Conclusiones	
Literatura citada	65
Anexos	68

Lista de figuras

Figura	Página
1. Diagrama del mecanismo de una DSSC.	4
2. Diferentes tipos de paredes que se encuentran en los CNT [Zhang <i>et al.</i> (2017)].	6
3. Representación esquemática de los diferentes tipos de especies de Nitrógeno en una red sp^2 de carbón mostrando el dopaje de átomos de nitrógeno [Liu <i>et al.</i> (2009)].	7
4. a) Esquema de los SWNT alrededor de las fibras de celulosa para formar la estructura porosa 3D, b) Textil sumergido por inmersión en la tinta de SWNT, c) Capa delgada del material conductor con una resistividad de 4Ω , d) Imagen SEM de la estructura macroporosa de la hoja de algodón recubierto con la tinta de SWNT, e) Imagen de SEM de la hoja de tejido recubierto con SWNT sobre el tejido de fibras, f) SEM de alta resolución del revestimiento y la conformación de los SWCNT sobre la fibra de tela, g) Imagen de TEM de SWNT sobre las fibras de algodón [Hu <i>et al.</i> (2010)].	8
5. MWCNT fabricados a partir del método de descarga de arco por lijima en 1991, donde cada cilindro representa una capa coaxial de hexágonos de carbono. 'V' representa las poriones sombreadas del tubo y 'H' la parte superior del tubo más externo. [Iijima (1991)].	9
6. a) Esquema del método de CVD por capilaridad, b) 'Tapetes' de MWCNTs formados a partir de este método [Kamalakaran <i>et al.</i> (2000)-Terrones <i>et al.</i> (2000)].	10
7. a) Esquema del método de CVD asistido por 'Spray Pyrolysis', b) Imagen de SEM de MWCNT creciendo sobre un sustrato a partir de este método [Pinault <i>et al.</i> (2005)].	11
8. a), b) y c) Micrografía TEM de nanotubos tipo bambú [Sumpter <i>et al.</i> (2007)], d) Micrografía de nanotubos dopados con nitrógeno con morfología tipo bambú [Gong <i>et al.</i> (2009)].	11
9. a) Nitrógeno pirrólico, b) Nitrógeno piridínico c) Nitrógeno grafitico [Wei <i>et al.</i> (2015)].	12
10. Análisis XPS de las especies de nitrógeno a diferentes concentraciones de nitrógeno para N-GNS-1, N-GNS-2 y N-GNS-3 [Guo <i>et al.</i> (2016)].	13
11. a) Representación esquemática de la tinta de nanotubos sobre un papel como electrodo, b) Voltamperometría cíclica de los electrodos (a) Barra de GCE, (b) SDBS/GCE, (c) CNT int/GCE y (d) CNIMP en 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ en 0.1 M de KCl en un rango de 25 mV s^{-1} [Aneesh y Berchmans (2017)].	14
12. a) Tinta de láminas de grafeno, MWCNT y 'Black Carbon', b) Materiales de carbono que componen la tinta en la matriz polimérica, c) Esquema de ensamblaje del contra-electrodo y a) Análisis de voltamperometría cíclica [Nemala <i>et al.</i> (2018)].	15

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
13. a) Proceso de liofilización y dopaje del grafeno como contra-electrodo, c) Esquema de una DSSC utilizando las 'esponjas' de grafeno dopadas, como contra-electrodos, c) Red gráfica dopada con nitrógeno esquematizando la actividad redox del I^-/I_3 y d) Voltamperometría cíclica de un contra-electrodo de platino vs la esponja de grafeno dopado con nitrógeno [Xue <i>et al.</i> (2012)].	15
14. Esquema del sistema CVD utilizado para la síntesis de CNx.	17
15. Molécula de Trifenilamina y Azul de Prusia, respectivamente.	18
16. Sistema de dispersión hidrotérmica.	20
17. Forma correcta de pulir electrodos de trabajo.	21
18. Hollín obtenido de la síntesis de CNx a diferentes temperaturas siguiendo la metodología de la sección 4.1.1.	22
19. Hollín obtenido de la síntesis de CNx a diferentes flujos.	23
20. Imágenes de SEM del hollín obtenido variando la temperatura.	23
21. Análisis Termogravimétrico de CNx.	24
22. Hollín de CNx con el precursor de Trifenilamina.	25
23. SEM de CNx con el precursor de Trifenilamina. a) 0 %, b) 0.5 %, c) 1 % y d) 1.5 %.	25
24. Espectros Raman de CNx-Trifenilamina.	26
25. Análisis TGA de los CNx-Trifenilamina.	27
26. Deconvoluciones de los CNx-Trifenilamina. De lado izquierdo se muestran los espectros del carbono y de lado derecho se muestran los espectros del nitrógeno.	28
27. Análisis XPS de nitrógeno total en CNx-Trifenilamina.	29
28. Gráfica de barras de las especies nitrogenadas en CNx-Trifenilamina.	30
29. Gráfica de pérdida de peso en porcentaje.	31
30. Espectros Raman de CNx-Trifenilamina tratados térmicamente a diferentes temperaturas.	32
31. a) Deconvolución de 0.5 % de CNx-Trifenilamina sin ser sometida a tratamientos térmicos, deconvoluciones de los tratamientos térmicos a b) 600°C, c) 800°C y d) 1000°C.	33
32. Nitrógeno total de las muestras CNx-Trifenilamina tratadas térmicamente.	34

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
33. Especies de nitrógeno antes y después de tratamientos térmicos.	35
34. Gráfica de barras de las especies de nitrógeno antes y después de tratamientos térmicos.	36
35. CNx obtenido virando el porcentaje de Azul de Prusia	37
36. Películas formadas a 1.5 % de Azul de Prusia	37
37. Micrografías de SEM de Azul de Prusia, <i>a) 0 %</i> , <i>b) 0.5 %</i> , <i>c) 1 %</i> y <i>d) 1.5 %</i>	38
38. Micrografías de SEM de Azul de Prusia a 1.5 % con diferentes aumentos.	39
39. Micrografía de TEM de las hebras presentes a 1.5 % de Azul de Prusia.	39
40. Espectros Raman de CNx-Azul de Prusia.	40
41. Análisis TGA de CNx-Azul de Prusia.	41
42. Deconvoluciones de los CNx-Azul de Prusia. De lado izquierdo se muestran los espectros del carbono y de lado derecho se muestran los espectros del nitrógeno.	42
43. Nitrógeno total en CNx-Azul de Prusia.	43
44. Especies de nitrógeno en las muestras de CNx-Azul de Prusia.	44
45. Gráfica de barras de las especies de nitrógeno en las muestras de CNx-Azul de Prusia.	44
46. Pesos en porcentaje de la masa total en CNx-Azul de Prusia.	45
47. Espectros Raman de los CNx-Azul de Prusia tratados térmicamente.	46
48. <i>a) Deconvolución de 1 % de CNx-Azul de Prusia sin ser sometida a tratamientos térmicos</i> , <i>deconvoluciones de los tratamientos térmicos a b) 600°C</i> , <i>c) 800°C</i> y <i>d) 1000°C</i>	47
49. Gráfica de nitrógeno total antes y después de los tratamientos térmicos.	48
50. Gráfica de especies nitrogenadas antes y después de los tratamientos térmicos.	49
51. Gráfica de barras de las especies nitrogenadas antes y después de los tratamientos térmicos.	49
52. Micrografías de SEM de CNx dispersos a diferentes tiempos.	50
53. Tintas elaboradas con los diferentes CNx obtenidos.	51

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
54. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor trifenilamina. <i>a)</i> CNx sin tratamiento térmico vs. platino, <i>b)</i> CNx con tratamiento térmico a 600°C vs. platino, <i>c)</i> CNx con tratamiento térmico a 800°C vs. platino y <i>d)</i> CNx con tratamiento térmico a 1000°C vs. platino.	54
55. Histograma de densidades de corriente pico (mA/cm^2).	56
56. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor trifenilamina bajo diferentes concentración de CNx y variando el la concentración de polímero aglutinante.	57
57. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor trifenilamina. <i>a)</i> CNx sin tratamiento térmico-con polímero vs. CNx sin tratamiento térmico-sin polímero, <i>b)</i> CNx con tratamiento térmico a 600°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 600°C-con polímero, <i>c)</i> CNx con tratamiento térmico a 800°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 800°C-con polímero y <i>d)</i> CNx con tratamiento térmico a 1000°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 1000°C-con polímero.	58
58. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor azul de Prusia. <i>a)</i> CNx sin tratamiento térmico vs. platino, <i>b)</i> CNx con tratamiento térmico a 600°C vs. platino, <i>c)</i> CNx con tratamiento térmico a 800°C vs. platino y <i>d)</i> CNx con tratamiento térmico a 1000°C vs. platino.	60
59. Histograma de densidades de corriente pico (mA/cm^2).	61
60. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor azul de Prusia bajo diferentes densidad de CNx y variando el polímero.	62
61. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor azul de Prusia. <i>a)</i> CNx sin tratamiento térmico-con polímero vs. CNx sin tratamiento térmico-sin polímero, <i>b)</i> CNx con tratamiento térmico a 600°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 600°C-con polímero, <i>c)</i> CNx con tratamiento térmico a 800°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 800°C-con polímero y <i>d)</i> CNx con tratamiento térmico a 1000°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 1000°C-con polímero.	63
62. Deconvoluciones de la ventana del carbono con sus respectivas especies de los CNx-Trifenilamina de Prusia tratados a diferentes temperaturas. <i>a)</i> Sin tratamiento térmico, <i>b)</i> 600°C, <i>b)</i> 800°C Y <i>b)</i> 1000°C	68
63. Deconvoluciones de la ventana del carbono con sus respectivas especies de los CNx-Azul de Prusia tratados a diferentes temperaturas. <i>a)</i> Sin tratamiento térmico, <i>b)</i> 600°C, <i>b)</i> 800°C y <i>b)</i> 1000°C	69

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Relación I_D/I_G de CNx-Trifenilamina.	26
2.	Porcentajes tomados de las deconvoluciones de CNx-Trifenilamina. . .	29
3.	Relación I_D/I_G de CNx-Trifenilamina tratados térmicamente.	32
4.	Porcentajes de nitrógeno obtenidos de las deconvoluciones de nitrógeno antes y después de los tratamientos térmicos.	34
5.	Reacción I_D/I_G de CNx-Azul de Prusia.	40
6.	Porcentajes tomados de las deconvoluciones de CNx-Azul de Prusia. .	43
7.	Relación I_D/I_G de CNx-Azul de Prusia tratados térmicamente.	46
8.	Porcentajes tomados de las deconvoluciones de CNx-Azul de Prusia. .	47
9.	Tabla de tintas fabricadas a diferentes concentraciones.	52
10.	Tabla de tintas fabricadas a diferentes concentraiones.	52
11.	Datos obtenidos de voltamperogramas y XPS	55
12.	Valores de densidad de corriente pico (mA/cm^2).	56
13.	Datos puntuales para comprender la actividad IRR.	60
14.	Valores de densidad de corriente pico (mA/cm^2).	61

Capítulo 1. Introducción

1.1. Introducción

1.1.1. Energías renovables

En los últimos años la población humana ha crecido junto con su necesidad de fuentes de energía. La preservación del ambiente conlleva al desarrollo de nuevas fuentes limpias de energía que utilicen recursos renovables del planeta como la energía eólica, energía hidroeléctrica, energía geotérmica o energía solar, para lograr cubrir la demanda energética y disminuir los residuos contaminantes. Según el informe de la Red de Política de Energías Renovables para el siglo 21 (REN21, por sus siglas en inglés), en el 2014 se generó un 19.2% de consumo final en energías renovables y en el 2015 se añadieron 147 gigavatios de capacidad de energía renovable [Kovac *et al.* (2016)]. La energía proveniente de la radiación del sol puede ser aprovechada para la producción de energía eléctrica por medio de celdas fotovoltaicas. Esto permite disminuir el consumo de productos fósiles. El consumo de éstas energías es cada vez más alto y su demanda aumenta crecientemente. Así pues, considerando el aumento en beneficio medio ambiental y económico, la cantidad de países con políticas de energías renovables se incrementó en 2015 en alrededor de 173 países, teniendo éstos mayor interés en el consumo de energías renovables sobre las fósiles. En términos de energía solar, las energías fotovoltaicas representan un 56% del total de nuevas inversiones para energías renovables y combustibles según la REN21.

1.1.2. Celdas solares

Los paneles solares captan la energía de la radiación solar y su funcionamiento recae en las celdas fotovoltaica. Estas celdas permiten la transformación de energía lumínica en un flujo continuo de electrones de forma directa. Las celdas comercialmente más utilizadas son a base de silicio. Actualmente las celdas solares de silicio destacan por su alto rendimiento y cuentan con una eficiencia bastante alta, teniendo vida perdurable. Sin embargo, su alto costo juega en contra, por lo que su implementación para cierto sector público resulta un lujo por su alto valor en el mercado. Existen diferentes subcategorías del silicio para la fabricación de celdas, destaca el silicio mono

y policristalino con un ancho de banda de alrededor de 1.1 eV. No obstante, existe el silicio amorfo que generalmente se encuentra en forma de películas delgadas en las celdas solares que cuentan con un ancho de banda prohibida del orden de 1.7 eV. Por lo que se puede inferir que tanto el silicio mono y policristalino tienen una mejor eficiencia que el silicio amorfo, sin embargo, éste último resulta ser más económico. La fabricación de celdas solares de silicio presenta cierto nivel de contaminación. Por otra parte, nuevas investigaciones desarrollan nuevos tipos de celdas solares como celdas solares híbridas [Saunders (2012)], concentradores solares luminiscentes [Kurtz *et al.* (2009)], celdas solares nanocristalinas [Gupta *et al.* (2009)], celdas solares plasmónicas [Choy y Xingang Ren (2016)], etc. Sin embargo, las celdas sensibilizadas por tintes (DSSCs) o celdas solares tipo Grätzel, resultan ser una importante alternativa, con una gran ventaja en costos a diferencia de las celdas de silicio, así como mayor eficiencia en entornos cerrados.

1.1.3. Celdas solares tipo Grätzel

Este novedoso tipo de celdas plantean, a diferencia de las celdas solares de silicio convencionales, dispositivos a base de materiales de bajo costo utilizando materiales eficientes y de fácil producción; siendo uno de los materiales esenciales el óxido de titanio, material barato, abundante e inocuo para el medio ambiente. Su proceso de fabricación resulta ser muy sencillo y su relación costo-eficiencia es bastante atractivo, inclusive con buena eficiencia en presencia de poca luz (ya sea al comenzar a oscurecer/atardecer o en tiempos nublados). Las DSSCs cuentan con un foto-ánodo compuesto de una capa de óxido mesoporoso (usualmente óxido de titanio) depositado sobre un sustrato conductor transparente sin obstrucción a la luz, seguido de una capa de colorantes sobre el dióxido de titanio. Este colorante juega un papel primordial recolectando la luz incidente, la cual excita electrones de los niveles de valencia de la molécula del colorante a sus niveles de conducción mediante la energía cedida por los fotones incidentes. El material mesoporoso, con su respectiva capa de tinte, se encuentra en contacto con un electrolito, generalmente compuesto de iones yoduro convertidos a triyoduro y regresando de manera cíclica a yoduro por medio de reacciones redox. Sobre el electrolito se coloca un contra-electrodo, comúnmente de platino, sobre otro sustrato de vidrio conductor, donde finalmente se juntan para cerrar el cir-

cuito en un tipo sándwich donde habrá contacto eléctrico entre cada material (Figura 1-a)).

1.1.3.1. Mecanismo de las DSSCs

El flujo de electrones se inicia cuando la luz solar incidente excita a los electrones del tinte conductor, haciéndolos pasar de los niveles de valencia de la molécula de colorante a sus niveles desocupados de mayor energía. Dicho colorante se encuentra sobre el TiO_2 , el electrón excitado en el colorante puede transferirse a la banda de conducción del TiO_2 , viajando a través de la red del TiO_2 hasta encontrar el sustrato de vidrio conductor (Figura 1-b)). Subsecuentemente, el electrón recolectado por el electrodo se desplaza a través del circuito externo, hasta la contra-parte inferior de la celda (el contra-electrodo). Dicho contra-electrodo tiene una película de platino en la parte interna del sustrato de vidrio conductor, que a su vez se encuentra en contacto con un electrolito, frecuentemente yodo molecular (I_2) (Figura 1-c)). Se sabe que la molécula del colorante perdió momentáneamente un electrón al cederlo a la película de TiO_2 , tras ser incidido con luz. El colorante al tener una vacancia electrónica necesita ser abastecido de electrones. Es aquí donde el contra-electrodo y el electrolito cumplen su función. El electrolito contiene un par redox yoduro/triyoduro ($3I^-/I_3^-$), el cual requiere de un buen material catalizador en el contra-electrodo para estar reduciendo el triyoduro a yoduro. Los iones yoduros transportarán electrones hasta el colorante, a quién se los cederán, oxidándose nuevamente en triyoduros, formando cíclicamente el par I^-/I_3^- . Completándose así el circuito de la DSSC y reiniciándose nuevamente [Li *et al.* (2011)-Boschloo y Hagfeldt (2009)].

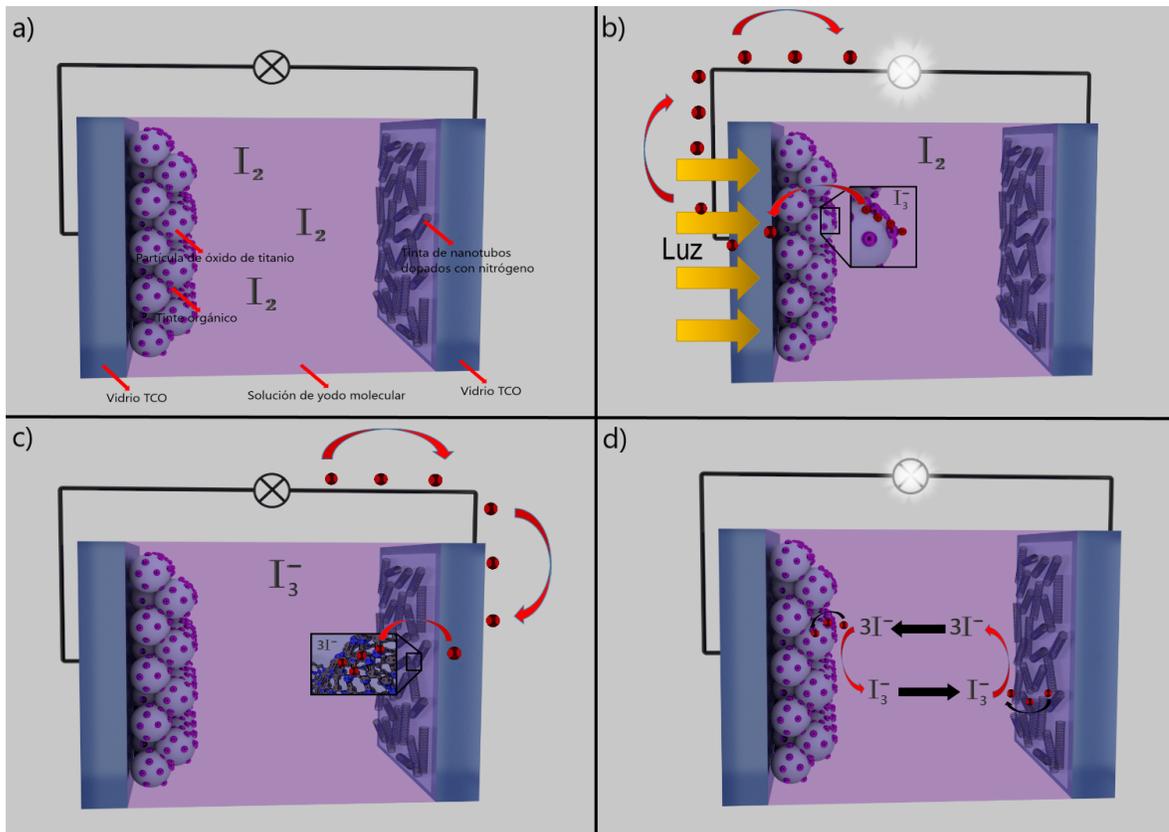


Figura 1. Diagrama del mecanismo de una DSSC.

1.1.3.2. Ventajas y desventajas de las DSSCs

Sobresale su bajo costo de producción, así como su sencilla construcción y su resistencia a temperaturas elevadas. Además, a diferencia de las celdas de silicio, que con una baja cantidad de luz sufren un corte en el suministro de energía, las celdas solares sensibilizadas por colorantes trabajan a alta capacidad aun estando bajo poca presencia de luz. Otra de las grandes ventajas de las DSSCs ante las celdas solares de silicio, es el de inyectar un electrón directamente en el óxido de titanio, lo cual es diferente a lo que ocurre en una celda de silicio donde el electrón es promovido dentro del cristal original. En principio, los electrones de alta energía en el silicio podrían volver a recombinarse con su propio hueco emitiendo un fotón sin generar corriente. Por su parte, en una DSSC el electrón generado en otra molécula es inyectado a la red de material mesoporoso, dejando atrás el hueco en la molécula del colorante fotoexcitado, que a su vez es recargada por la rápida transferencia de electrones desde el contra-electrodo a través del electrolito. Una desventaja presente en las DSSCs debido

al uso del electrolito, es que presenta algunos problemas con muy bajas temperaturas donde puede presentar cristalización, interrumpiendo la producción de energía e incluso ocasionando daño del dispositivo [Reyes Lemus (2014)].

1.1.4. Contra-electrodo para celdas solares tipo Grätzel

El contra-electrodo juega un papel importante, ya que su función va directamente conectada con la reacción redox del electrolito, fungiendo como un catalizador que permite reducir el triyoduro en iones yoduro, con lo que hay una recarga de electrones. Si bien el platino es el material típicamente utilizado debido a su eficiencia, presenta inconvenientes de costos y creciente escasez. Por ello, se busca la sustitución del platino por otros materiales que pueden resultar más baratos. Una de las alternativas actuales son láminas de grafeno con una alta estabilidad electroquímica, con lo que se han obtenido buenos rendimientos fotovoltaicos para una DSSC, mostrando eficiencia de hasta un 6.81% debido a una mejora en la reacción de transferencia de carga con el electrolito y en la conversión de energía [Zhang *et al.* (2017)].

1.1.5. Nanotubos de carbono

Existe un material nanométrico unidimensional que cuenta con propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas que puede mejorar el desempeño de los metales comúnmente empleados; los nanotubos de carbono. Los nanotubos han sido un material altamente explotado en un sinfín de tecnologías. Por su parte, los nanotubos de carbono son láminas de grafito las cuales se envuelven a sí mismas para dar pie a su característica forma cilíndrica. Los nanotubos pueden presentar tanto una sola pared laminar de grafito (SWCNTs), así como múltiples paredes (MWCNTs) anidadas alrededor del eje del tubo (Figura 2). Destacan las propiedades eléctricas con densidades de corriente de hasta $10^9 A/cm^2$. La resistividad eléctrica individual de los SWCNTs se encuentra alrededor de $10^{-6} \Omega \cdot cm$, mientras que los MWCNTs están dentro de los $3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot cm$. La conductividad térmica es mayor a la del diamante, siendo de $6,600 W/(m \cdot K)$. Por su parte, su resistencia mecánica les imprime buena firmeza [Zhang *et al.* (2017)].

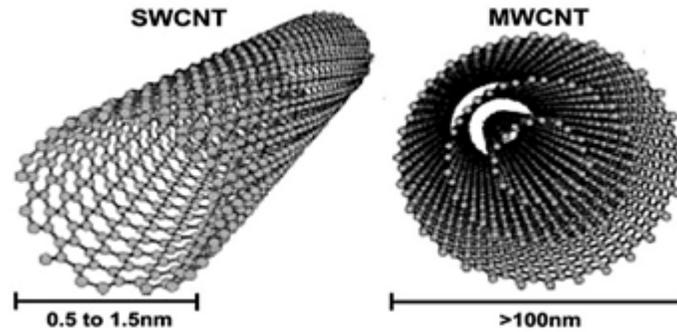


Figura 2. Diferentes tipos de paredes que se encuentran en los CNT [Zhang *et al.* (2017)].

1.1.5.1. Propiedades de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

Los nanotubos de carbono (CNTs) pueden tener buenas propiedades catalíticas cuando se les dopa adecuadamente, función esencial para las DSSC por su proceso redox con el electrolito. Así como los CNT han sido utilizados como soportes para catalizadores, los CNT dopados con nitrógeno han mostrado importantes características por su alta actividad catalítica, por lo que se han propuesto como alternativas para reemplazar catalizadores como óxidos de metales y metales nobles. El dopaje de los CNTs se da por los tamaños similares de los átomos de nitrógeno y de carbono, lo cual permiten la introducción del nitrógeno en la red del carbono sp^2 formando diferentes especies nitrogenadas como se observa en la Figura 3 [Rocha *et al.* (2017)].

Así pues, los CNT dopados con nitrógeno surgen como una nueva línea de investigación atractiva para las DSSC, debido a que pudiesen utilizarse como contra-electrodo, sustituyendo al platino, y así mismo, mejorar los procesos catalíticos que se dan en la reacción redox entre la interfaz contraelectrodo-electrolito.

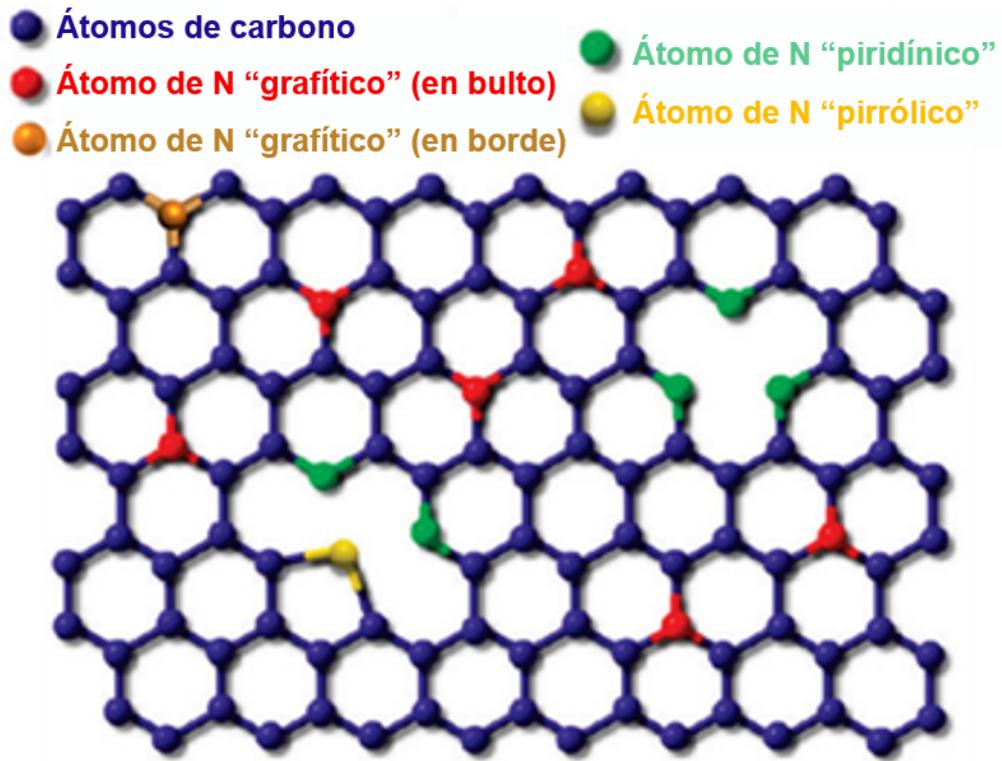


Figura 3. Representación esquemática de los diferentes tipos de especies de Nitrógeno en una red sp^2 de carbón mostrando el dopaje de átomos de nitrógeno [Liu *et al.* (2009)].

1.1.5.2. Tintas a base de nanotubos de carbono

Existen varios tipos de materiales derivados del carbono para la fabricación de tintas con diversas propiedades, los cuales han sido enfocados en su mayoría en la electrónica liviana y flexible. Los CNTs por su parte, destacan por su alta conductividad y de buena adherencia al momento de realizar la impresión. La preparación de la tinta se utiliza inicialmente con una dispersión preliminar de los CNTs en agua para su posterior incorporación en un aglutinante. La aplicación textil ha ganado interés en ésta área, donde los SWCNT presentan una fuerte adherencia a polímeros en un proceso de tinsión por inmersión (Figura 4), mostrando una resistencia por debajo de 4Ω reportadas por Liangbing Hu [Hu *et al.* (2010)].

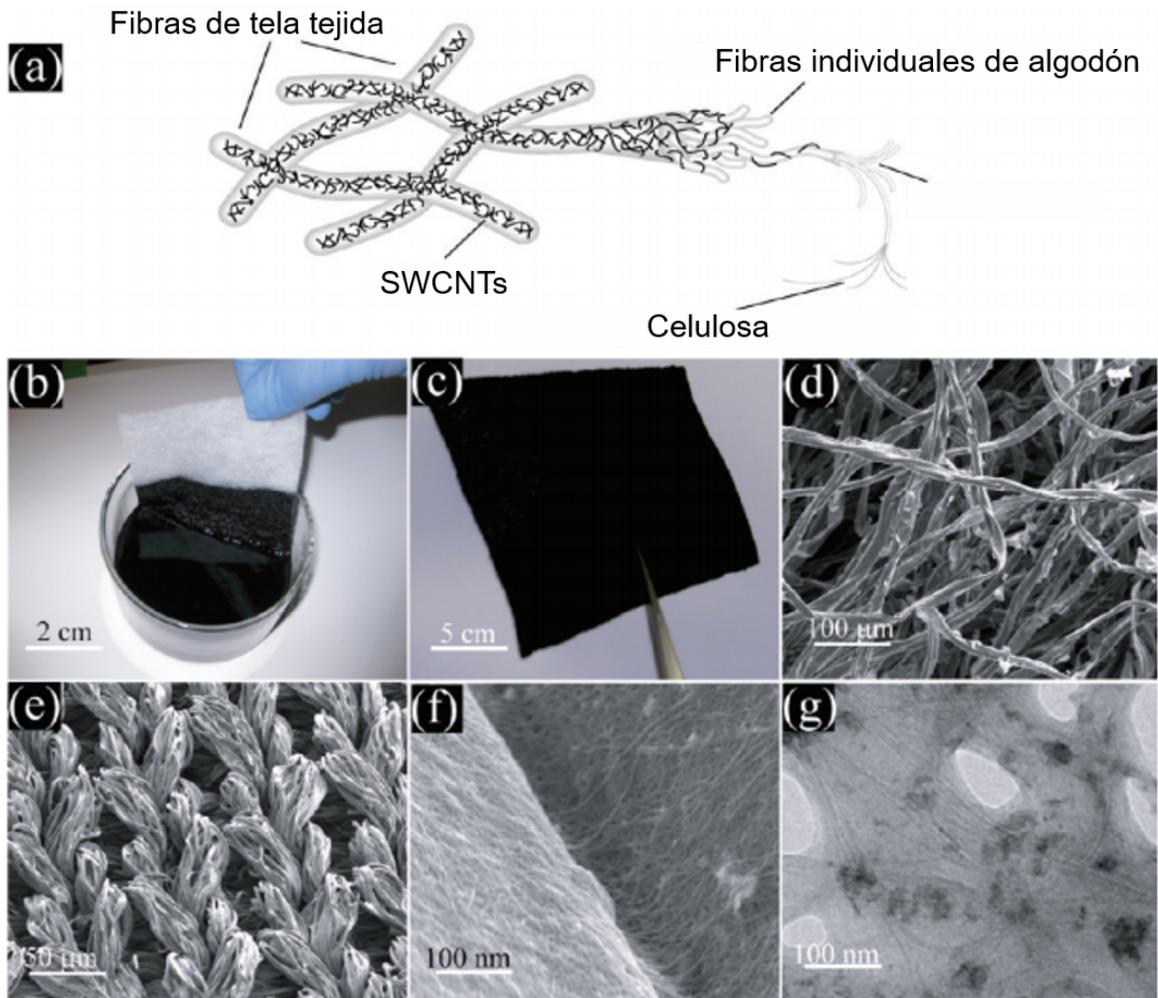


Figura 4. a) Esquema de los SWCNT alrededor de las fibras de celulosa para formar la estructura porosa 3D, b) Textil sumergido por inmersión en la tinta de SWCNT, c) Capa delgada del material conductor con una resistividad de 4Ω , d) Imagen SEM de la estructura macroporosa de la hoja de algodón recubierto con la tinta de SWCNT, e) Imagen de SEM de la hoja de tejido recubierto con SWCNT sobre el tejido de fibras, f) SEM de alta resolución del revestimiento y la conformación de los SWCNT sobre la fibra de tela, g) Imagen de TEM de SWCNT sobre las fibras de algodón [Hu *et al.* (2010)].

2.1.1.1. Pirólisis de aerosoles ('Spray Pyrolysis')

Una técnica particular del CVD utilizada para la síntesis de CNT, corresponde al método de pirólisis de aerosoles. La técnica utiliza la generación de un aerosol, a partir de soluciones precursoras con contenido de solventes orgánicos y precursores de hierro, demostrando su eficiencia en la producción de grandes cantidades de MWCNT alineados. Kamalakaran y colaboradores diseñaron un rociador que consiste en un capilar (boquilla) contenido en un tubo más ancho que dirige un flujo de argón alrededor de la boquilla. El argón también es empleado para regular el flujo del líquido dirigido a la boquilla durante el 'rocío'. En este sentido, la solución de benceno-ferroceno fue posteriormente 'atomizada' para formar una nube de rocío logrando producir grandes cantidades de películas que consisten en nanotubos altamente alineados pirolizando la solución de Ferroceno-Bencilamina en una atmósfera de argón (Figura 6) [Kamalakaran *et al.* (2000)-Terrones *et al.* (2000)].

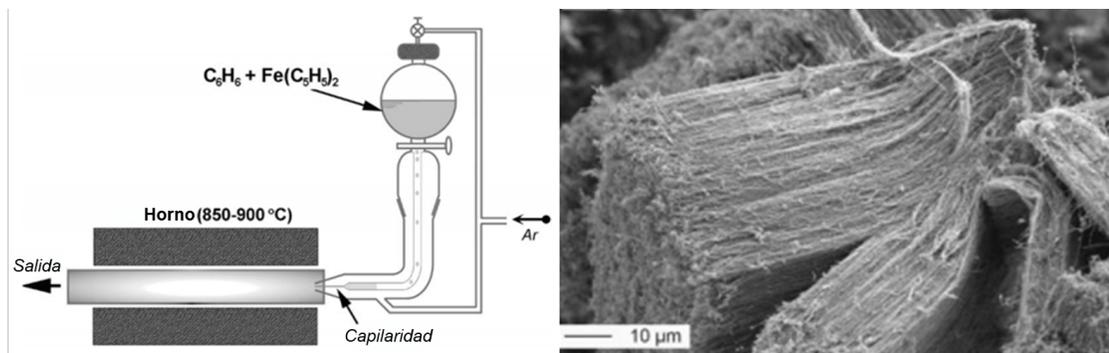


Figura 6. a) Esquema del método de CVD por capilaridad, b) 'Tapetes' de MWCNTs formados a partir de este método [Kamalakaran *et al.* (2000)-Terrones *et al.* (2000)].

En 2005 Pinault utilizó un método similar al descrito anteriormente, basado en la descomposición catalítica de una solución de hidrocarburos mediante pirólisis de aerosoles, que contienen tanto el hidrocarburo como la fuente metálica o catalizadora. El diagrama experimental está compuesto por tres partes: el generador de aerosol por medio de ultrasonido, un reactor de cuarzo colocado en un horno y trampas de escape para los gases. El experimento se logra alimentando el reactor con aerosol, el cual es transportado por el gas de argón. Cuando el aerosol llega al horno pre-calentado a 800°C, comienza a causar un rompimiento de los enlaces de las moléculas de la solución precursora en aerosol por la alta energía dentro del horno (Figura 7) [Pinault *et al.* (2005)].

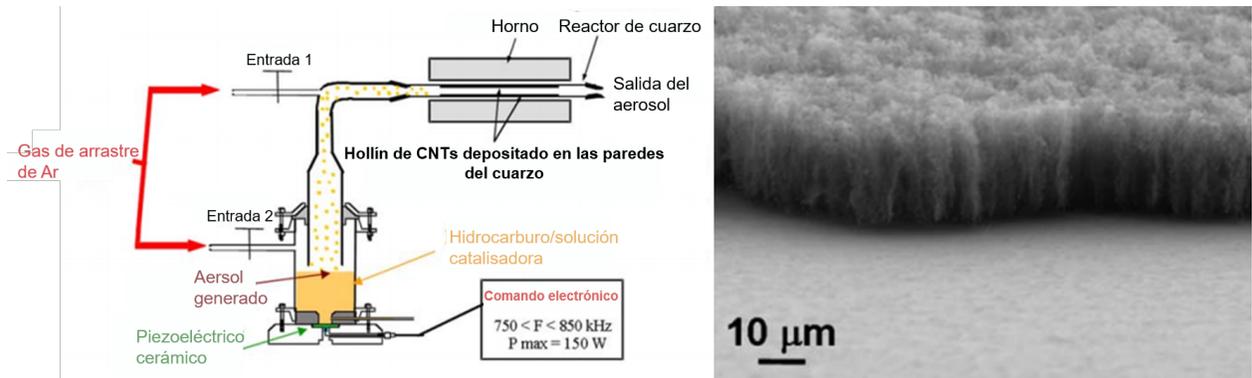


Figura 7. a) Esquema del método de CVD asistido por 'Spry Pyrolysis', b) Imagen de SEM de MWCNT creciendo sobre un sustrato a partir de este método [Pinault *et al.* (2005)].

2.1.1.2. Incorporación de dopaje con nitrógeno en la red gráfica sp^2

Estudios de los CNTs dopados con nitrógeno han comenzado a atraer atención debido a su excelente rendimiento electrocatalítico, bajo costo y buena estabilidad, creando así una nueva generación de catalizadores libres de metales. Los CNTs dopados presentan un crecimiento con diversas características estructurales diferentes a los MWNCTs, como menor longitud y diámetros reducidos, pero principalmente se caracterizan por su crecimiento multicapa con forma de bambú (Figura 8) [Sumpter *et al.* (2007)].

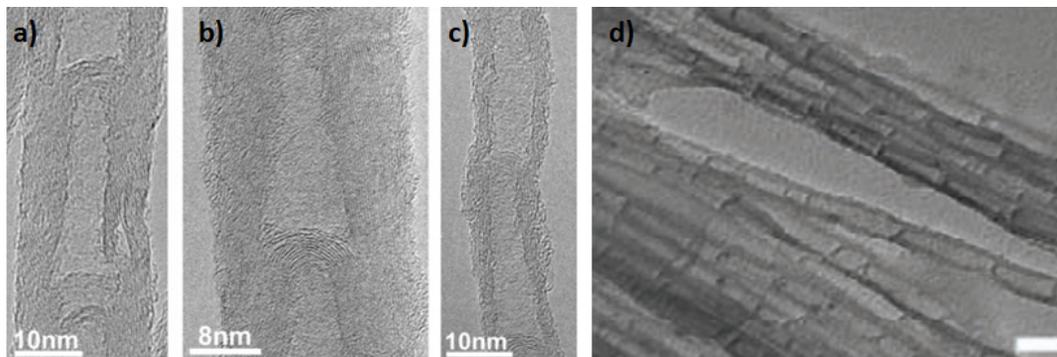


Figura 8. a), b) y c) Micrografía TEM de nanotubos tipo bambú [Sumpter *et al.* (2007)], d) Micrografía de nanotubos dopados con nitrógeno con morfología tipo bambú [Gong *et al.* (2009)].

Por lo general, el nitrógeno se introduce en el plano grafítico. Existen tres configuraciones de unión comunes de los átomos de nitrógeno en el plano del grafeno los cuales son: el nitrógeno pirrólico, piridínico y grafítico (Figura 9). En el caso de los átomos de nitrógeno que forman la especie pirrólica (Figura 9-a)), son incorporados en los anillos heterocíclicos de cinco miembros y cada átomo de nitrógeno está unido a dos átomos de carbono contribuyendo dos electrones π al sistema de enlaces π . Los átomos del nitrógeno piridínico (Figura 9-b)) se encuentran en los bordes de los planos del grafeno y cada átomo de nitrógeno está unido a dos átomos de carbono y dona un electrón π al sistema de enlaces π . El nitrógeno grafítico (Figura 9-c)) se refiere a los átomos de nitrógeno que remplazan a los átomos de carbono en el plano de la red sp^2 . Tales átomos de nitrógeno pueden cambiar el estado de densidad local electrónica alrededor del nivel de fermi, cambiando las propiedades electrónicas, mejorando su rendimiento catalítico y aumentando su conductividad eléctrica [Wei *et al.* (2015)].

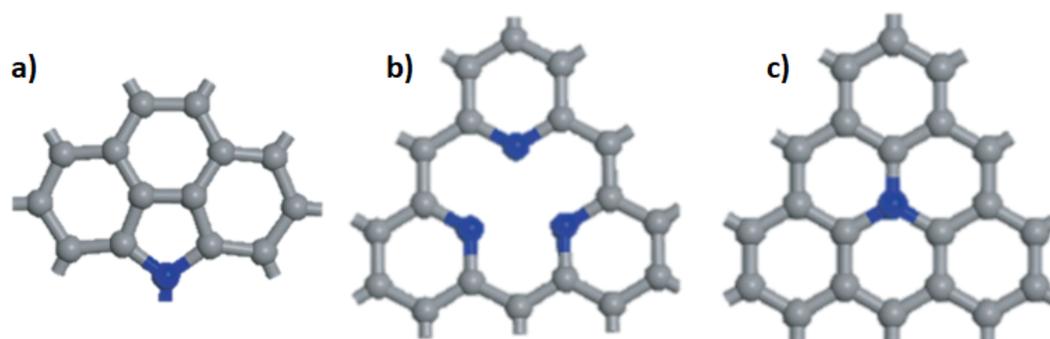


Figura 9. a) Nitrógeno pirrólico, b) Nitrógeno piridínico c) Nitrógeno grafítico [Wei *et al.* (2015)].

En el 2016 Guo mostró como las especies nitrogenadas en materiales de carbono dopados con nitrógeno exhiben una alta actividad electrocatalítica para la reacción de reducción del oxígeno (Oxygen Reduction Reaction, ORR), actividad esencial para varios sistemas de energías renovables. Desarrollaron varios tipos de catalizadores dopando hojas de grafeno con diferentes proporciones de nitrógeno tal como se muestra en los análisis de XPS de la Figura 10. Así mismo, realizaron una correlación para las especies piridínicas y grafíticas, determinando que el nitrógeno piridínico crea sitios activos para la ORR y propusieron un esquema en el cual el nitrógeno piridínico puede producir dos moléculas de H_2O por la ruta de los cuatro electrones [Guo *et al.* (2016)].

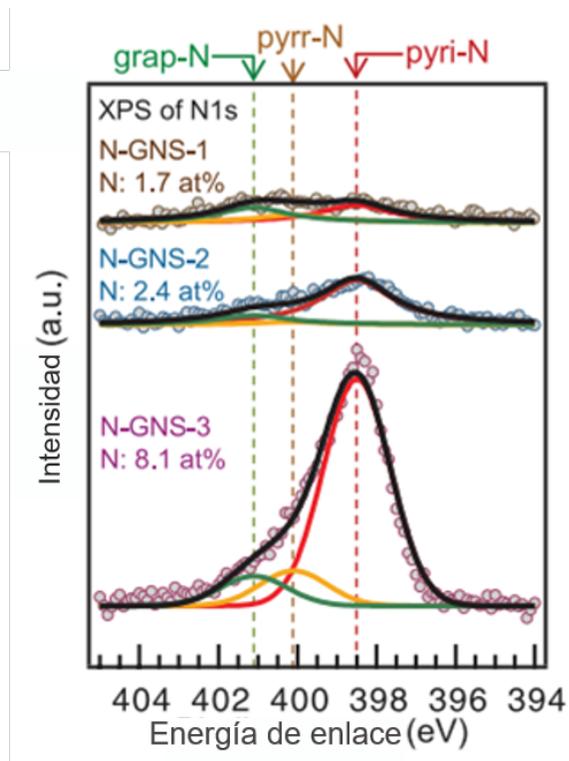


Figura 10. Análisis XPS de las especies de nitrógeno a diferentes concentraciones de nitrógeno para N-GNS-1, N-GNS-2 y N-GNS-3 [Guo *et al.* (2016)].

2.1.2. Elaboración de tintas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

El desarrollo de tintas de alto rendimiento de CNTs han mostrado interés principalmente para la electrónica impresa flexible. En 2016 un estudio de Aneesh y Berchmans desarrolló una tinta de CNTs en presencia de un tensoactivo aniónico, el cual fue capaz de discernir efectivamente entre la dopamina y el ácido ascórbico, ayudando con las dificultades de detección de la dopamina en presencia del ácido ascórbico, el cual sufre oxidación a un potencial similar (Figura 11). Estudiaron el comportamiento electroquímico de su tinta de CNTs y observaron un gran aumento en la corriente máxima junto con un valor de ΔEP 110 mV, que muestra una transición hacia la reversibilidad en comparación con los otros materiales [Aneesh y Berchmans (2017)].

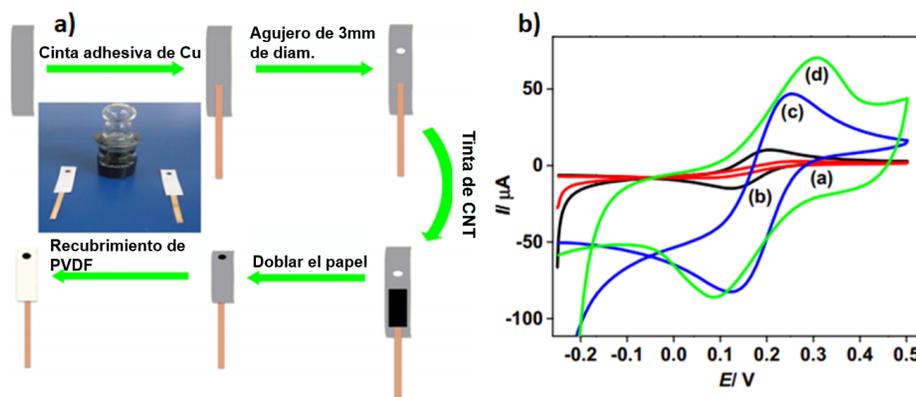


Figura 11. a) Representación esquemática de la tinta de nanotubos sobre un papel como electrodo, **b)** Voltamperometría cíclica de los electrodos (a) Barra de GCE, (b) SDBS/GCE, (c) CNT int/GCE y (d) CNIMP en 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ en 0.1 M de KCl en un rango de 25 mV s^{-1} [Aneesh y Berchmans (2017)].

2.1.3. Materiales alternativos al platino para contra-electrodos en celdas solares tipo Grätzel

Debido a los altos costos del platino, se han estudiado una gran cantidad de materiales alternativos para su potencial sustitución, siendo los materiales de carbono los más populares entre ellos. Nemala estudió la forma de sustituir al platino por tintas de láminas de grafeno, MWCNTs y 'Black carbon' como contra electrodos de una celda solar tipo Grätzel y así aumentar la actividad catalítica para la reacción redox del I^-/I_3^- , mostrando una eficiencia máxima de 3.23% y mostrando una buena estabilidad [Nemala *et al.* (2018)]. En la Figura 12-d) se puede observar un análisis de voltamperometría cíclica donde las tintas de lámina de grafeno (FLG, por sus siglas en inglés) (Figura 12-a)) fabricadas a partir de MWCNTs, una matriz polimérica y FLG (Figura 12-b)) muestran una alta actividad catalítica (una vez armado el contra-electrodo como se observa en la Figura 12-c)) presentando datos comparables con los del platino recubierto sobre un sustrato de vidrio con óxido de estaño dopado con fluor (FTO, por sus siglas en inglés).

Por su parte, Xue y colaboradores fabricaron un contra-electrodo para DSSC compuesto por 'esponjas' de grafeno dopado con nitrógeno (7.6%) como sustituto del platino, mostrando una alta eficiencia, estando dentro de las eficiencias más altas presentadas en los contra-electrodos de platino. En su trabajo, la fabricación fue con base a grafeno oxidado, el cual después de liofilizado, fue dopado con nitrógeno mediante

tratamientos térmicos y transferido a un sustrato para armar la celda solar con la solución I^-/I_3^- , para su potencial actividad redox. El contra-electrodo de referencia (Pt) presentó una densidad de corriente de 14.27 mA/cm^2 , un voltaje de 0.79 V y un factor de llenado (FF, por sus siglas en inglés) de 0.66 mostrando una eficiencia general de 7.44% ; mientras que el contra-electrodo basado en grafeno dopado presentó una densidad aún mayor de 15.84 mA/cm^2 , un voltaje de 0.77 V y un FF un poco más bajo siendo de 0.58 presentando una eficiencia final de 7.07% (Figura 13) [Xue *et al.* (2012)].

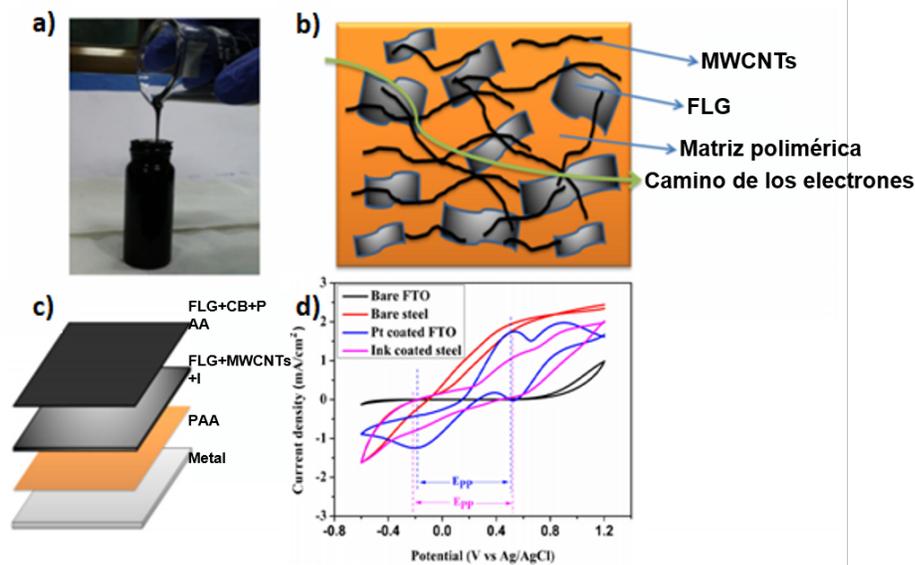


Figura 12. a) Tinta de láminas de grafeno, MWCNT y 'Black Carbon', b) Materiales de carbono que componen la tinta en la matriz polimérica, c) Esquema de ensamblaje del contra-electrodo y a) Análisis de voltamperometría cíclica [Nemala *et al.* (2018)].

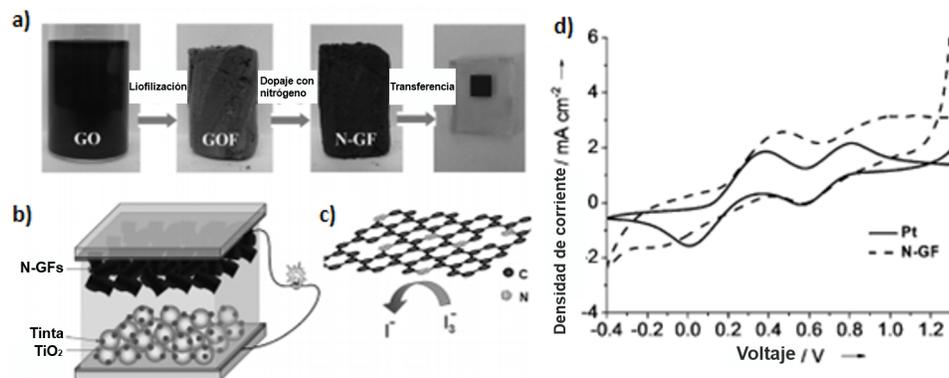


Figura 13. a) Proceso de liofilización y dopaje del grafeno como contra-electrodo, c) Esquema de una DSSC utilizando las 'esponjas' de grafeno dopadas, como contra-electrodos, c) Red grafitica dopada con nitrógeno esquematizando la actividad redox del I^-/I_3^- y d) Voltamperometría cíclica de un contra-electrodo de platino vs la esponja de grafeno dopado con nitrógeno [Xue *et al.* (2012)].

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

El dopaje con Nitrógeno de nanotubos de carbono se puede sintonizar modificando los precursores utilizados para su síntesis, así como con tratamientos térmicos posteriores para proponerlos como materiales alternativos en contra-electrodos de celdas solares tipo Grätzel.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo general

Obtener tintas a base de nanotubos de carbono dopados con Nitrógeno con distintas proporciones de dopaje para su potencial aplicación como contra-electrodos en celdas solares tipo Grätzel.

3.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante la técnica de CVD por pirólisis de aerosoles.
- Modificar el contenido de nitrógeno en los nanotubos de carbono durante su síntesis variando las proporciones de dopaje en los precursores.
- Caracterizar el contenido de nitrógeno presente en las muestras sintetizadas.
- Modificar la proporción de especies nitrogenadas presentes en los nanotubos de carbono mediante tratamientos térmicos de las muestras obtenidas.
- Caracterizar la proporción de especies nitrogenadas presentes en los nanotubos de carbono posterior a los tratamientos térmicos.
- Elaborar tintas de nanotubos de carbono nitrogenados con distintas características de dopaje.
- Evaluar propiedades redox de las tintas de carbono nitrogenados con mejor características de dopaje logradas.

Capítulo 4. Metodología

4.1. Síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno (CNx)

La síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNx) se realizó mediante la técnica CVD por pirólisis de aerosoles. Se utilizó como precursor una solución de 10 ml de bencilamina y ferroceno ($(C_5H_5)_2Fe$) al 2.5 % en proporción al peso. La solución es cargada en un contenedor de teflón con una membrana de teflón de 0.1 mm de grosor como base, como se muestra en la Figura 14-1. El contenedor es colocado en un nebulizador ultrasónico (Fig. 14-2). Se arma el sistema tal como se observa en la Figura 14 y posteriormente se purga con un gas inerte (Argón) con un flujo de 0.1 L/min (Fig. 14-3), mientras el horno es pre-calentado a una temperatura de (800°C) (Fig. 14-4). Una vez que el horno llega a la temperatura, se aumenta el flujo a 0.5 L/min y la solución es arrastrada en forma de aerosol por el gas inerte al sistema (Fig. 14-5), hasta llegar al tubo de cuarzo que se encuentra dentro del horno (Fig. 14-6). Una vez terminada la síntesis, el horno se deja enfriando y finalmente el tubo de cuarzo es retirado del horno para raspar mecánicamente y obtener un hollín negro.

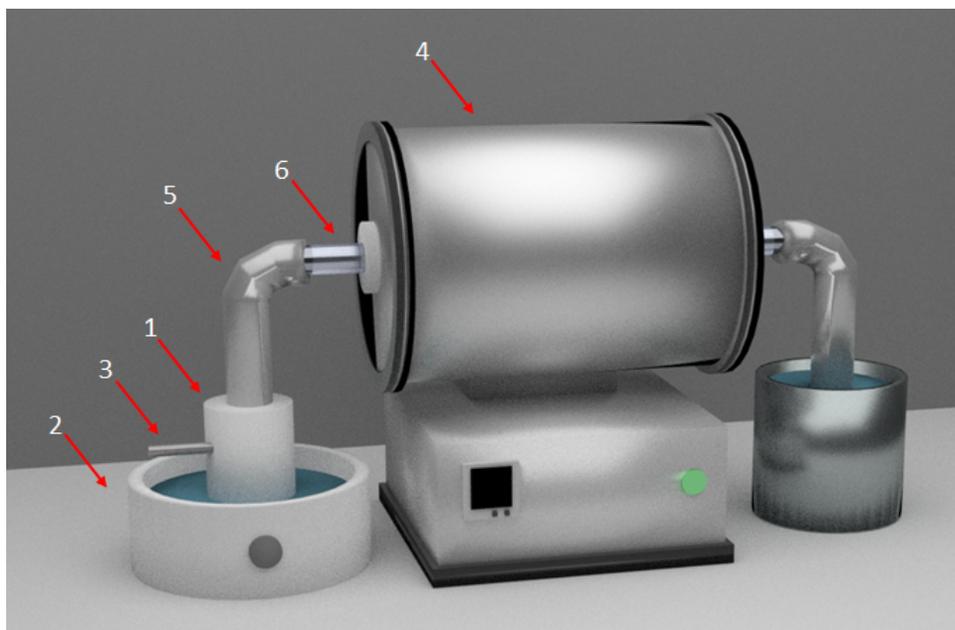


Figura 14. Esquema del sistema CVD utilizado para la síntesis de CNx.

4.1.1. Calibración del sistema

Una vez determinados los precursores y sus respectivas proporciones, se comenzó a calibrar el sistema para definir el flujo y temperatura adecuado para obtener el mayor rendimiento del hollín CNx. Se partió de una temperatura de 800°C a un flujo de 0.5 L/min, y se probaron también temperaturas de 775°C y 825°C. Una vez obtenidos los CNx a distintas temperaturas, se determinó que a 800°C era mayor el rendimiento a comparación del hollín obtenido a 775°C y al de 825°C. Una vez determinada la temperatura, se definió el flujo del gas inerte partiendo de 0.5 L/min, aumentando y disminuyendo 0.3 L/min (0.2 L/min y 0.8 L/min respectivamente). Estableciéndose que el mejor flujo fue de 0.5 L/min.

4.1.2. Incorporación de dopaje de nitrógeno a la red gráfica sp^2

Buscando aumentar la incorporación de nitrógeno en la red gráfica de los CNx, se utilizaron dos precursores diferentes: Trifenilamina ($C_{18}H_{15}N$), aprovechando el nitrógeno incorporado entre los tres anillos aromáticos y Azul de Prusia ($C_{18}Fe_7N_{18}$) de igual forma aprovechando la alta cantidad de nitrógenos en la molécula.

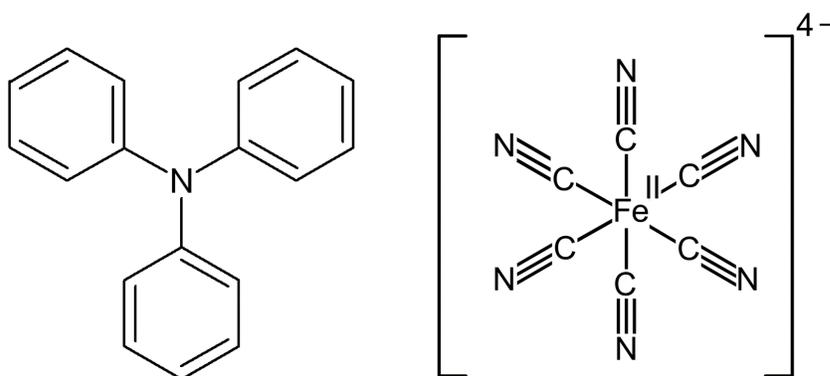


Figura 15. Molécula de Trifenilamina y Azul de Prusia, respectivamente.

4.1.2.1. Adición de Trifenilamina como aditivo en la síntesis de CNx por pirólisis de aerosoles

Se varió el porcentaje en proporción al peso de Trifenilamina (0.5 %, 1 % y 1.5 %) en la solución precursora (2.5 wt % Ferroceno@Bencilamina) y se colocó en el agitador ultrasónico durante un minuto para asegurar la dispersión del compuesto en la solución. Se colocó en el sistema bajo las condiciones predefinidas y se armó el sistema de CVD como se describió en el apartado 4.1.

4.1.2.2. Adición de Azul de Prusia como aditivo en la síntesis de CNx por pirólisis de aerosoles

Se varió el porcentaje en proporción al peso del Azul de Prusia (0.5 %, 1 %, 1.5 %, 2.5 %, 3 %, 4 %, 4.5 % y 9 %), como aditivo en la solución precursora y fue colocado en un agitador ultrasónico durante un minuto. Se llegó hasta el porcentaje de 9% debido a que al aumentar la concentración, la solución llegaba a un punto de saturación y no se lograba nebulizar en el sistema de pirólisis de aerosoles.

4.2. Tratamientos térmicos para modificar el contenido de especies nitrogenadas

Los tratamientos térmicos se realizaron bajo las condiciones de flujo de Argón a 0.3 L/min en un tubo de cuarzo de una pulgada, donde se probaron tres temperaturas diferentes (600°C, 800°C y 1000°C) durante 30 minutos. Para los tratamientos térmicos se seleccionaron las muestras: Trifenilamina con 0.5 (wt %) y para los de Azul de Prusia 1 (wt %).

4.3. Elaboración de tintas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

4.3.1. Dispersión con tratamiento hidrotérmico

El tratamiento hidrotérmico se planteó de la siguiente manera; Se colocó en un matraz bola de cuatro bocas (Fig. 16-1) una cantidad de 1.5 litros de agua desionizada seguida de una cantidad de 50 mg de CNx. El matraz es colocado sobre un cristalizador (Fig. 16-2) con agua que es calentada sobre una plancha a 70°C tipo 'baño María'. Después se coloca una punta ultrasónica en la boca más grande del matraz (Fig. 16-3), la cual es alimentada por un cable coaxial directo al controlador (la punta ultrasónica es suministrada con aire seco para evitar su sobrecalentamiento). En otra de las boquillas se le coloca un condensador (Fig. 16-4) y las otras dos boquillas se sellan para evitar la pérdida del agua dentro del matraz. Al condensador se le suministra agua fría. Finalmente se comienza a agitar la solución y se enciende la punta ultrasónica a dos segundos de trabajo por tres segundos de descanso durante dos horas de trabajo efectivo (cinco horas de trabajo total).

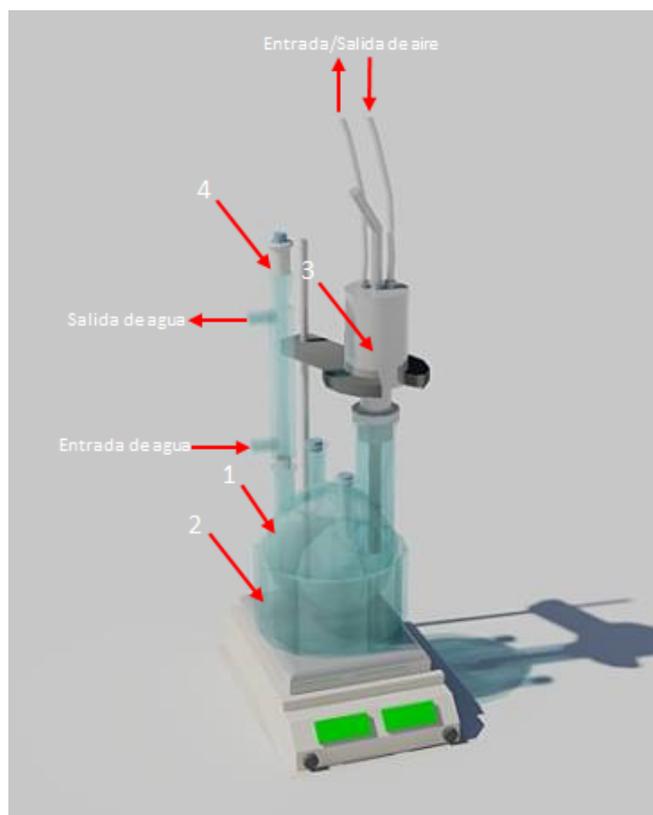


Figura 16. Sistema de dispersión hidrotérmica.

4.3.2. Elaboración de las tintas

Una vez obtenidos los CNx dispersos, se procede a filtrar el agua para la obtención de alícuotas de 5 mL con concentraciones de CNx de 4 mg/ml, 12 mg/ml y 20 mg/ml. Para preparar el aglutinante de las tintas se utiliza Quitosano a 1% (wt%) y ácido acético a 0.2 molar en 5 mL agua desionizada. La solución de quitosano es colocado a 60°C bajo agitación magnética, se agrega el ácido acético de manera abrupta y se deja agitando durante dos horas. Ya transcurrido el tiempo, se coloca la alícuota de los CNx en el polímero y se deja agitando durante 30 minutos, después se coloca durante cinco minutos en el vortex para asegurar su dispersión obteniéndose así volúmenes de 10 mL de tinta a concentraciones de 2 mg/ml, 6 mg/ml y 10 mg/ml.

4.4. Mediciones de voltamperometría cíclica

Las mediciones se llevaron a cabo con un potenciostato Autolab PGSTAT302N. Se preparó previamente una solución de 80 ml de yoduro/triyoduro bajo las condiciones reportadas por Xue y colaboradores [Xue *et al.* (2012)]: 10 mM de yoduro de litio (LiI), 1 mM de yodo molecular (I_2) y 0.1 M de perclorato de litio ($LiClO_4$), se agitó vigorosamente durante 30 minutos hasta asegurar el soluto disuelto en 80 ml de acetonitrilo. Previo a la preparación de los electrodos de trabajo, estos deben ser pulidos de la forma como se indica en la Figura 17 de la manera en la que es descrito por Elgrishi [Elgrishi *et al.* (2017)]. Después se coloca una gota de 5 μ L de las muestras con concentración de 10 mg/ml sobre el electrodo de carbón vítreo, a excepción de las muestras de 2 mg/ml las cuales fueron colocadas cinco gotas sobre el superficie del electrodo para asegurar la misma cantidad de CNx.

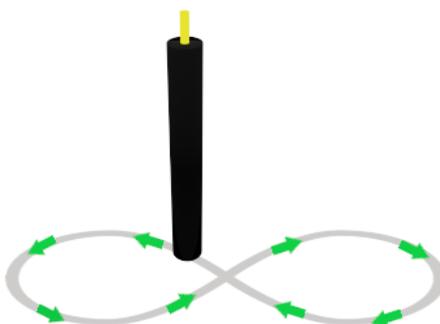


Figura 17. Forma correcta de pulir electrodos de trabajo.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1. Calibración del sistema

El sistema fue calibrado bajo las condiciones descritas en la sección 4.1.1 donde se realizaron caracterizaciones mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

5.1.1. Determinación de la temperatura y flujo del gas inerte para la obtención de CNx

Partiendo de una temperatura de 800°C, se comparó la misma cantidad de hollín (100 mg) obtenido de los CNx a temperaturas de 775°C y 825°C (Figura 18).

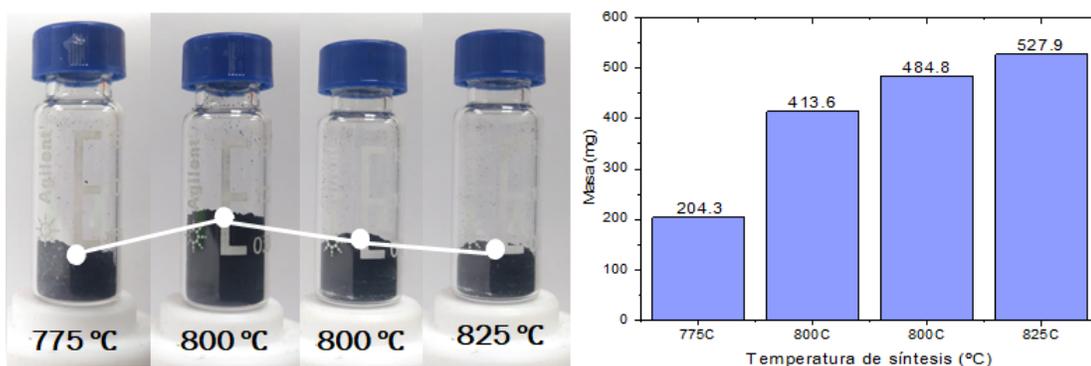


Figura 18. Hollín obtenido de la síntesis de CNx a diferentes temperaturas siguiendo la metodología de la sección 4.1.1.

Se observa como a 800°C se obtiene un mayor rendimiento de CNx comparado con la muestra de 775°C. Aunque la muestra de 825°C presenta una mayor cantidad de masa (527.9 mg) comparado con las muestras de 800°C, su volumen es menor resultando entonces en un hollín más 'esponjoso' (de menor densidad).

Se varió también el flujo de alimentación del gas portador (Ar) (Figura 19). Si bien se obtuvo hollín en todos los casos, el flujo de 0.2 L/min presentaron un mayor rendimiento por masa, sin embargo el hollín de 0.5 L/min fue el de menor densidad de ambos. Lo que finalmente determina que un flujo de 0.5 L/min resulta favorable.

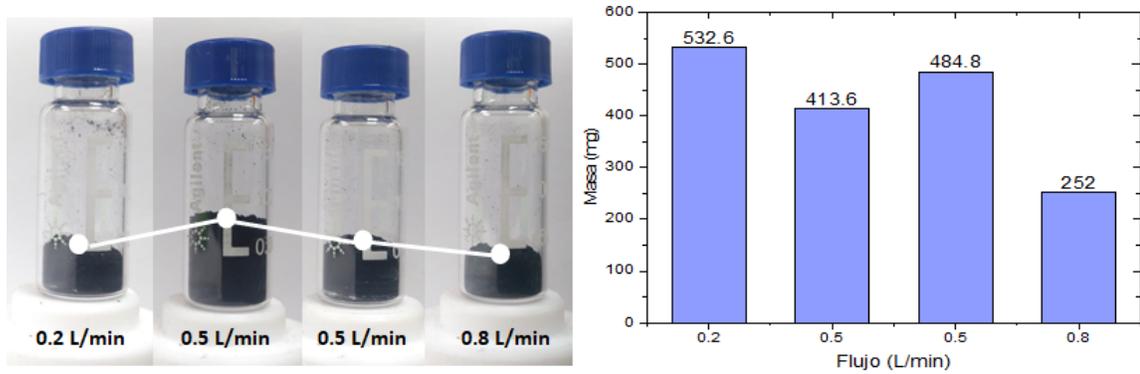


Figura 19. Hollín obtenido de la síntesis de CNx a diferentes flujos.

Se realizó un análisis de SEM (Figura 20) de las muestras sintetizadas a 800°C y 825°C a 0.5 L/min, donde se observa que en ambas muestras se formaron CNx. En el análisis TGA la muestra sintetizada a 800°C presentó una menor cantidad de materia remanente (presumiblemente material de contenido de hierro), como se observa en la Figura 21. De esta forma, fueron definidas como condiciones de trabajo 800°C de temperatura de síntesis y 0.5 L/min de flujo de alimentación.

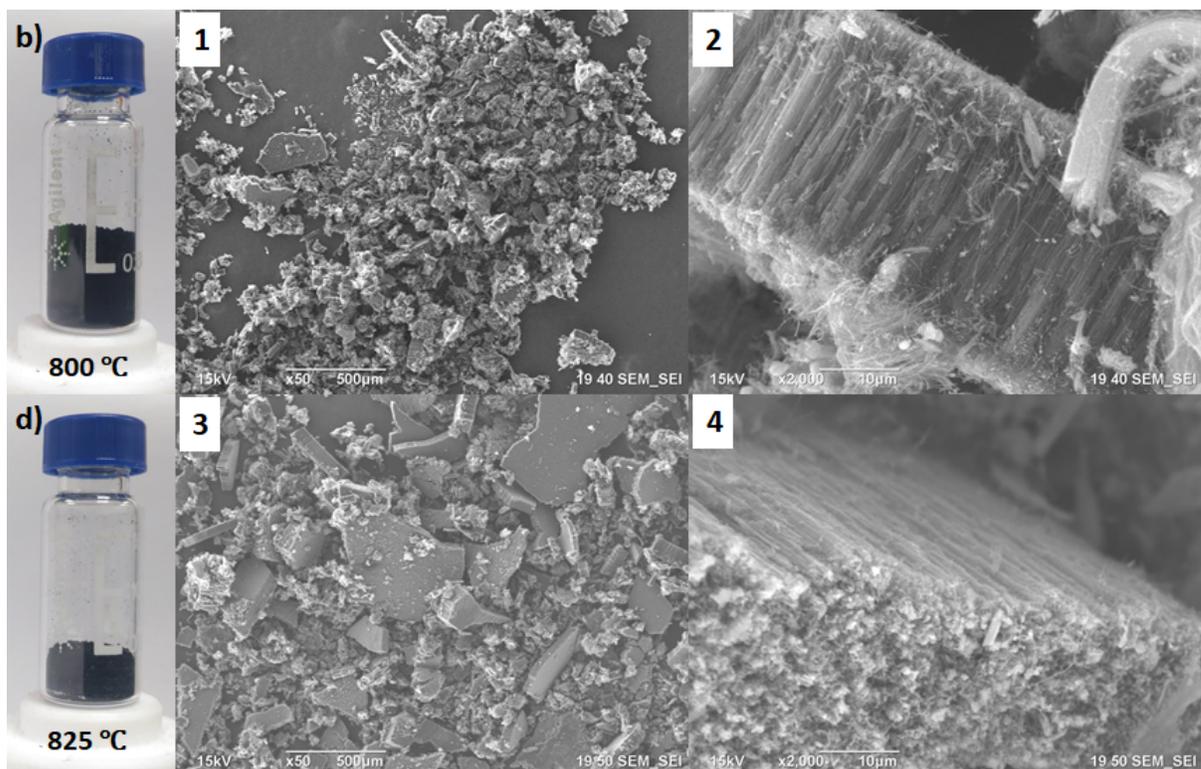


Figura 20. Imágenes de SEM del hollín obtenido variando la temperatura.

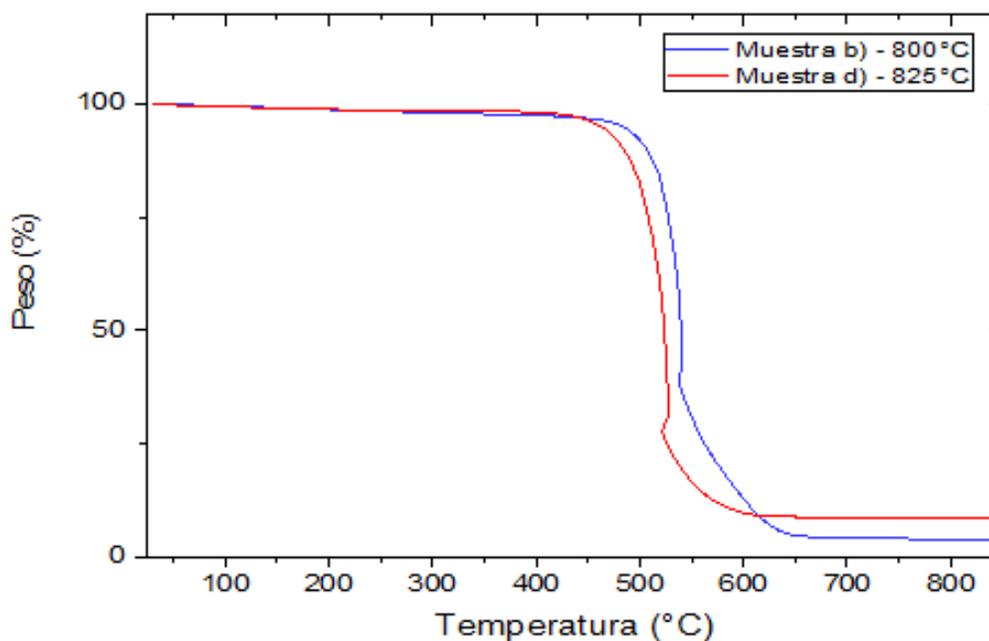


Figura 21. Análisis Termogravimétrico de CNx.

5.2. Modificación del contenido de Nitrógeno en la red gráfica sp^2 de los CNx

La modificación de las especies de nitrógeno en las distintas muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X (XPS), para cuantificar la cantidad de nitrógeno y el tipo de especies de nitrógeno en las muestras obtenidas. Para las especies de carbono se tomaron las energías de C-C(sp^2) (284.6 eV), CO/COH (286.3 eV), COO (289 eV) y para enlace $\pi - \pi^*$ (291 eV). Para las especies nitrogenadas las energías utilizadas fueron: N Piridínico (398.6 eV), N Pirrólico (400.1 eV), N Gráfico (401.1 eV), N Oxidado (403.2 eV) [Guo *et al.* (2016)], así como N Oxidado-2 (405.4 eV) y N Molecular (404.9 eV) [Chizari *et al.* (2010)], con una energía de paso para la resolución del espectro de 50 eV. Así mismo, se caracterizó con Espectroscopía Raman para comparar el aumento o disminución de defectos en la red sp^2 . De igual manera se realizaron caracterizaciones para estudiar su morfología (SEM), y TGA para observar su temperatura de descomposición.

5.2.1. Trifenilamina como aditivo en la solución precursora

Para la síntesis de CNx con el precursor de Trifenilamina, se utilizó el método de síntesis descrito en los apartados 4.1 y 4.2.1.1. Se varió el porcentaje de trifenilamina como precursor obteniéndose las muestras mostradas en la Figura 22.

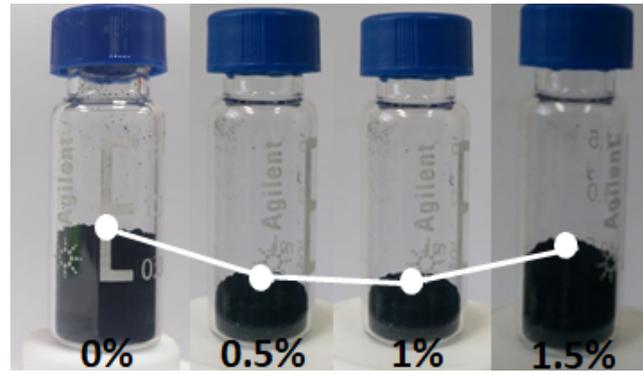


Figura 22. Hollín de CNx con el precursor de Trifenilamina.

En Figura 23, se observa como se forman los CNx alineados y empaquetados bajo los diferentes porcentajes del precursor, con un aumento de x500 para todas las micrografías de SEM.

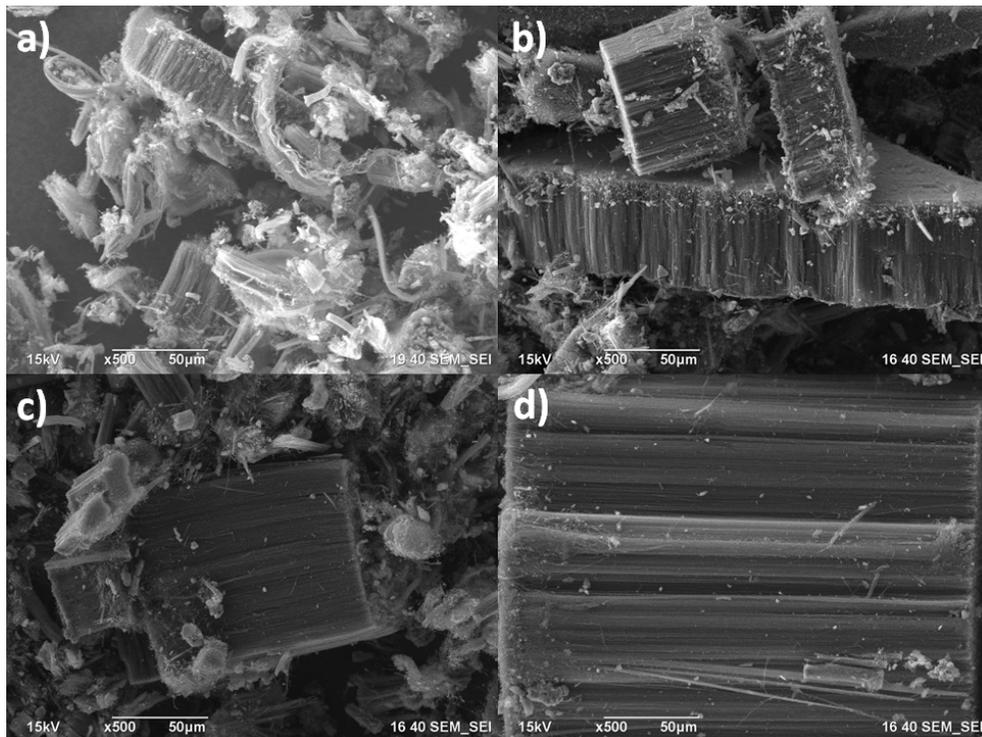


Figura 23. SEM de CNx con el precursor de Trifenilamina. a) 0%, b) 0.5%, c) 1% y d) 1.5%.

Se realizaron estudios Raman para determinar la calidad de los CNx y estudiar la relación I_D/I_G con enfoque principal en los defectos. Esto debido a que al ser dopados con nitrógeno, el pico I_D es el que debería presentar mayor variación y alta intensidad.

En la Figura 24 se observa como en la gráfica a) el pico D presenta una intensidad alta, denotando la presencia de defectos, lo cual se puede explicar debido a especies nitrogenadas en los defectos de los CNx al haber sido crecidos a partir de bencilamina (un precursor orgánico con contenido de Nitrógeno). En la Figura 24 b) y d) se observa como al añadir trifenilamina como aditivo en la solución precursora, la cantidad de defectos aumenta considerablemente. En la Tabla 1 se muestran la relación I_D/I_G al aumentar el porcentaje de aditivo en la solución precursora.

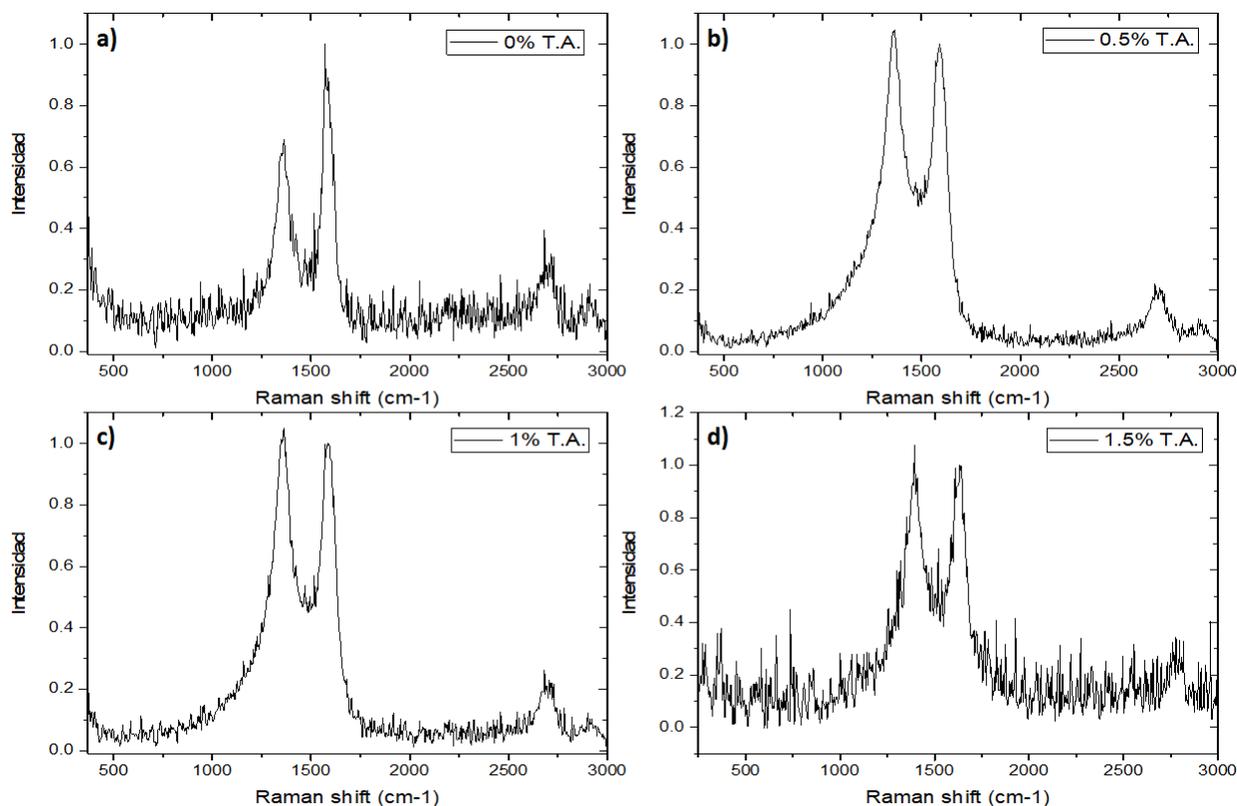


Figura 24. Espectros Raman de CNx-Trifenilamina.

Tabla 1. Relación I_D/I_G de CNx-Trifenilamina.

% del precursor	0%	0.5%	1%	1.5%
Relación I_D/I_G	0.68	1.04	1.05	1.07

A las muestras obtenidas se les realizó un análisis TGA para estudiar su comportamiento térmico en presencia de oxígeno. En la Figura 25 se observa que la caída de los CNx de trifenilamina es alrededor de 500°C para todos los porcentajes. Probablemente al ser CNx con defectos en la red como se muestra en los espectros Raman, la caída se presenta un poco antes de lo reportado comúnmente para los MWCNT (en un rango de 400 – 650°C) [Lehman *et al.* (2011)]. Lo anterior puede estar relacionado a que estos defectos al ser los sitios más débiles de la red, pueden actuar como punto de inicio para su descomposición térmica.

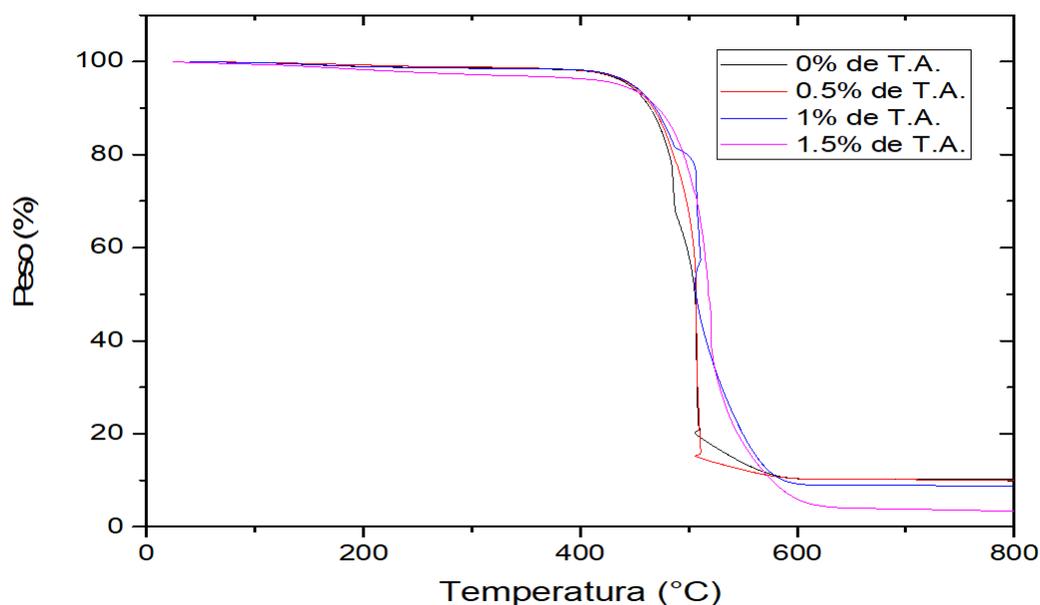


Figura 25. Análisis TGA de los CNx-Trifenilamina.

Se cuantificó mediante XPS la cantidad de nitrógeno total, donde las especies de principal interés son Piridínico y Grafítico. En la Figura 26 se presentan las deconvoluciones del carbono y el nitrógeno presentes en las muestras.

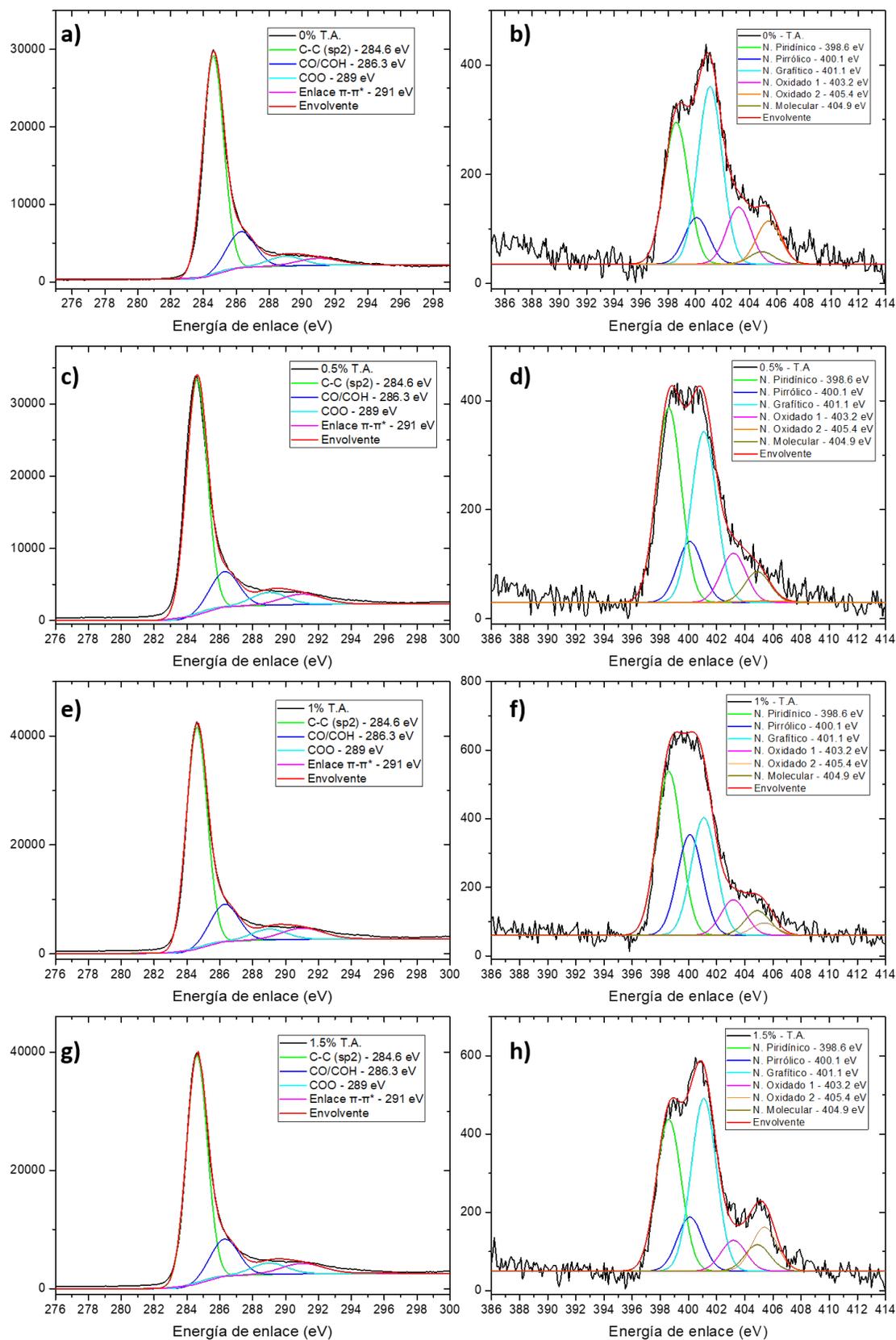


Figura 26. Deconvoluciones de los CN_x-Trifenilamina. De lado izquierdo se muestran los espectros del carbono y de lado derecho se muestran los espectros del nitrógeno.

Se observó que la adición del precursor no aumentó considerablemente la cantidad de nitrógeno total en los CN_x (Figura 27). Sin embargo, como se muestra en la Figura 28, la proporción entre especies nitrogenadas fue cambiando.

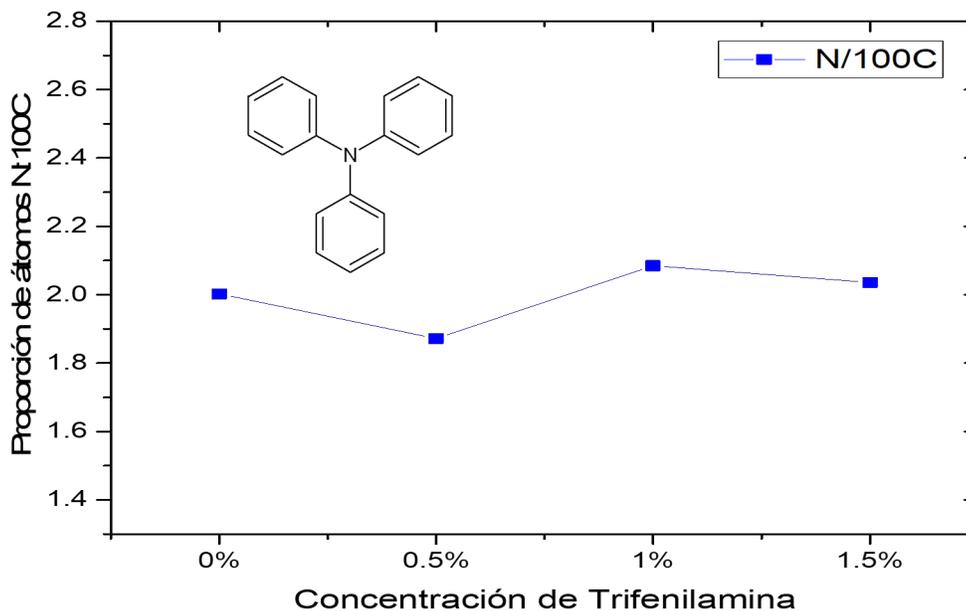


Figura 27. Análisis XPS de nitrógeno total en CN_x-Trifenilamina.

El gráfico de la Figura 28 muestra cómo las especies Piridínicas y Grafíticas van variando en proporción. Siendo el cambio más evidente a una concentración de 1.5% de trifenilamina donde comienza a haber una disminución del nitrógeno piridínico (0.645%) y un aumento del nitrógeno grafítico (0.733%). Lo anterior puede atribuirse a la alta cantidad de carbón presente en el sistema y que la estructura del nitrógeno grafítico es más estable a diferencia del nitrógeno piridínico.

Tabla 2. Porcentajes tomados de las deconvoluciones de CN_x-Trifenilamina.

<i>Especies de nitrógeno/100 átomos de carbono (%)</i>				
<i>Porcentaje del precursor</i>	<i>0%</i>	<i>0.5%</i>	<i>1%</i>	<i>1.5%</i>
N. Piridínico	0.594	0.708	0.751	0.645
N. Pirrólico	0.195	0.221	0.461	0.230
N. Grafítico	0.743	0.621	0.539	0.733
N. Oxidado 1	0.239	0.188	0.163	0.130
N. Oxidado 2	0.180	0.111	0.056	0.112
N. Molecular	0.052	0.022	0.113	0.187
<i>Total</i>	<i>2.003</i>	<i>1.872</i>	<i>2.084</i>	<i>2.036</i>

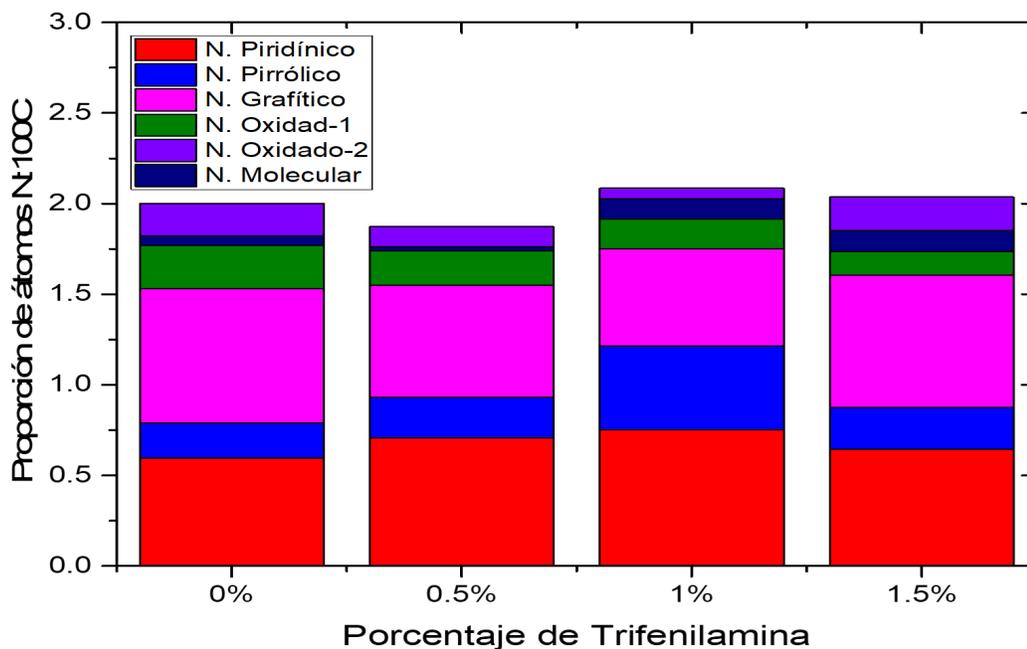


Figura 28. Gráfica de barras de las especies nitrogenadas en CNx-Trifenilamina.

Con base a los resultados anteriores, se decidió tratar térmicamente la muestra de 0.5% debido a que las especies de nitrógeno piridínico y grafitico mostraron porcentajes cercanos entre ellos como se ve en la Tabla 2, por lo que tras someterlos a altas temperaturas, se espera poder variar la proporción entre especies nitrogenadas.

5.2.1.1. Tratamientos térmicos en CNx-Trifenilamina

En la Tabla 2 y Figura 28 se observa que a una concentración de 0.5% de trifenilamina, el nitrógeno piridínico estaba ligeramente por encima del nitrógeno grafitico, por lo que se optó en analizar el comportamiento de esa muestra al tratarla térmicamente a tres temperaturas diferentes (600°C, 800°C y 1000°C durante 30 min.). Los tratamientos se realizaron bajo atmósfera inerte de argón tal como se describe en la sección 4.2. La Figura 29 muestra el porcentaje del peso recuperado de la muestra, una vez realizados los tratamientos térmicos.

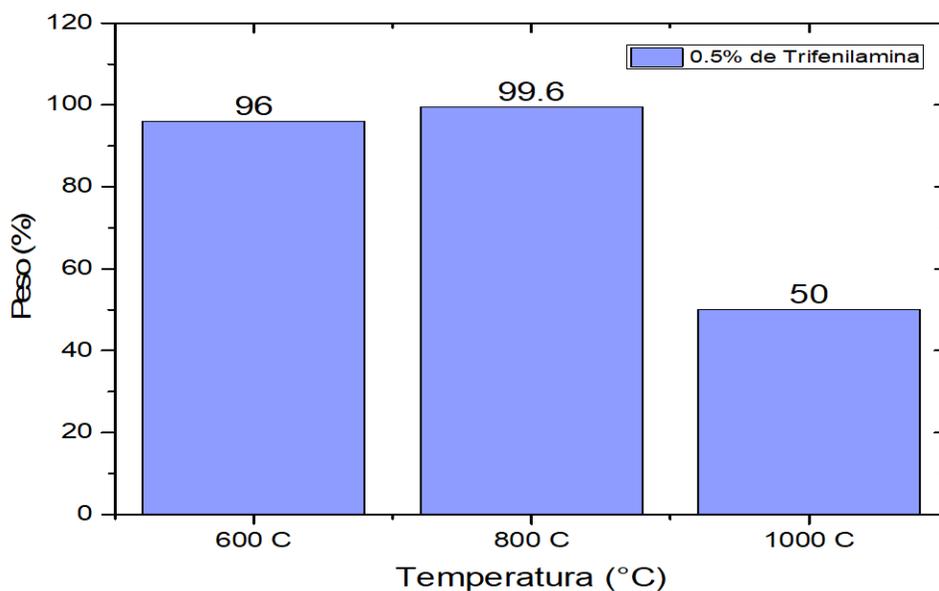


Figura 29. Gráfica de pérdida de peso en porcentaje.

La temperatura juega un papel muy importante pues al someterlos a cierta energía existe una reestructuración en la red sp^2 , donde las estructuras menos estables, se reorganizan de manera que las estructuras con menor estabilidad pasan a una de mayor estabilidad energética. Se observa entonces una tendencia a la disminución de defectos estructurales conforme la temperatura se eleva (Figura 30), según el análisis de los picos I_D e I_G de sus respectivos Raman.

El análisis XPS de las muestras tratadas con las tres temperaturas fueron comparadas directamente con la muestra de trifenilamina sin ser sometida a tratamientos térmicos. Los picos con cambios más drásticos son los que se encuentran en las energías 398.6 y 401.1 eV pertenecientes a las especies piridínicas y gráficas respectivamente. De igual manera, el Nitrógeno pirrónico disminuye de manera considerable al ser tratada térmicamente la muestra a 600°C, mientras que prácticamente desaparece después de ser tratada a 800°C y 1000°C.

La intensidad del pico piridínico al someterse a 600°C presenta una ligera disminución en el gráfico de la Figura 31-b), sin embargo en las gráficas de la Fig. 31-c) y d) se observa una disminución considerable después de aumentar la temperatura, mientras que el pico de la especie gráfica aún mantiene su intensidad.

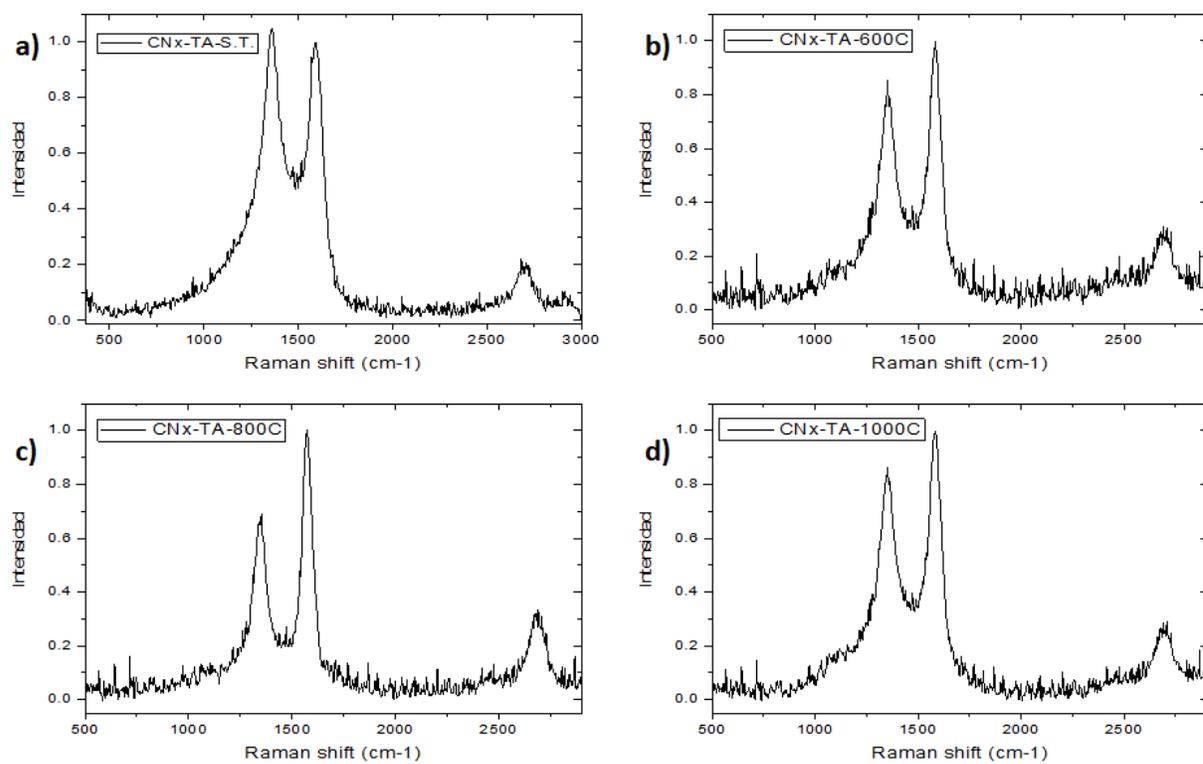


Figura 30. Espectros Raman de CNx-Trifenilamina tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

Tabla 3. Relación I_D/I_G de CNx-Trifenilamina tratados térmicamente.

% del precursor	<i>Sin tratamiento</i>	600°C	800°C	1000°C
Relación I_D/I_G	1.04	0.85	0.68	0.86

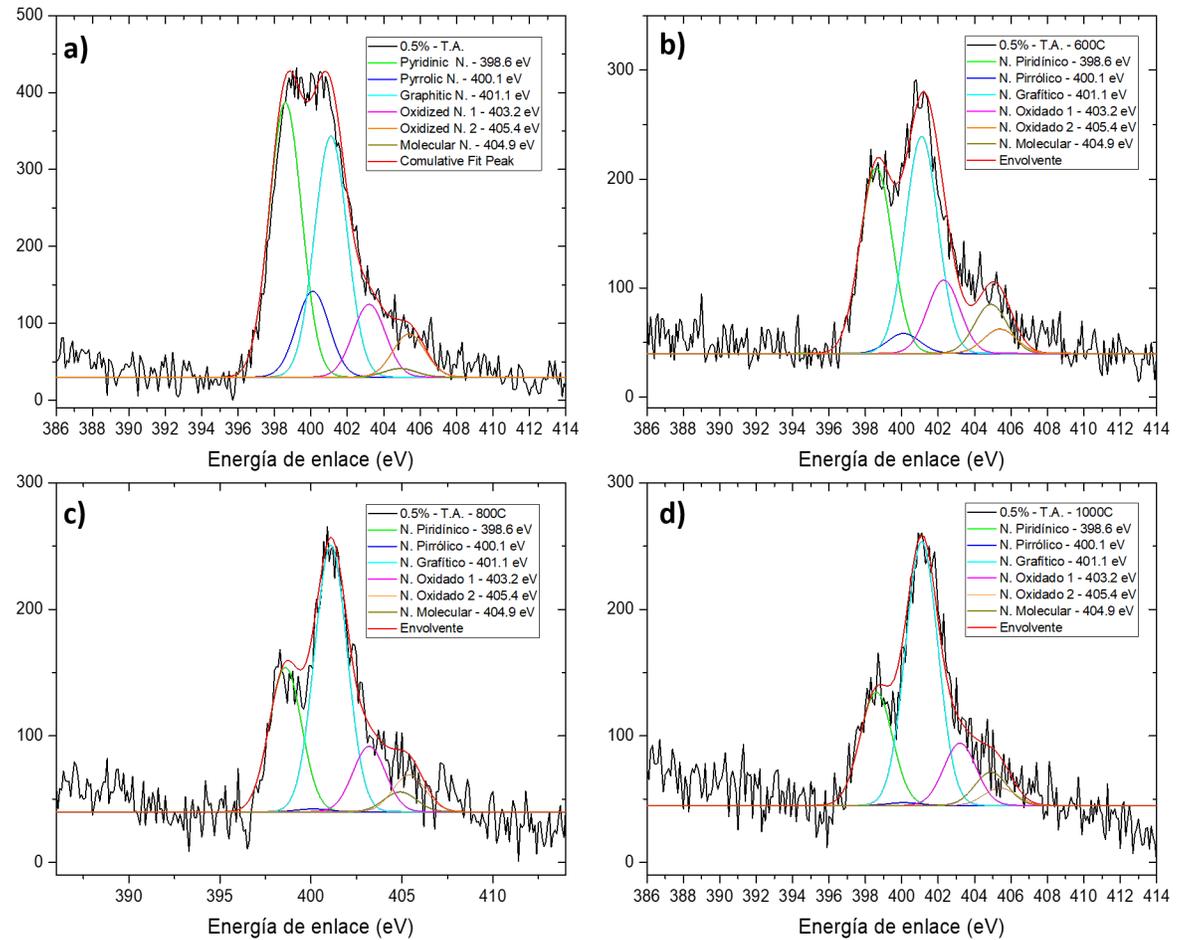


Figura 31. a) Deconvolución de 0.5% de CNx-Trifenilamina sin ser sometida a tratamientos térmicos, deconvoluciones de los tratamientos térmicos a b) 600°C, c) 800°C y d) 1000°C.

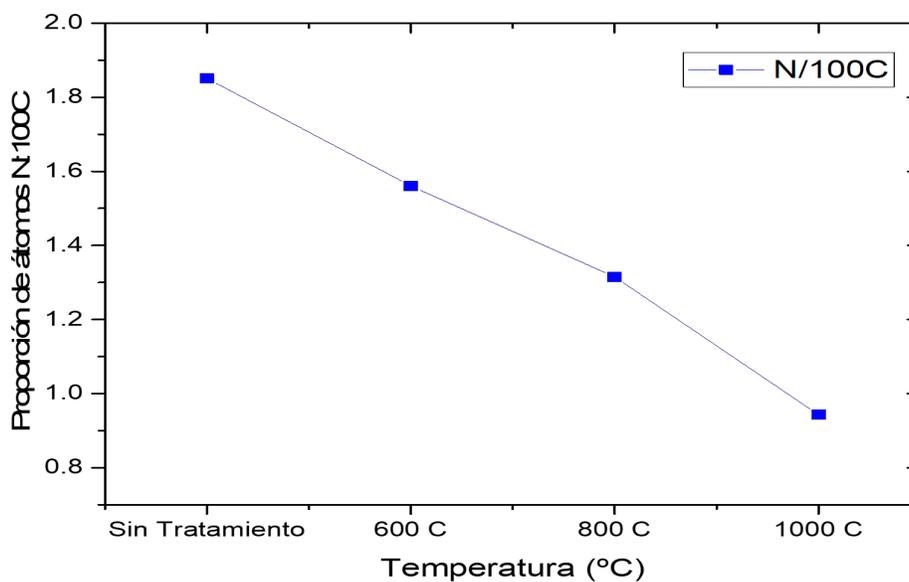


Figura 32. Nitrógeno total de las muestras CN_x-Trifenilamina tratadas térmicamente.

La cantidad de nitrógeno total presentó una disminución conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico disminuyendo hasta un 0.943% de contenido total de Nitrógeno. Existe también una tendencia a disminuir el nitrógeno piridínico perdiendo 0.491% de la especie. Por otro lado el nitrógeno graffítico no modifica mucho su porcentaje total. Fue hasta que se sometió a 1000°C cuando parecía disminuir ligeramente hasta 0.505%.

Esto puede atribuirse a la estabilidad de la estructura del nitrógeno graffítico, siendo una sustitución directa de un carbón por un nitrógeno en la red sp² manteniendo los

Tabla 4. Porcentajes de nitrógeno obtenidos de las deconvoluciones de nitrógeno antes y después de los tratamientos térmicos.

<i>Especies de nitrógeno/100 átomos de carbono (%)</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>Sin tratamiento</i>	<i>600°C</i>	<i>800°C</i>	<i>1000°C</i>
N. Piridínico	0.708	0.513	0.354	0.217
N. Pirrólico	0.221	0.055	0.007	0.005
N. Graffítico	0.621	0.600	0.654	0.505
N. Oxidado 1	0.187	0.203	0.161	0.119
N. Oxidado 2	0.111	0.067	0.091	0.033
N. Molecular	0.022	0.122	0.049	0.064
<i>Total</i>	<i>1.872</i>	<i>1.561</i>	<i>1.314</i>	<i>0.943</i>

tres enlaces con tres carbonos adyacentes. No es hasta que se somete a una mayor energía donde los enlaces se rompen y el nitrógeno es liberado de la red.

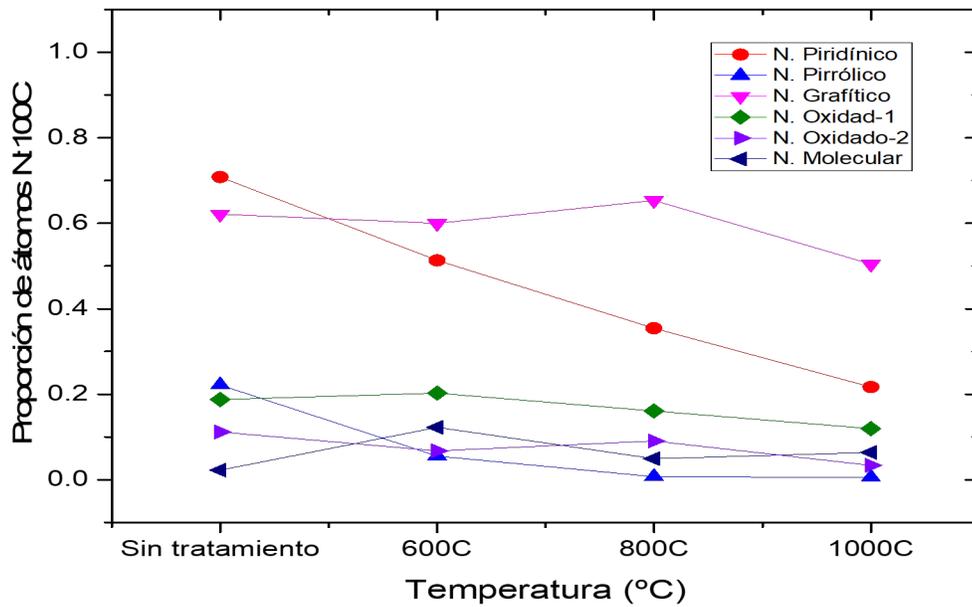


Figura 33. Especies de nitrógeno antes y después de tratamientos térmicos.

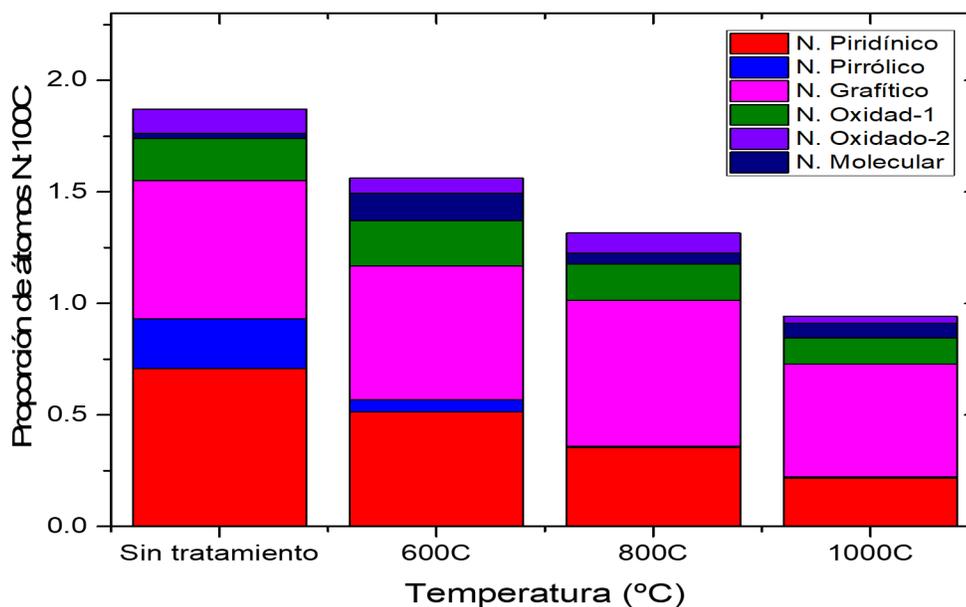


Figura 34. Gráfica de barras de las especies de nitrógeno antes y después de tratamientos térmicos.

El nitrógeno piridínico presentó una disminución gradual conforme se aumenta la temperatura, dato que puede ser comparable directamente con el nitrógeno grafitico para determinar la especie de nitrógeno con mayor actividad en la reacción de reducción del yodo (IRR).

5.2.2. Azul de Prusia como aditivo en la solución precursora

Se utilizó azul de Prusia como aditivo en la solución precursora, obteniéndose hollín de los porcentajes de 0%, 0.5%, 1% y 1.5% en peso del precursor. Se observó de forma empírica que la densidad del hollín incrementa drásticamente conforme se aumentaba la cantidad del precursor, como se muestra en la Figura 35, al comparar el volumen de 50 mg de hollín obtenido para cada una de las muestras.

La muestra obtenida al utilizar 1.5% del precursor, presentó la singularidad de no formar el típico hollín de CN_x debido a que se formaron unas pequeñas películas las cuales fueron recurrentes al aumentar el porcentaje del precursor sobre 1.5% tal y como se puede observar en la Figura 36.

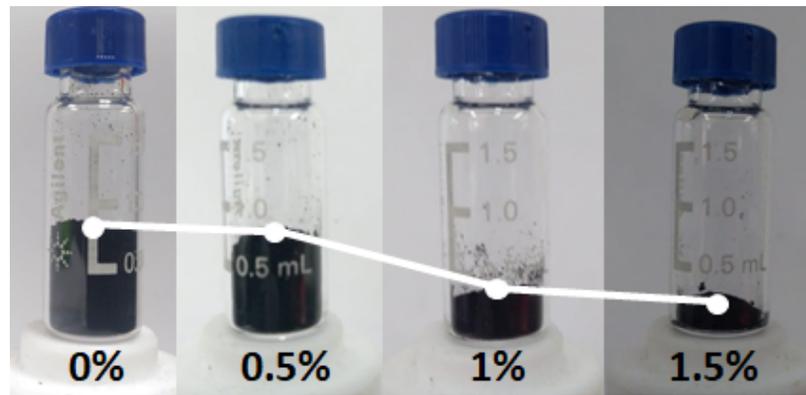


Figura 35. CNx obtenido virando el porcentaje de Azul de Prusia



Figura 36. Películas formadas a 1.5 % de Azul de Prusia

Las micrográficas de SEM de la Figura 37 mostraron que se formaban los típicos tapetes de CNx y se observa a x500 aumentos que el tamaño de los tapetes era similar. En cambio en el porcentaje de 1.5 % donde se obtuvieron las películas, se observa que bajo los mismos aumentos, no se forman tapetes de CNx, sino que se observan unas pequeñas fibras sobre la película (Figura 37-d)).

Un análisis más a detalle de las películas obtenidas en la muestra obtenida al utilizar 1.5 % por peso del aditivo, en la Figura 38 muestra la película vista transversalmente (Fig. 38-a) y desde una vista superior (Fig. 38-b) y d)). En las micrográficas b) y d) se aprecia con mayor claridad las fibras con partículas de mayor contraste en las puntas.

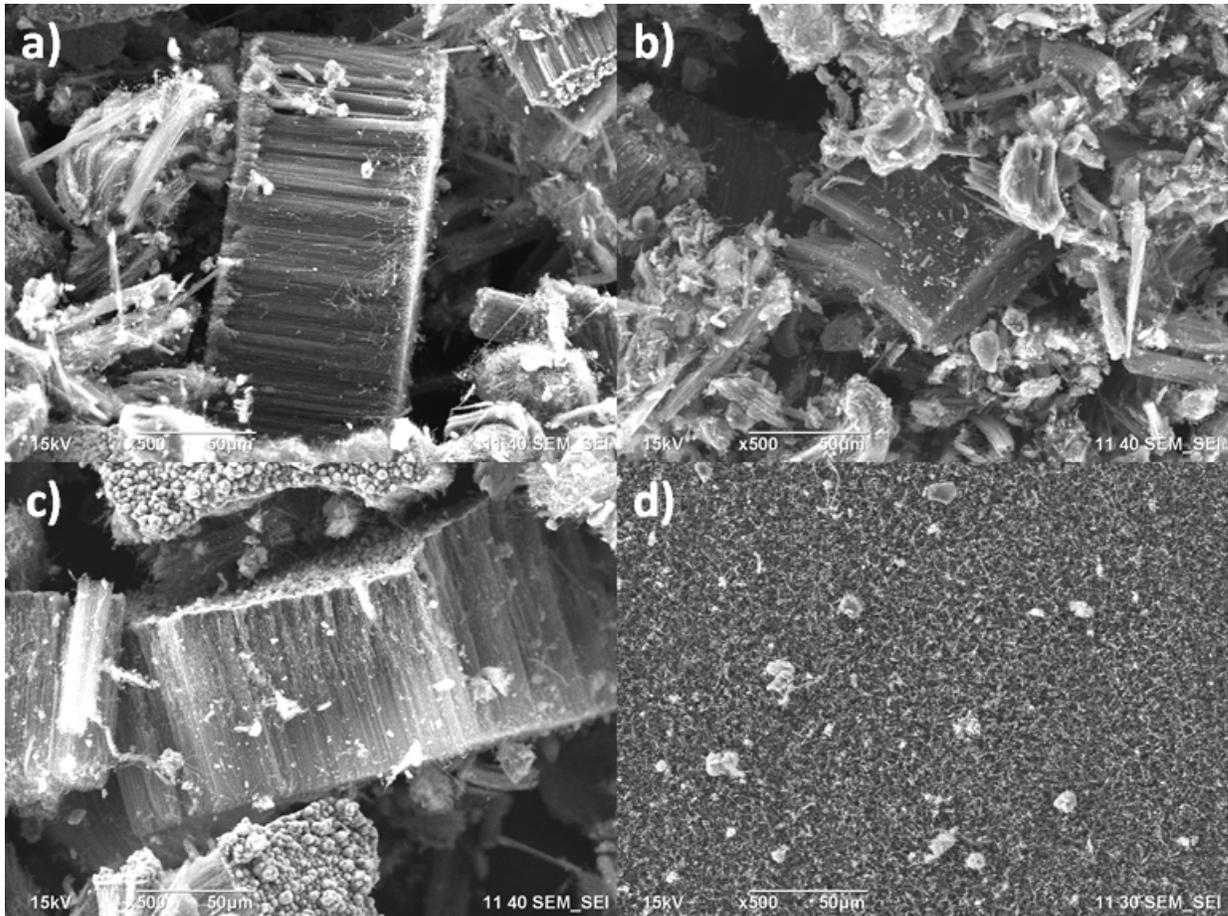


Figura 37. Micrografías de SEM de Azul de Prusia, a) 0%, b) 0.5%, c) 1% y d) 1.5%.

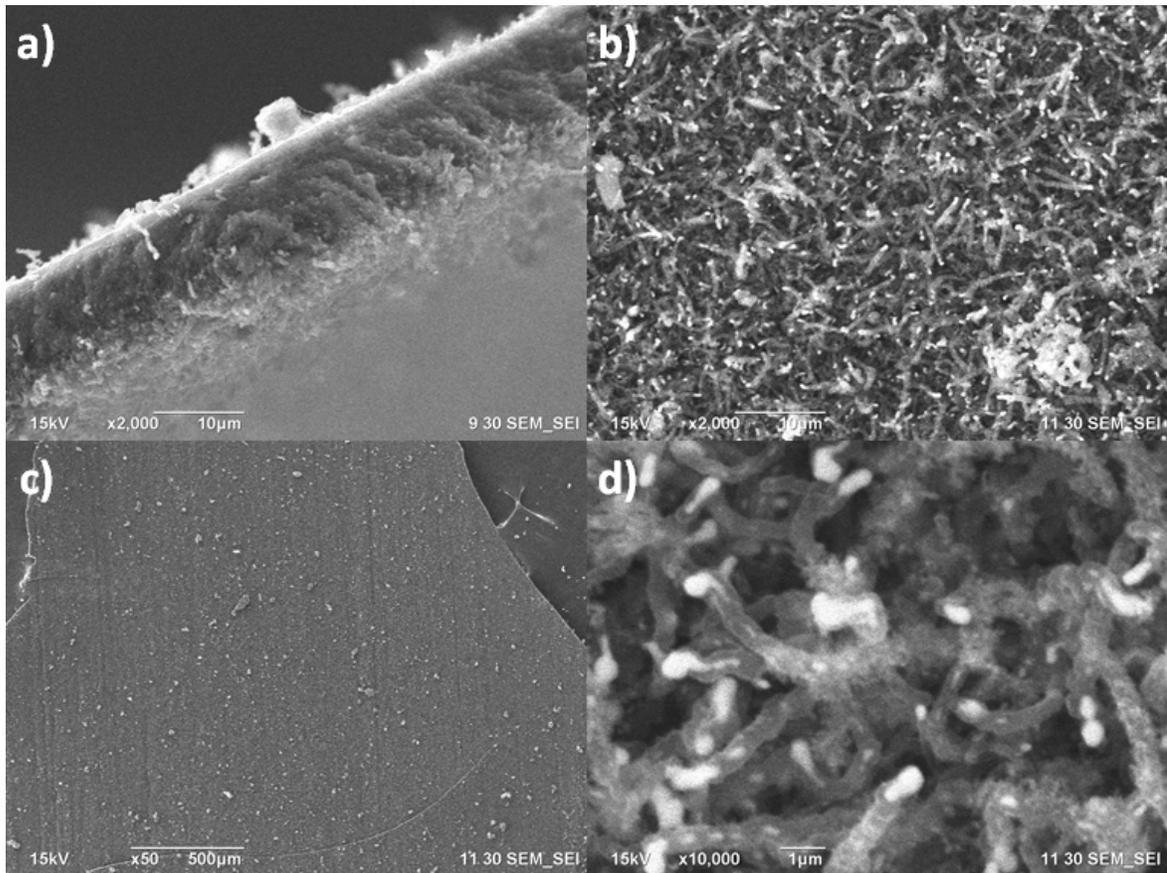


Figura 38. Micrografías de SEM de Azul de Prusia a 1.5% con diferentes aumentos.

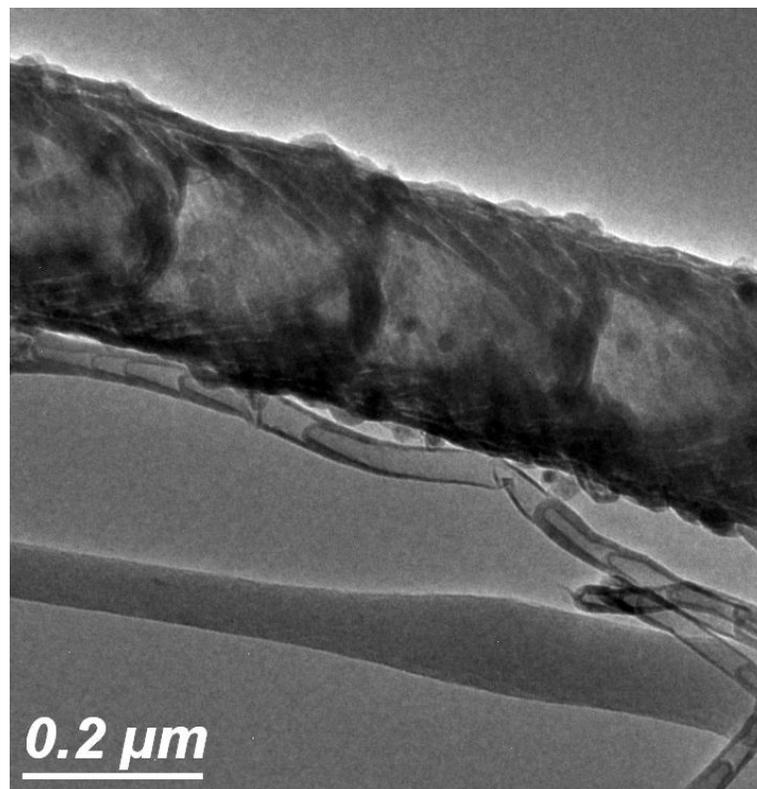


Figura 39. Micrografía de TEM de las hebras presentes a 1.5% de Azul de Prusia.

En la micrografía de TEM de la Figura 39 se puede comparar de manera directa un nanotubo de carbono con estructura tipo bambú (estructura típica de los CNx), acompañado de una fibra con estructura hueca tipo bambú similar a los CNx. Pareciera que a 1.5% del precursor de azul de Prusia, también da pie a la formación de CNx pero con mayor inclinación a morfología tipo fibras de por encima de 200 nm de diámetro.

Presumiblemente, la alta cantidad de hierro presente en el sistema de pie a la formación de partículas catalizadoras de mayor tamaño ocasionando el crecimiento de este tipo de estructura tipo fibras.

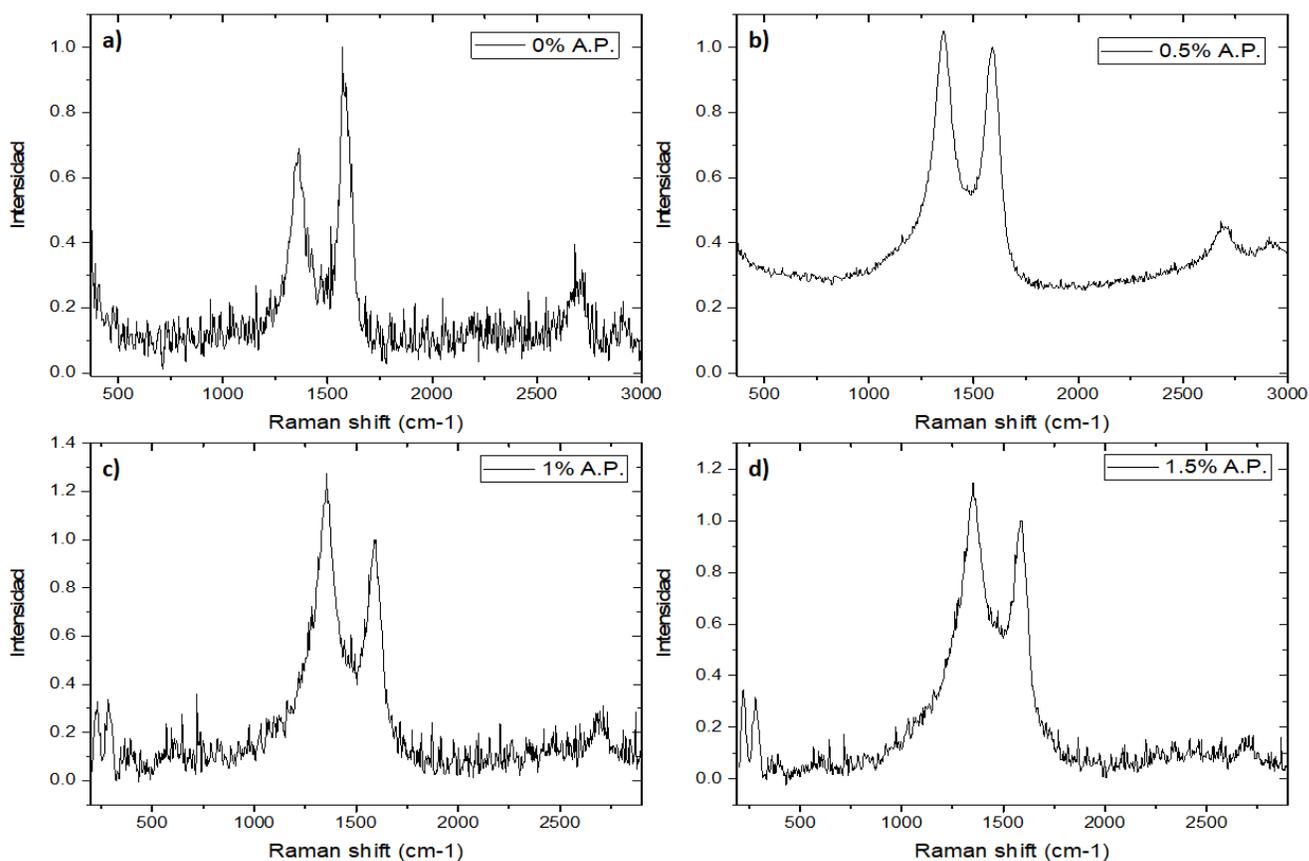


Figura 40. Espectros Raman de CNx-Azul de Prusia.

Tabla 5. Reacción I_D/I_G de CNx-Azul de Prusia.

% del precursor	0%	0.5%	1%	1.5%
Relación I_D/I_G	0.68	1.05	1.27	1.14

En los análisis Raman se puede observar como la cantidad de defectos incrementa considerablemente al utilizarse azul de Prusia como aditivo, observándose importantes incrementos en la proporción del pico I_D/I_G .

Por su parte el análisis TGA de la Figura 41, muestra una mayor cantidad de re-manentes asociados al contenido de hierro presente en la muestra al utilizar azul de Prusia como aditivo.

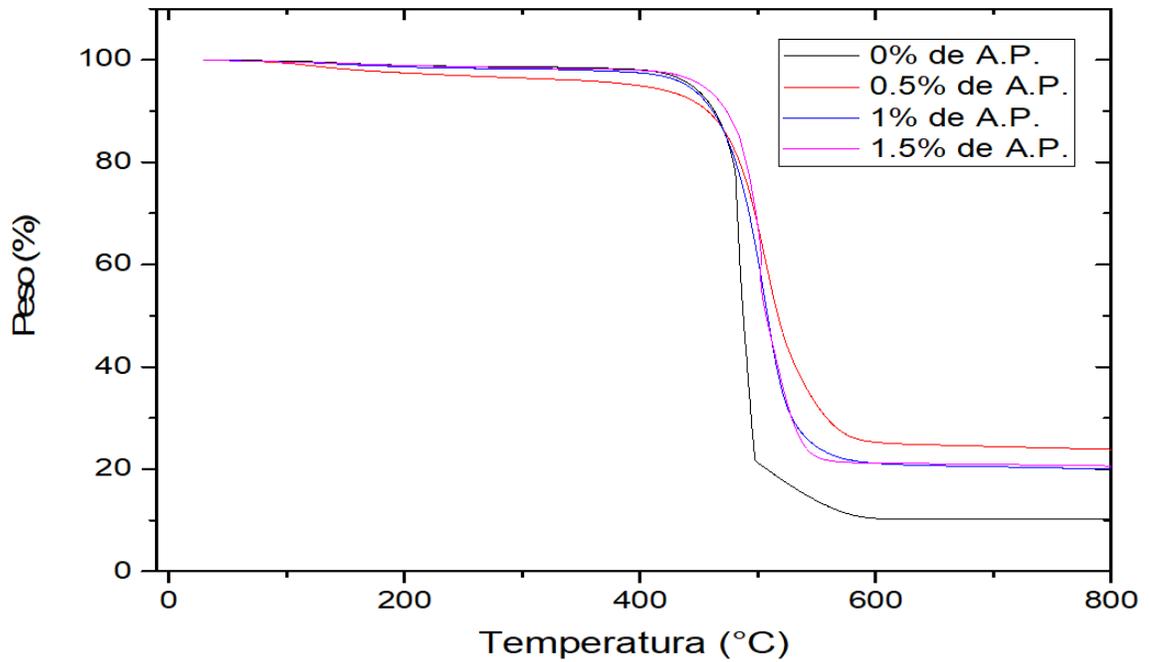


Figura 41. Análisis TGA de CNx-Azul de Prusia.

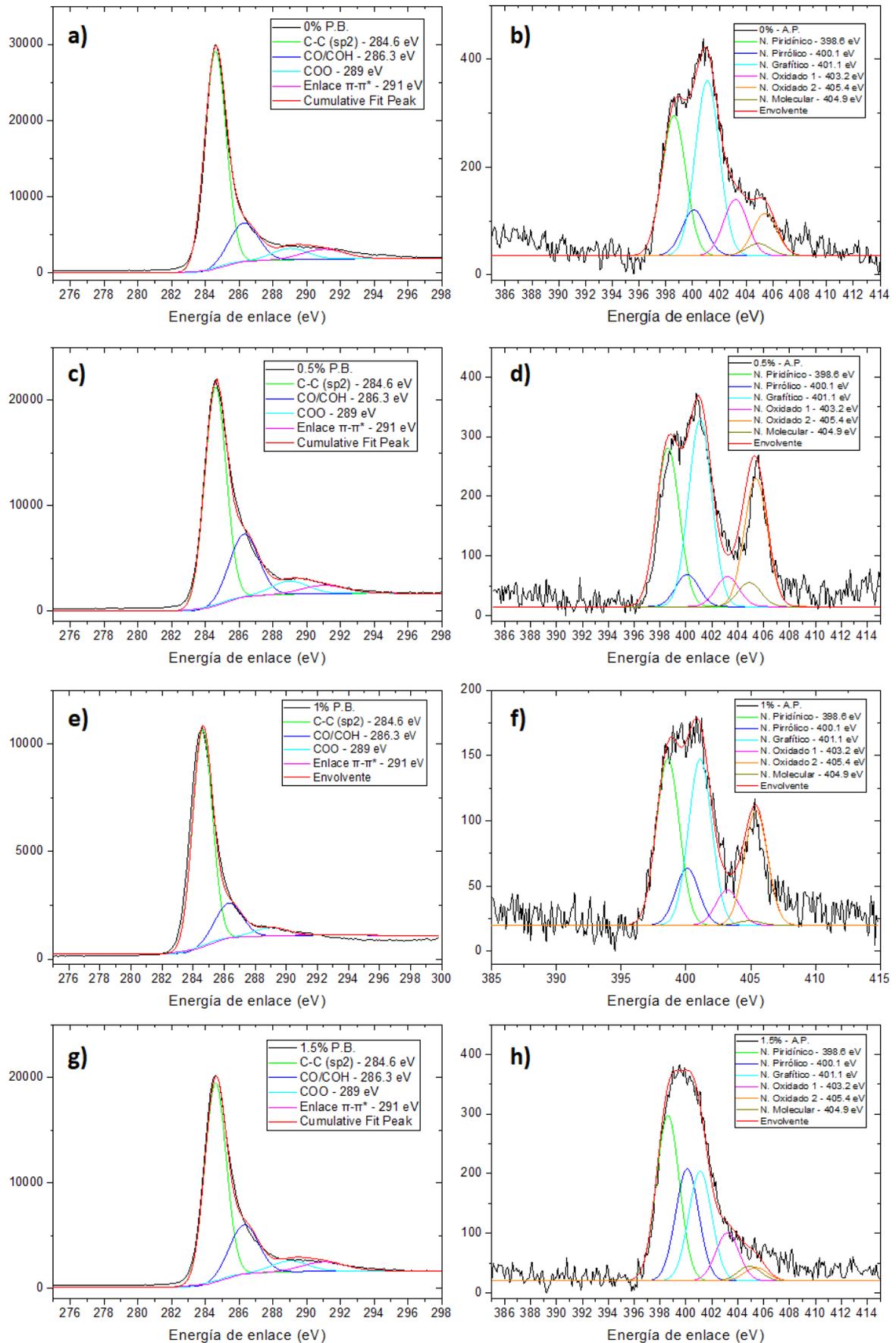
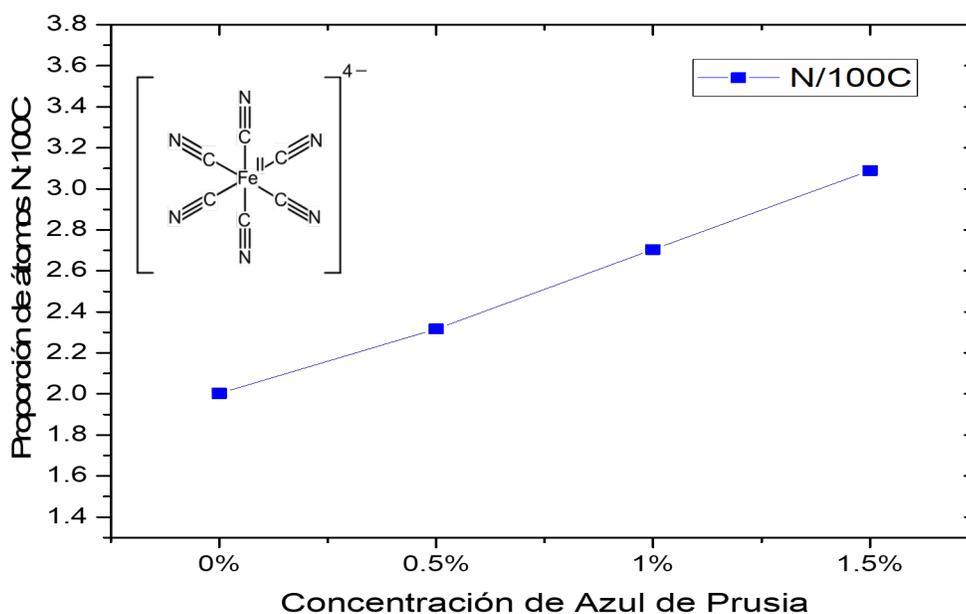


Figura 42. Deconvoluciones de los CNx-Azul de Prusia. De lado izquierdo se muestran los espectros del carbono y de lado derecho se muestran los espectros del nitrógeno.

Tabla 6. Porcentajes tomados de las deconvoluciones de CNx-Azul de Prusia.

<i>Especies de nitrógeno/100 átomos de carbono (%)</i>				
<i>Porcentaje del precursor</i>	<i>0 %</i>	<i>0.5 %</i>	<i>1 %</i>	<i>1.5 %</i>
N. Piridínico	0.594	0.656	0.827	1.104
N. Pirrólico	0.195	0.134	0.283	0.748
N. Grafítico	0.743	0.773	0.825	0.729
N. Oxidado 1	0.239	0.124	0.175	0.320
N. Oxidado 2	0.180	0.099	0.570	0.089
N. Molecular	0.052	0.530	0.022	0.098
<i>Total</i>	<i>2.003</i>	<i>2.317</i>	<i>2.704</i>	<i>3.089</i>

La Figura 42 muestra el análisis de los distintos espectros XPS obtenidos para la ventana del Carbono y el Nitrógeno. A partir de las deconvoluciones a dichos picos se obtienen los datos mostrados en la Tabla 6. Se observa el aumento gradual del nitrógeno total en los CNx aumentando de un 2.003% para un 0% del precursor, 2.317% para un 0.5%, 2.704% para 1% y 3.089% para 1.5%.

**Figura 43.** Nitrógeno total en CNx-Azul de Prusia.

En las Figuras 44 y 45 se observa la tendencia del nitrógeno piridínico teniendo un aumento gradual de 0.656% 0.827% y 1.104% para los porcentajes 0.5%, 1% y 1.5% respectivamente, el nitrógeno grafitico se mantiene relativamente constante alrededor de 0.775% en promedio.

Las fibras que se presentaron en el porcentaje de 1.5% del precursor parecieran tener alta presencia de nitrógeno total y específicamente un aumento considerable en la especie piridínica y pirrólica.

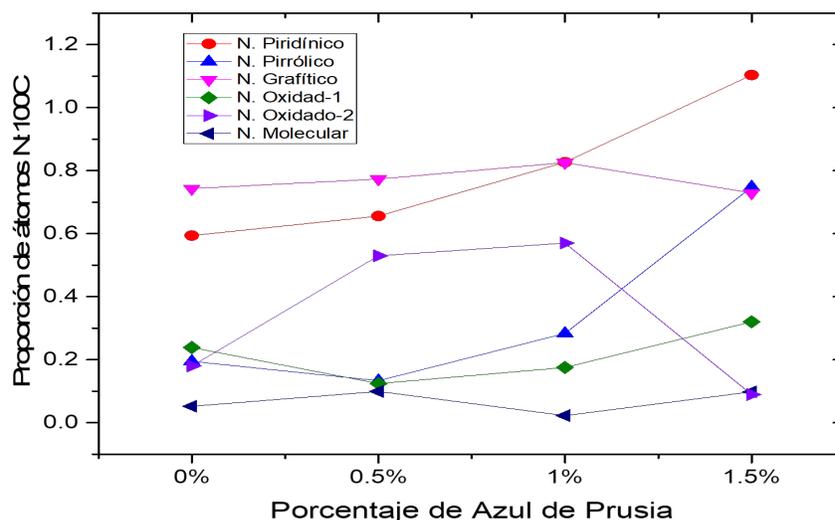


Figura 44. Especies de nitrógeno en las muestras de CNx-Azul de Prusia.

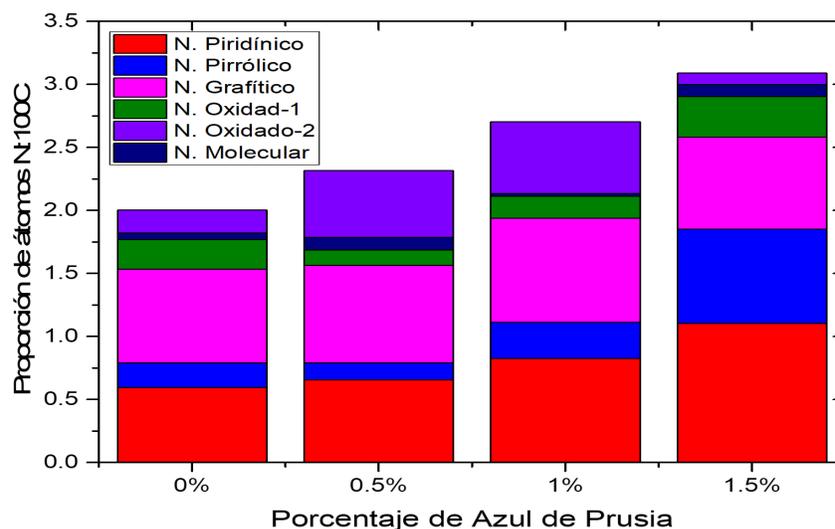


Figura 45. Gráfica de barras de las especies de nitrógeno en las muestras de CNx-Azul de Prusia.

Al utilizar el precursor de azul de Prusia, se observó la presencia de la especie de nitrógeno oxidado y/o moléculas de nitrógeno intercaladas en 405.4 eV de una forma más sobresaliente, tal como discutió Chizari en 2010 [Chizari *et al.* (2010)].

De los resultados anteriores, se observa un aumento gradual de nitrógeno total y específicamente de nitrógeno piridínico conforme se aumenta la concentración de azul de Prusia. Se decidió utilizar la concentración de 1% para analizar el efecto de posteriores tratamientos térmicos, dado que dicha muestra fue la que presentó mayor contenido de Nitrógeno total manteniendo el crecimiento de CNx, además que se partía con cantidades equivalentes de las especies grafitica y piridínica. Así pues, se realizaron tratamientos térmicos para estudiar el comportamiento de ambas especies nitrogenadas.

5.2.2.1. Tratamientos térmicos con CNx-Azul de Prusia

Las muestras presentaron poca pérdida de material al ser sometidas a altas temperaturas como se muestra en la Figura 46.

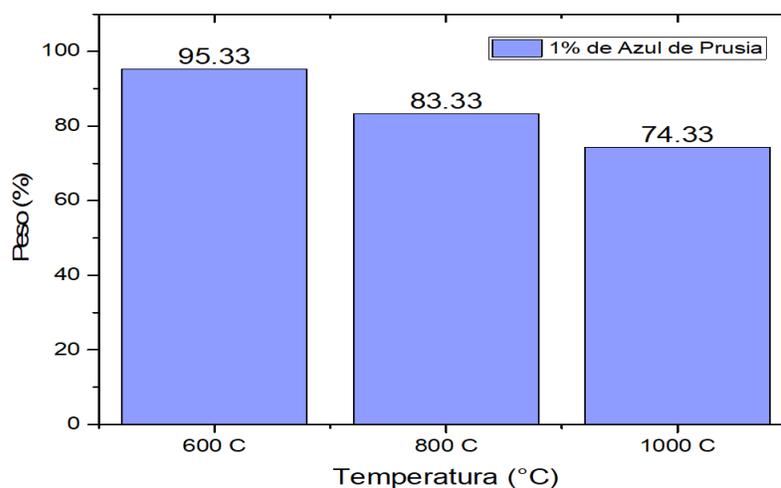


Figura 46. Pesos en porcentaje de la masa total en CNx-Azul de Prusia.

El análisis Raman (Figura 47 y Tabla 7) muestra una disminución de la proporción del pico I_D/I_G , asociado con una re-estructuración de la red sp^2 debido a las altas temperaturas y con ella una disminución de la cantidad de defectos presentes.

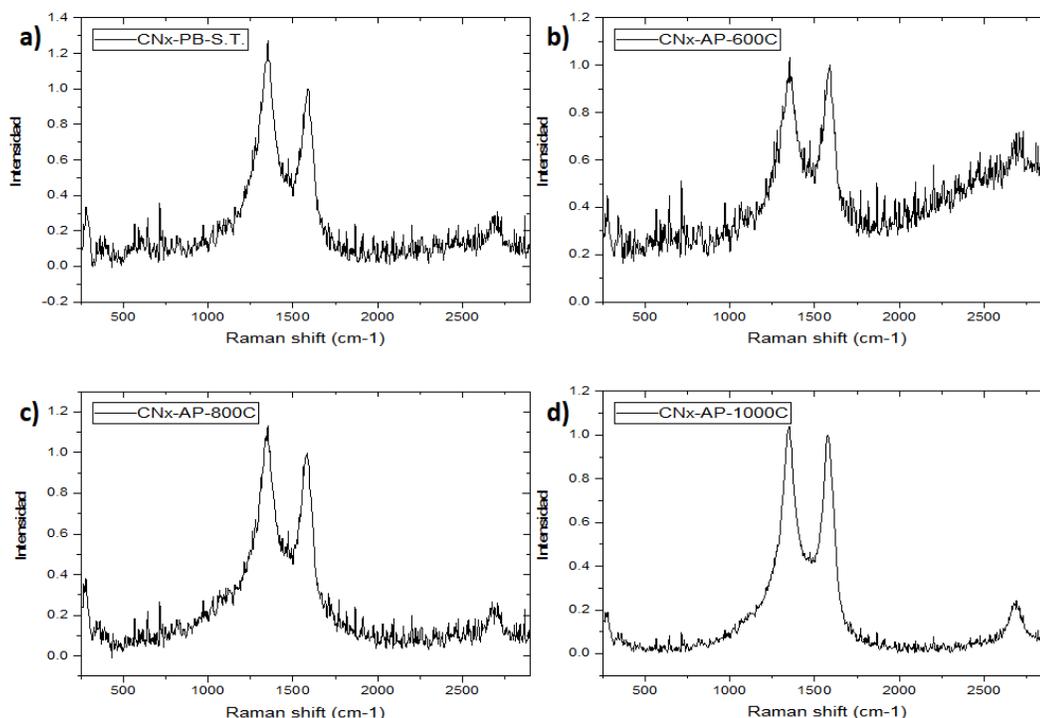


Figura 47. Espectros Raman de los CNx-Azul de Prusia tratados térmicamente.

El análisis de XPS mostró una disminución de nitrógeno total como función de la temperatura a la que fueron expuestos. En la Figura 48 puede apreciarse la disminución del pico correspondiente al Nitrógeno piridínico y la desaparición del contenido de Nitrógeno pirrólico conforme la temperatura aumenta. Inicialmente, previo al tratamiento térmico, los CNx contenían un 2.704 % de Nitrógeno total (Figura 49 y Tabla 8). Conforme las muestras fueron sometidas a las tres temperaturas (600°C, 800°C y 1000°C), comenzó a bajar su contenido total a 1.818 %, 1.314 % y 1.041 % respectivamente (Figura 50 y 51).

Dentro la red sp^2 , la especie nitrogenada más estable es la gráfica ya que es necesario someterla a mayor energía para desprender los enlaces entre el nitrógeno y los tres carbonos adyacentes a él. A diferencia del nitrógeno piridínico el cual requiere un poco menos de energía debido a que su estabilidad energética es ligeramente menor.

Tabla 7. Relación I_D/I_G de CNx-Azul de Prusia tratados térmicamente.

% del precursor	<i>Sin tratamiento</i>	600°C	800°C	1000°C
Relación I_D/I_G	1.27	1.03	1.13	1.04

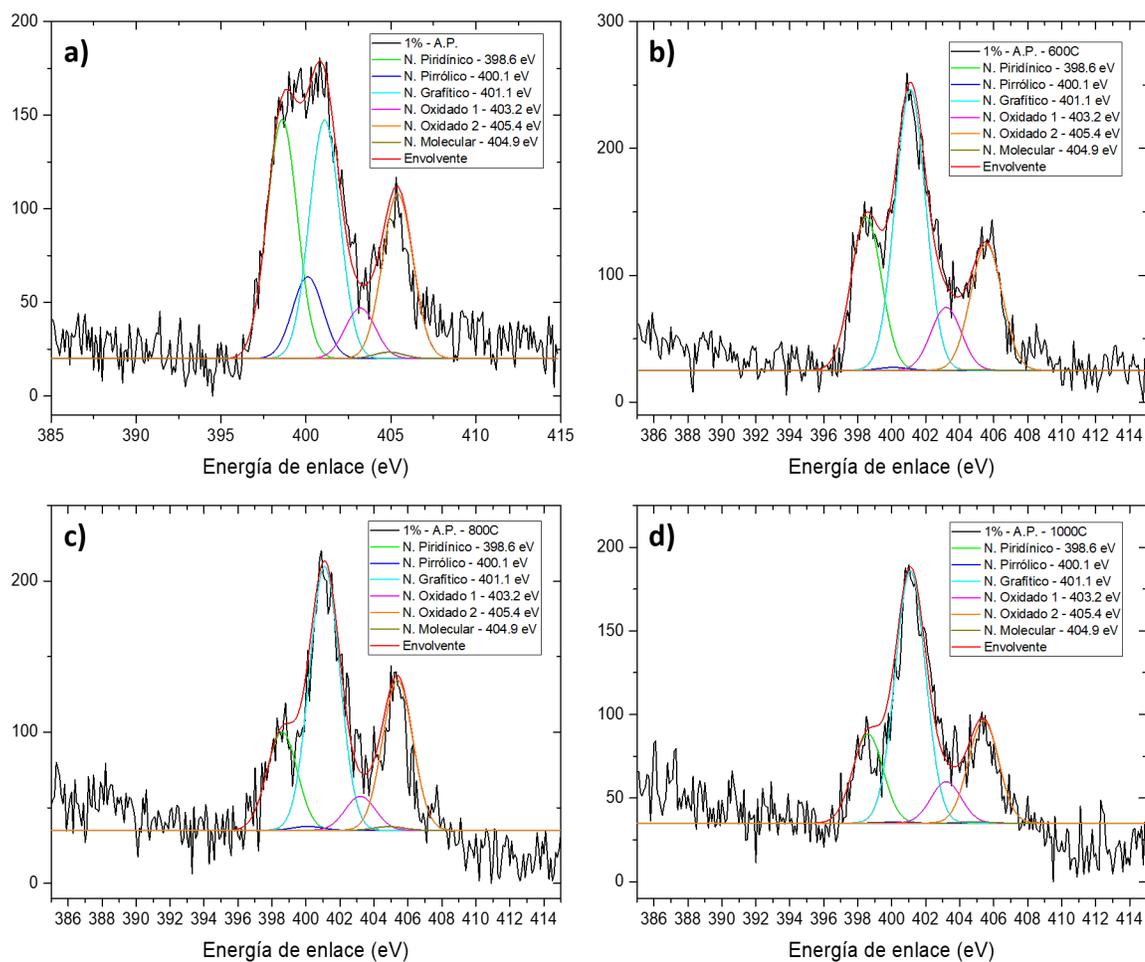


Figura 48. a) Deconvolución de 1% de CNx-Azul de Prusia sin ser sometida a tratamientos térmicos, deconvoluciones de los tratamientos térmicos a b) 600°C, c) 800°C y d) 1000°C.

Tabla 8. Porcentajes tomados de las deconvoluciones de CNx-Azul de Prusia.

<i>Especies de nitrógeno/100 átomos de carbono (%)</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>Sin tratamiento</i>	<i>600°C</i>	<i>800°C</i>	<i>1000°C</i>
N. Piridínico	0.827	0.457	0.233	0.190
N. Pirrónico	0.283	0.009	0.010	0.002
N. Grafitico	0.825	0.837	0.625	0.539
N. Oxidado 1	0.175	0.188	0.080	0.089
N. Oxidado 2	0.570	0.390	0.356	0.219
N. Molecular	0.022	0.002	0.009	0.003
<i>Total</i>	<i>2.704</i>	<i>1.881</i>	<i>1.314</i>	<i>1.041</i>

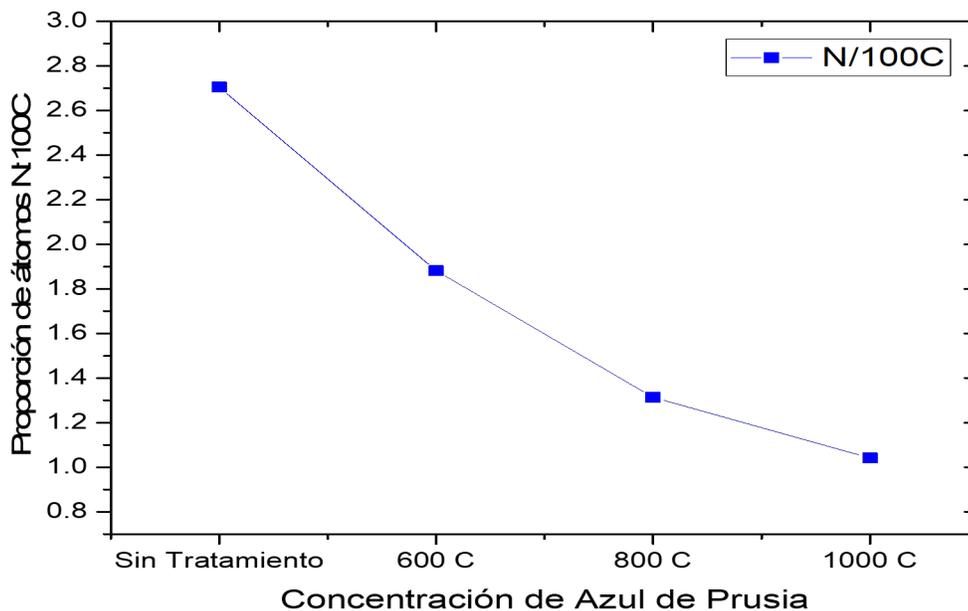


Figura 49. Gráfica de nitrógeno total antes y después de los tratamientos térmicos.

Los CNx sin tratamiento térmico presentan un porcentaje muy cercano entre las especies grafiticas y piridínicas. Se observó que si bien la cantidad de nitrógeno total disminuyó, el nitrógeno piridínico presentó mayor pérdida ya que descendió de 0.827% hasta 0.457% tras el tratamiento a 600°C, así pues la poca estabilidad en la red tras someterlo a mayor temperatura hace que este se desprenda con mayor facilidad.

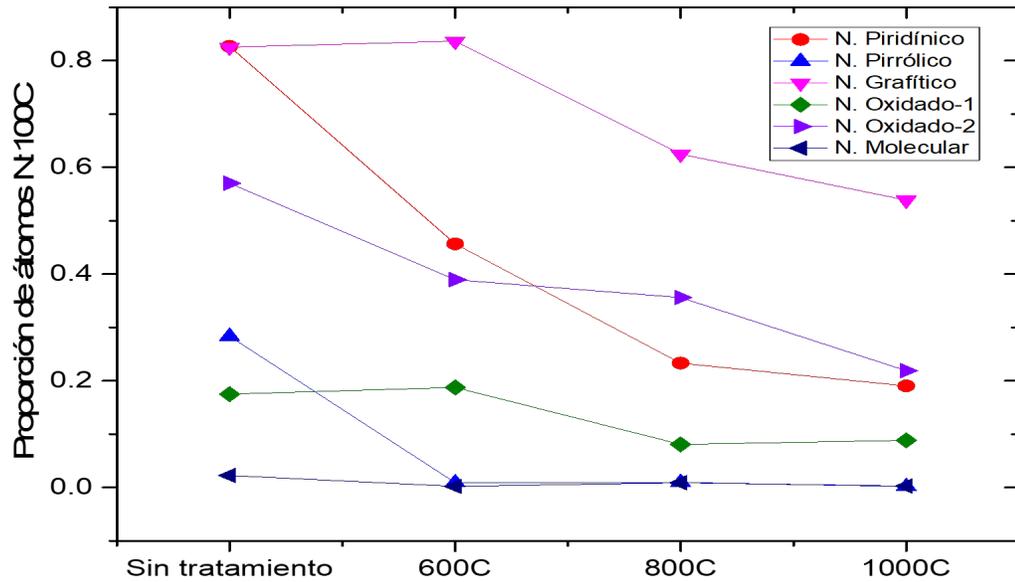


Figura 50. Gráfica de especies nitrogenadas antes y después de los tratamientos térmicos.

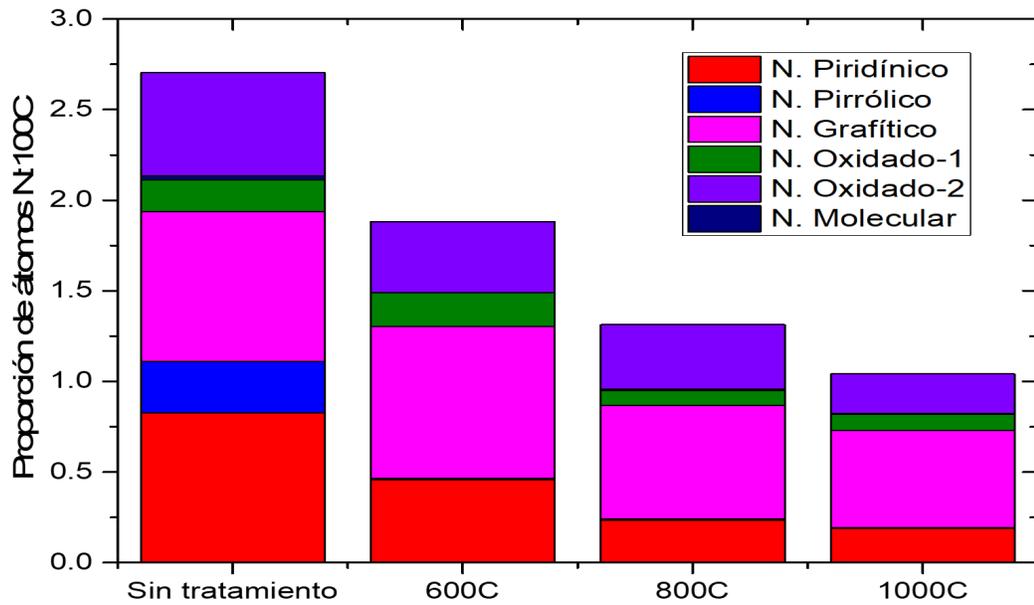


Figura 51. Gráfica de barras de las especies nitrogenadas antes y después de los tratamientos térmicos.

La especie de nitrógeno pirrólico también presentó pérdida de nitrógeno mostrando un 0.283 % en la muestra sin ser tratada y tras someterla a 600°C, 800°C y 1000°C disminuyó a 0.009 %, 0.010 % y 0.002 %. La estructura de la especie pirrólica es la que menor estabilidad térmica presenta.

5.2.3. Determinación del tiempo de tratamiento hidrotérmico

Un paso fundamental para la fabricación de las tintas es obtener una buena dispersión de los CNx. Previamente se observó mediante micrografías de SEM cómo los CNx que se obtenían se encontraban empaquetados en forma de 'Tapetes' de diversos tamaños. El método de dispersión por tratamiento hidrotérmico busca desbaratar estos tapetes para obtener una buena dispersión. Para esto, se determinó el tiempo necesario para una eficiente dispersión.

En la Figura 52 se pueden ver las micrografías de SEM de CNx con diferentes tiempos de dispersión. En las micrografías de *1 hora* y *3 horas* con aumentos de x50, se puede ver como aún quedan varios 'tapetes' de los CNx empaquetados casi intactos, a diferencia de la micrografía de *5 horas* que si bien se observa existencia de CNx empaquetados, se muestran en menor cantidad denotando que el proceso de desempaquetamiento es más eficiente tras cinco horas de dispersión.

Se decidió mantener un tiempo de dispersión de cinco horas para obtener la mayor cantidad de CNx desempaquetados.



Figura 52. Micrografías de SEM de CNx dispersos a diferentes tiempos.

5.2.3.1. Tintas con CNx obtenidos utilizando Trifenilamina y Azul de Prusia como aditivo

Las tintas se elaboraron mediante la metodología descrita en el apartado 4.3., utilizando los CNx con trifenilamina/azul de Prusia. Se elaboraron una cantidad total de 24 tintas variando de tres formas las concentraciones; 2 mg/ml, 6 mg/ml y 10 mg/ml. Seis tintas a una concentración de 0.5% de trifenilamina más tres tintas extra (a una concentración de 10 mg/ml) de los CNx tratados térmicamente, tres tintas con una concentración del precursor a 1% y finalmente tres tintas con una concentración de trifenilamina a 1.5% (Tabla 9). Para los CNx usando el precursor de azul de Prusia se elaboraron tres tintas usando un 0.5% de los CNx, tres tintas usando un porcentaje del precursor a 1% más tres tintas extras elaboradas con a una concentración de 10 mg/ml con los CNx tratados térmicamente. Finalmente se elaboraron tres tintas más sin la adición de precursores extra, o bien a 0%, como se puede observar en la Tabla 10.

Para su caracterización mediante voltamperometría cíclica fueron seleccionadas principalmente las concentraciones de 2 mg/ml y 10 mg/ml al ser estos dos tipos de tintas con una diferencia notable de CNx entre ellas.

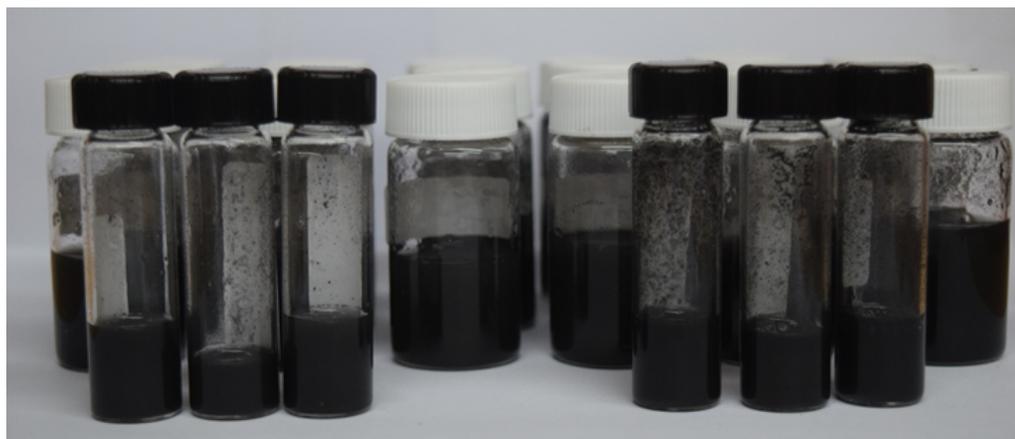


Figura 53. Tintas elaboradas con los diferentes CNx obtenidos.

Tabla 9. Tabla de tintas fabricadas a diferentes concentraciones.

CNx-Trifenilamina (0.5 %)	CNx-Trifenilamina (1 %)	CNx-Trifenilamina (1.5 %)
2 mg/ml	2 mg/ml	2 mg/ml
6 mg/ml	6 mg/ml	6 mg/ml
10 mg/ml	10 mg/ml	10 mg/ml
10 mg/ml - 600°C	—	—
10 mg/ml - 800°C	—	—
10 mg/ml - 1000°C	—	—

Tabla 10. Tabla de tintas fabricadas a diferentes concentraiones.

CNx-Bencilamina/Ferroceno (0%)	CNx-Azul de Prusia (0.5 %)	CNx-azuls de Prusia (1 %)
2 mg/ml	2 mg/ml	2 mg/ml
6 mg/ml	6 mg/ml	6 mg/ml
10 mg/ml	10 mg/ml	10 mg/ml
—	—	10 mg/ml - 600°C
—	—	10 mg/ml - 800°C
—	—	10 mg/ml - 1000°C

5.2.4. Propiedades electroquímicas de las muestras obtenidas

Para la caracterización electroquímica del material obtenido se utilizó un potenciostato marca Autolab bajo la función de voltamperometría cíclica. El análisis de la actividad electroquímica de las muestras fue realizado para los CNx en su forma de hollín (dispersando los CNx en etanol directamente con el baño ultrasónico) y en su versión en tinta (según lo descrito en el capítulo 4) con la presencia del quitosano como polímero aglutinante.

Para comprender el fenómeno entre los potenciales de reducción, se debe considerar el mecanismo de una DSSC, el cual se basa en una serie de reacciones donde existe un intercambio constante de electrones y en consecuencia, una ionización del electrolito formando constantemente iones yoduro/triyoduro en la superficie del contra-electrodo con la solución electrolito. Las reacciones que ocurren se rigen de la siguiente manera: la solución permanece con una determinada cantidad de yodo molecular (I_2) hasta que eventualmente reacciona con un ion yoduro (I^-) para dar lugar al ion triyoduro (I_3^-) como se describe en la ecuación (1). Subsecuentemente, lo que le ocurre al sistema después de suministrarle electrones es una constante formación de iones yoduro, estequiométricamente representado por tres iones yoduro ($3I^-$) como lo muestra la ecuación (2). De los dos picos de reducción obtenidos en las voltamperometrías cíclicas, al que se le atribuye esta reacción de reducción es el que se encuentra más hacia valores negativos, este potencial de reducción radica en

indicar qué tan efectivo es el intercambio de electrones entre la interfaz del electrolito y material electrocatalizador en el contra-electrodo. El yodo al ser un elemento en el grupo de los halógenos, permanece químicamente activo por lo que los iones haluros del yodo pueden volver a su estado natural de halógenos formando nuevamente una molécula diatómica o bien formando nuevamente yodo molecular, estequiométricamente representado por tres moléculas de I_2 ($3I_2$). Sin embargo como el sistema está frecuentemente suministrado por electrones, estas moléculas de yodo molecular pueden ser reducidas a dos moléculas de triyoduro, como lo muestra la ecuación (3). Esta ecuación en las gráficas está ligada al potencial de reducción de los valores más apegados positivamente e indica la efectividad de la formación de iones triyoduro para su subsecuente reducción, tal como describe Xue [Xue *et al.* (2012)].



5.2.4.1. CNx obtenidos utilizando Trifenilamina

Se consideró cómo podría afectar las tres especies nitrogenadas: piridínica, grafítica y pirrólica en la actividad de la reacción de reducción del triyoduro a yoduro (IRR). Por su parte el Onset (inicio de reacción) del segundo pico del potencial de reducción en el voltamperograma, presenta la tendencia a usar menor cantidad de energía para dar inicio a la reacción de reducción del yodo.

En la Figura 54-a) se observa como los CNx sin tratamiento térmico presentan un onset para el potencial de reducción de la ecuación (2) en 0.204 V, el cual se encuentra por debajo del platino presentando este en 0.325 V. De la misma forma, los CNx presentan una actividad general muy parecida a la del platino, como lo muestra la comparación de sus voltamperogramas en la Figura 54-a). Al comparar con la muestra tratada térmicamente a 600°C (Fig. 54-a) y b)), donde la cantidad de especies

piridínicas y pirrólicas es disminuida, se observó como el onset mejoró de manera considerable aumentando a 0.341 V, mayor al del platino. A este punto se puede destacar como el cambio en el inicio de la reacción puede correlacionarse con la disminución del Nitrógeno piridínico y la prácticamente desaparición del pirrólico (Tabla 11), manteniéndose la misma cantidad de Nitrógeno grafítico.

Con los CNx tratados a una temperatura de 800°C se puede observar como ante un decaimiento de la especie piridínica y manteniéndose la especie grafítica prácticamente constante, su inicio de reacción disminuye a 0.293 V y su densidad de corriente relacionada con la reacción descrita en la ec. (2) baja considerablemente (ver Tabla 11 y Figura 55).

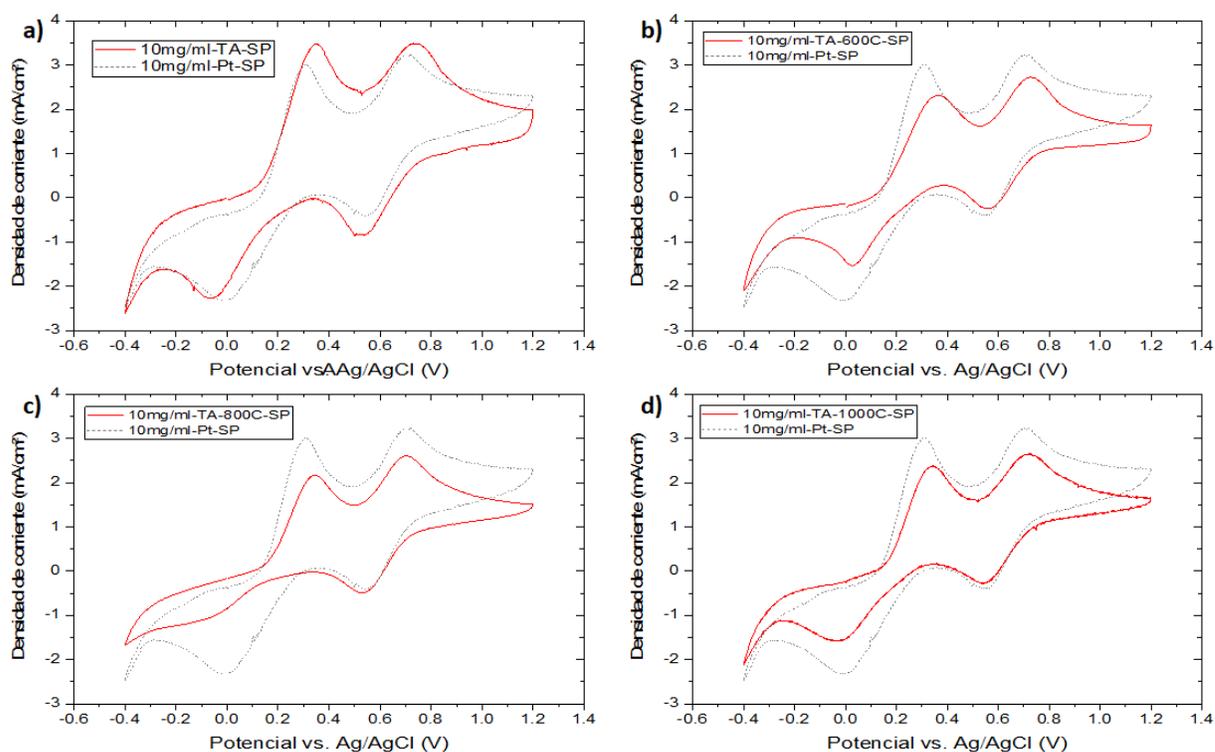


Figura 54. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor trifenilamina. a) CNx sin tratamiento térmico vs. platino, b) CNx con tratamiento térmico a 600°C vs. platino, c) CNx con tratamiento térmico a 800°C vs. platino y d) CNx con tratamiento térmico a 1000°C vs. platino.

La muestra tratada a una temperatura de 1000°C presenta un bajo porcentaje de la especie piridínica y comienza a presentarse una disminución de la especie grafítica. En el voltamperograma de la Figura 54-d) se muestra como están los potenciales de reducción presentes, con un inicio de reacción muy similar a la de la muestra tratada a

Tabla 11. Datos obtenidos de voltamperogramas y XPS

Muestra	Onset	N. Piridínico	N. Pirrólico	N. Graffítico	N. Total	Relación I_D/I_G
Sin tratamiento - S.P.	0.204	0.708	0.225	0.621	1.872	1.04
600°C - S.P.	0.341	0.513	0.055	0.600	1.561	0.85
800°C - S.P.	0.293	0.354	0.007	0.654	1.314	0.68
1000°C - S.P.	0.307	0.217	0.005	0.505	0.943	0.86
Platino - S.P.	0.325	—	—	—	—	—

800°C (Tabla 11). Se muestra además una densidad de corriente similar a la muestra 600°C y menor que la de los CNx si tratamiento térmico. En la relación I_D/I_G de los CNx a diferentes temperaturas, se puede determinar como tras ser sometidos a cada vez mayores energías, existe una re-estructuración en la red sp^2 del carbono disminuyendo su I_D y por consiguiente la cantidad de defectos estructurales en la red sp^2 de los CNx.

La corriente pico de los CNx de trifenilamina presentan una efectividad bastante favorable. Previo al tratamiento térmico, el porcentaje de la especie piridínica es mayor a la de la especie graffítica como se observa en la Tabla 11, si bien presenta una densidad de corriente pico aceptable estando en 2.509 mA/cm^2 , tras realizar el tratamiento a 600°C, la especie piridínica disminuye, al igual que la especie graffítica que sufre una ligera disminución, presentándose entonces un ligero decremento de la densidad de corriente pico a 2.290 mA/cm^2 . Analizando los CNx a 1000°C, se observa una tendencia a disminuir la densidad de corriente del pico relacionado con la ec. (2), esto presumiblemente correlacionable con la disminución de la especie piridínica (0.513%) y la especie graffítica de 0.621% en 600°C a 0.505%, a 1000°C (a 600°C se encontraba en 2.290 mA/cm^2 , en 1000°C cayó a 2.085 mA/cm^2), dato acorde a lo discutido por Xiangtong Meng en 2015 [Meng *et al.* (2015)].

Por su parte, la densidad de corriente media para la muestra tratada térmicamente a 800°C se ve una drástica disminución de la densidad de corriente. Lo cual, inclusive rompe con la tendencia descrita, pues se mantiene la cantidad de Nitrógeno graffítico y la cantidad de Nitrógeno piridínico es mayor a la de la muestra tratada térmicamente a 1000°C. Esto lo correlacionamos con un error de medición, pues se trata justo de la muestra con la que se contaba con una mínima cantidad de hollín para su dispersión en la preparación del montaje del electrodo. Por consiguiente, al no tener la concentración correcta de la dispersión, pudo haberse colocado una menor cantidad de CNx sobre el electrodo, ocasionando una menor cantidad de sitios activos, viéndose reflejado en la

considerable disminución de densidad de corriente medida.

Un punto importante que se debe analizar, es cómo actúa el polímero aglutinante utilizado para la obtención de la tinta en la actividad IRR una vez que los CNx son incorporados en el quitosano. Primero se preparó una tinta donde la concentración de CNx sea menor a las demás siendo 2 mg/ml.

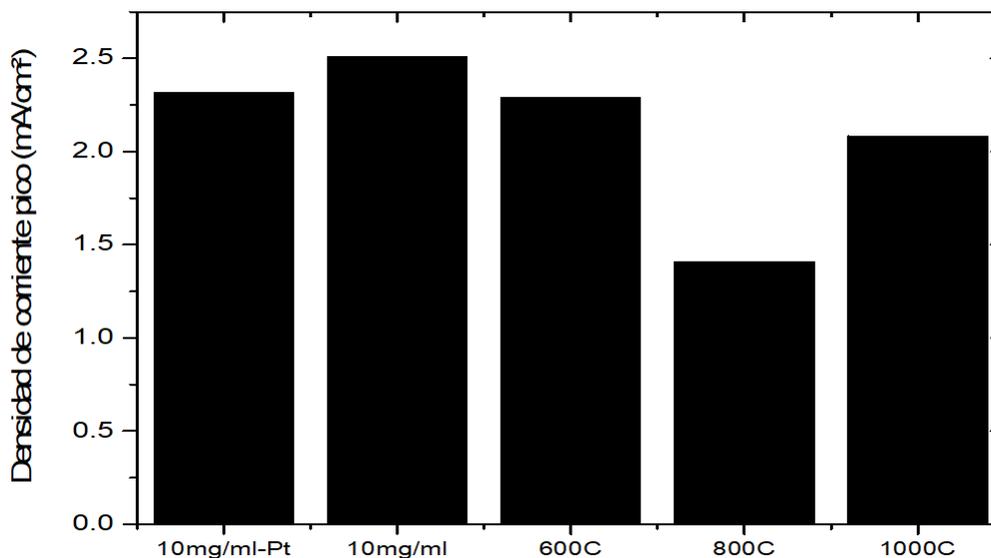


Figura 55. Histograma de densidades de corriente pico (mA/cm²).

El electrodo fue preparado de tal forma en la que en la superficie del carbón vítreo tuviera una cantidad de CNx igual a las tintas de 10 mg/ml, pero por consiguiente la cantidad del polímero fue cinco veces mayor (por cada gota de 5 μ L depositada de una tinta de 10 mg/ml, se depositaron 5 gotas de 5 μ L de la tinta de 2 mg/ml). En la gráfica de la Figura 56 se observa como el polímero ejerce un considerable efecto, dado que presenta una densidad de corriente diez veces menor para la tinta de 2 mg/ml en comparación con la de 10 mg/ml, pero aún así mostrando los picos de reducción aunque con potenciales no tan pronunciados (ver onset de la Figura 56). Para la concentración de 10 mg/ml se comprobó cómo están presentes los picos de reducción en el voltamperograma azul (CNx con polímero) pero con baja densidad de corriente a

Tabla 12. Valores de densidad de corriente pico (mA/cm²).

Muestra	10mg/ml-Pt-SP	10mg/ml-SP	600°C - SP	800°C - SP	1000°C - SP
j_{pico} (mA/cm ²)	2.317	2.509	2.290	1.409	2.085

diferencia del voltamperograma rojo el cual no tiene polímero y muestra una densidad de corriente mayor.

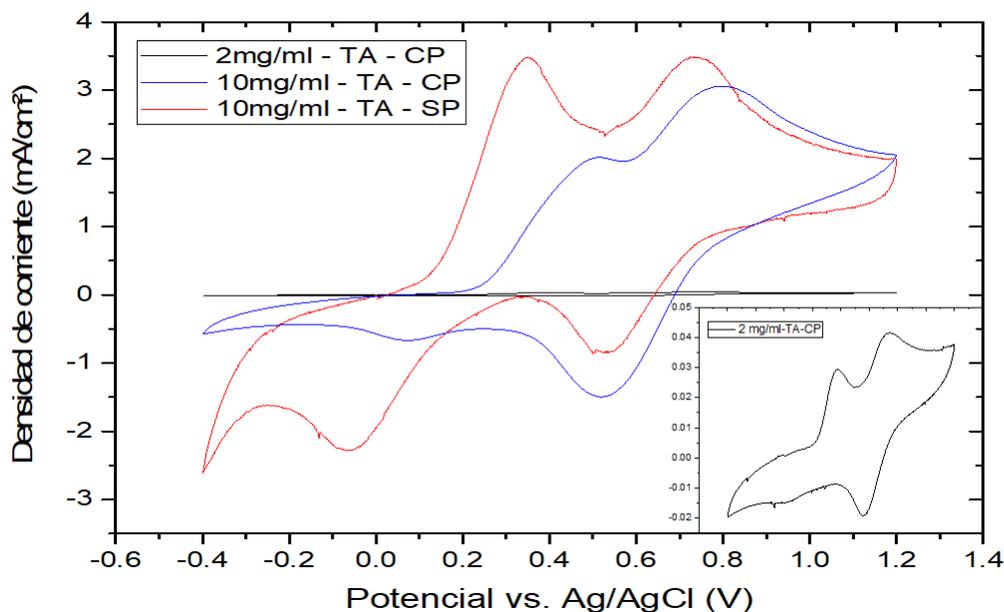


Figura 56. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor trifenilamina bajo diferentes concentración de CNx y variando el la concentración de polímero aglutinante.

Se realizó una comparación directa entre los CNx con el polímero aglutinante para la tinta y sin el polímero para determinar el efecto de la reducción en la solución de triyoduro a yoduro. En los voltamperogramas de la Figura 57 se observa en las tintas una ligera actividad en su potencial de reducción referente a la ec. (2). La actividad o corriente faradéica resulta ser mucho menor a diferencia de los mismos CNx sin el polímero aglutinante de la tinta, por lo que el quitosano presenta un efecto directo entre el electrolito y los CNx al recubrirlos, disminuyendo el intercambio de electrones entre ambas interfaces.

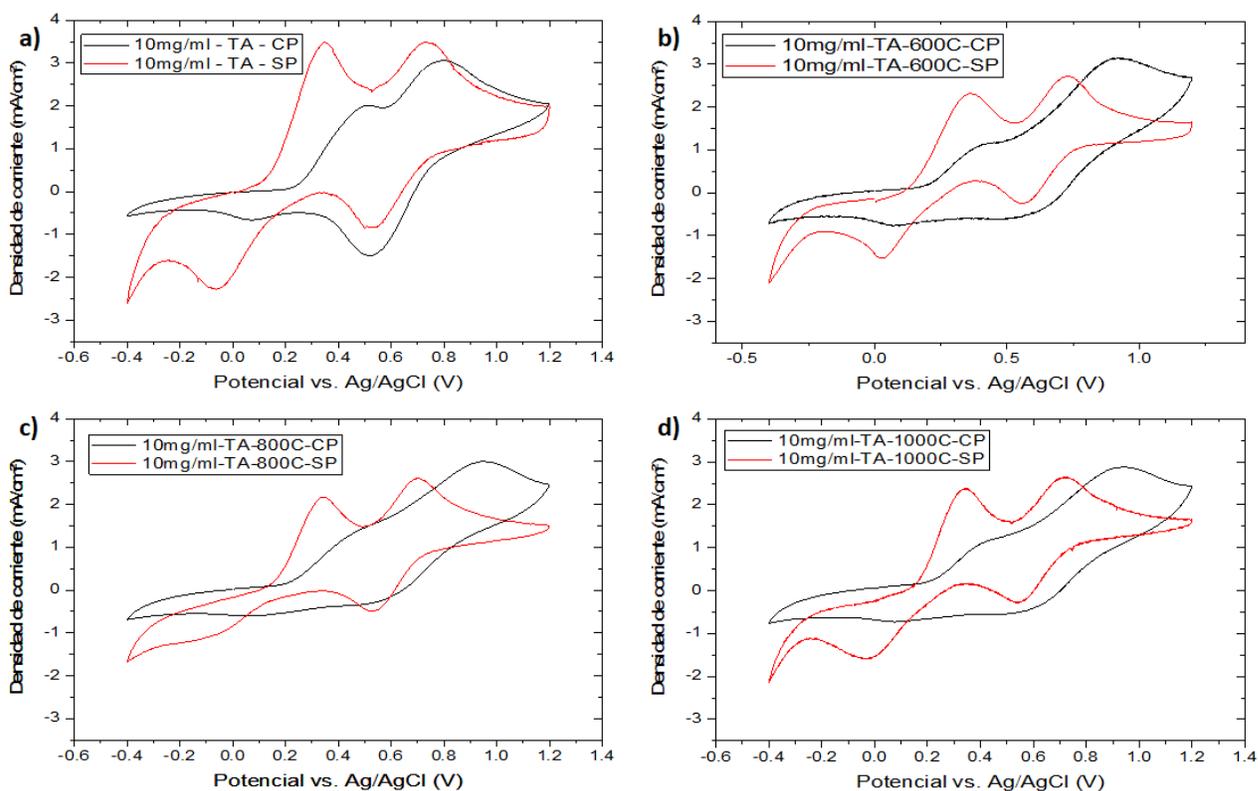


Figura 57. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor trifetilamina. a) CNx sin tratamiento térmico-con polímero vs. CNx sin tratamiento térmico-sin polímero, b) CNx con tratamiento térmico a 600°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 600°C-con polímero, c) CNx con tratamiento térmico a 800°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 800°C-con polímero y d) CNx con tratamiento térmico a 1000°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 1000°C-con polímero.

5.2.4.2. CNx obtenidos utilizando Azul de Prusia

Se realizó un análisis de la actividad IRR similar a la sección anterior (5.2.4.1.) pero ahora para los CNx obtenidos a partir de utilizar azul de Prusia como aditivo en la síntesis, presentando los picos de reducción característicos para una solución de yoduro/triyoduro. El onset de los CNx sin tratamiento térmico para el pico de reducción de la ec. (2) se encuentra en 0.238 V (Tabla 13), ligeramente más bajo al de trifenilamina, sin embargo, se debe considerar el hecho de que los CNx de azul de Prusia, contienen una cantidad de nitrógeno total mayor a los sintetizados con trifenilamina. En la gráfica *b*) de la Figura 58, se observa un incremento en la actividad IRR con respecto a la gráfica *a*), en donde el inicio de reacción del pico de reducción referente a la ec. (2), muestra un aumento a 0.358 V (Tabla 13) y se ve claramente como la corriente faradéica utilizada presenta una mejora compitiendo directamente con el platino. Hay dos efectos con los que puede correlacionarse esta mejora en actividad: i) por un lado se observa la disminución de la especie piridínica y la desaparición casi total del Nitrógeno pirrólico, mientras que el grafitico se mantiene constante; ii) además se observa del análisis Raman una disminución de la proporción I_D/I_G relacionando con una disminución de los defectos estructurales en la red sp^2 del carbono debido al tratamiento térmico, con lo cual se esperaría una mejora en la conducción eléctrica del material.

Con relación a los voltamperogramas de la Figura 58, se obtuvieron las corrientes pico referentes al pico de reducción de la izquierda, relacionado con la ec. (2). El platino tiene una densidad de corriente pico (j_{pico}) en 2.29 mA/cm² contando con un potencial de reducción bastante pronunciado, mientras que los CNx previos al tratamiento térmico, presenta una j_{pico} de 2.028 mA/cm² bastante cercana al platino. Los CNx tratados térmicamente a 600°C mostraron un aumento en la densidad de corriente pico con respecto a los CNx sin tratar, con un valor de 2.616 mA/cm². Además de un aumento a valores más positivos del inicio de reacción. Más aún, tanto su densidad de corriente pico, como su inicio de reacción muestra valores superando a los del platino. Se observa en la Tabla 13 una disminución drástica del nitrógeno piridínico, mientras que el nitrógeno grafitico se mantiene dentro del mismo porcentaje y la corriente pico resulta aumentar.

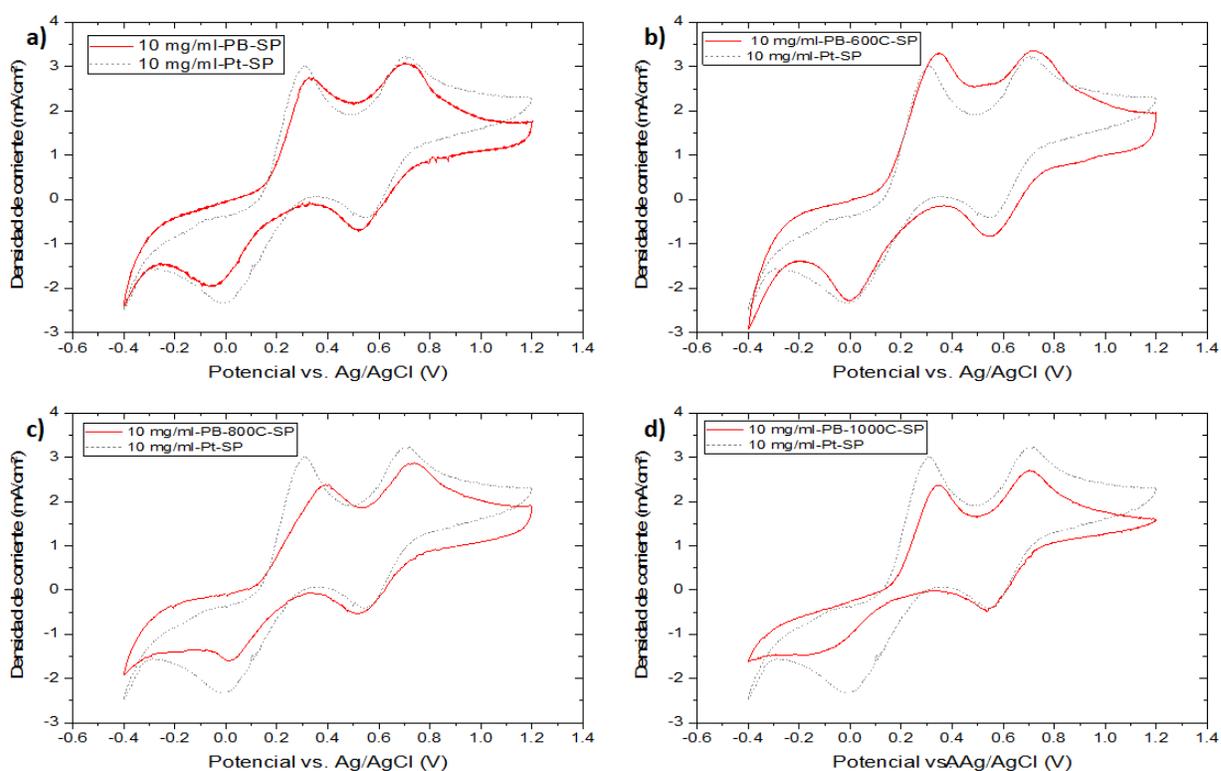


Figura 58. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor azul de Prusia. a) CNx sin tratamiento térmico vs. platino, b) CNx con tratamiento térmico a 600°C vs. platino, c) CNx con tratamiento térmico a 800°C vs. platino y d) CNx con tratamiento térmico a 1000°C vs. platino.

Tabla 13. Datos puntuales para comprender la actividad IRR.

Muestra	Onset	N. Piridínico	N. Pirrólico	N. Graffítico	N. Total	Relación I_D/I_G
Sin tratamiento - S.P.	0.238	0.827	0.283	0.825	2.704	1.27
600°C - S.P.	0.358	0.457	0.009	0.837	1.881	1.03
800°C - S.P.	0.329	0.233	0.010	0.625	1.314	1.13
1000°C - S.P.	0.276	0.190	0.002	0.539	1.041	1.04
Platino - S.P.	0.325	—	—	—	—	—

Eventualmente el nitrógeno gráfico va disminuyendo en la red sp^2 del nanotubo al aumentar las temperaturas de los tratamientos térmicos y esto se relaciona con la disminución de las corrientes pico del potencial de reducción de la ec. (2) (ver Gráfica 59 y Tabla 13 y 14).

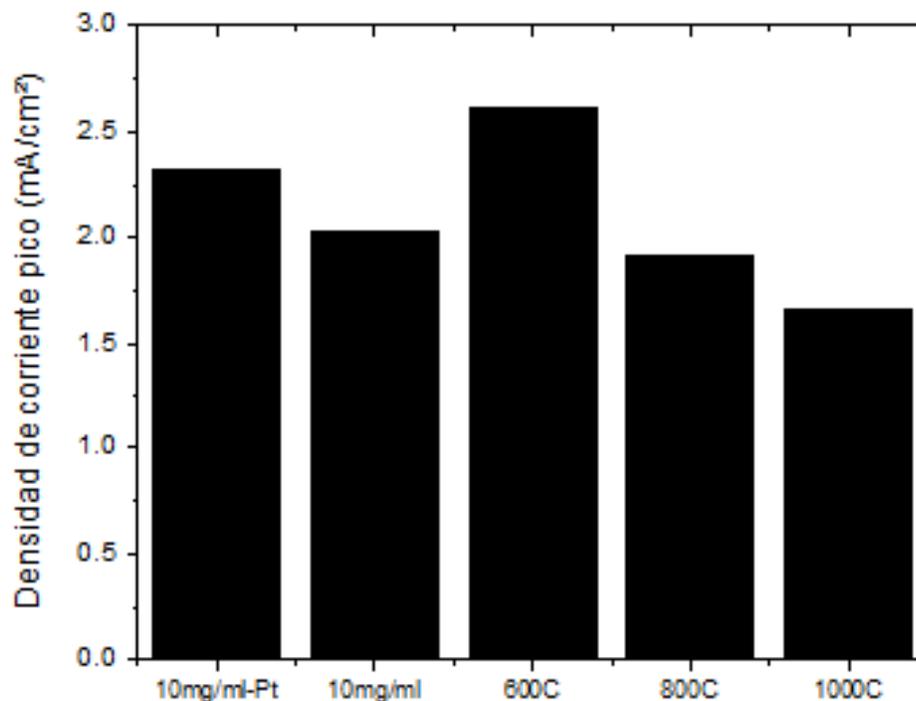


Figura 59. Histograma de densidades de corriente pico (mA/cm²).

Tabla 14. Valores de densidad de corriente pico (mA/cm²).

Muestra	10mg/ml-Pt-SP	10mg/ml-SP	600°C - SP	800°C - SP	1000°C - SP
j pico (mA/cm ²)	2.31	2.028	2.616	1.916	1.667

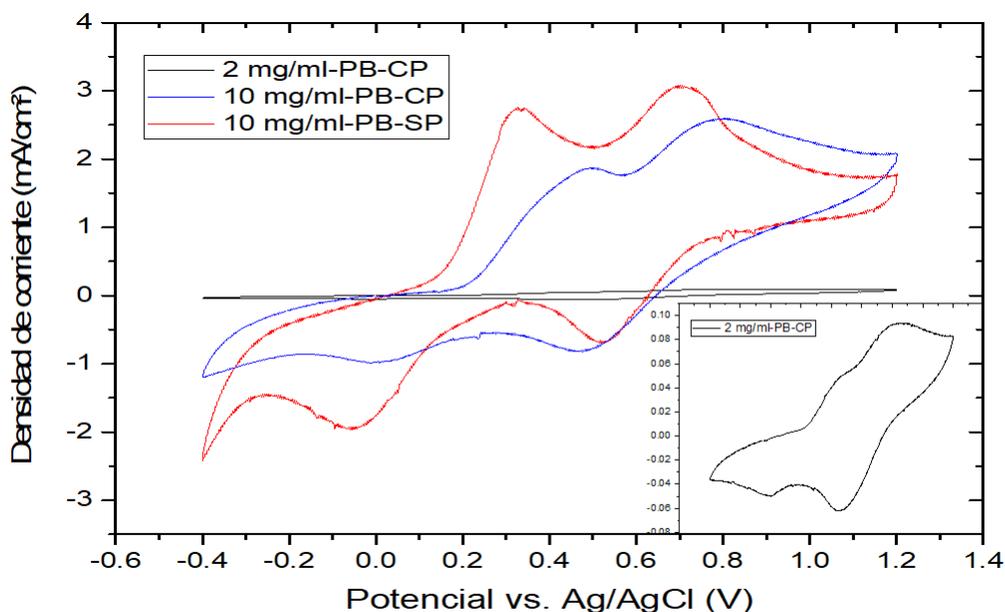


Figura 60. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor azul de Prusia bajo diferentes densidad de CNx y variando el polímero.

Se realizó una comparación entre los CNx con polímero aglutinante para la tinta y sin polímero para observar la actividad de los CNx con el electrolito triyoduro/yoduro. Al añadirle polímero a los CNx, produce que la medición sea muy diferente al realizarla sin el quitosano. En principio se debe al impedimento en el intercambio electrónico en la interfaz (CNx-electrolito) dado que entre ellas se encuentra el polímero.

El inicio de reacción en las tintas está presente, pero mostrando un onset mucho menor a los CNx sin el polímero justificando el hecho de que el quitosano está disminuyendo el intercambio de electrones comenzando la reducción necesitando más energía para que se lleve a cabo. Ventajosamente existe actividad de reducción para los dos potenciales de reducción para la IRR, lo cual señala que aunque exista ese impedimento, la reacción se lleva a cabo, por lo que una solución aceptable sería la modificación del polímero por uno que ejerza menor impedancia y permita un intercambio constante de los electrones en la interfaz.

Se estudiaron las propiedades electroquímicas de las tintas preparadas y se compararon directamente con los CNx en su forma de hollín. Se muestra de manera evidente en los voltamperogramas de la Figura 61 que los picos de reducción de las tintas (curva negra) comienzan a tener presencia estando en voltajes muy cercanos a los CNx en

su estado de hollín (curva roja), sin embargo la corriente capacitiva es menor y la actividad de reducción, principalmente del pico recorrido a voltajes negativos, no muestra una alta efectividad en la actividad de reducción. Lo anterior debido a lo discutido de manera previa acerca de la resistencia que ejerce el aglutinante e impidiendo que la interfaz CNx-electrolito estén en contacto de manera directa y por consiguiente que el electrolito no consiga llegar a todos los sitios activos de las especies nitrogenadas.

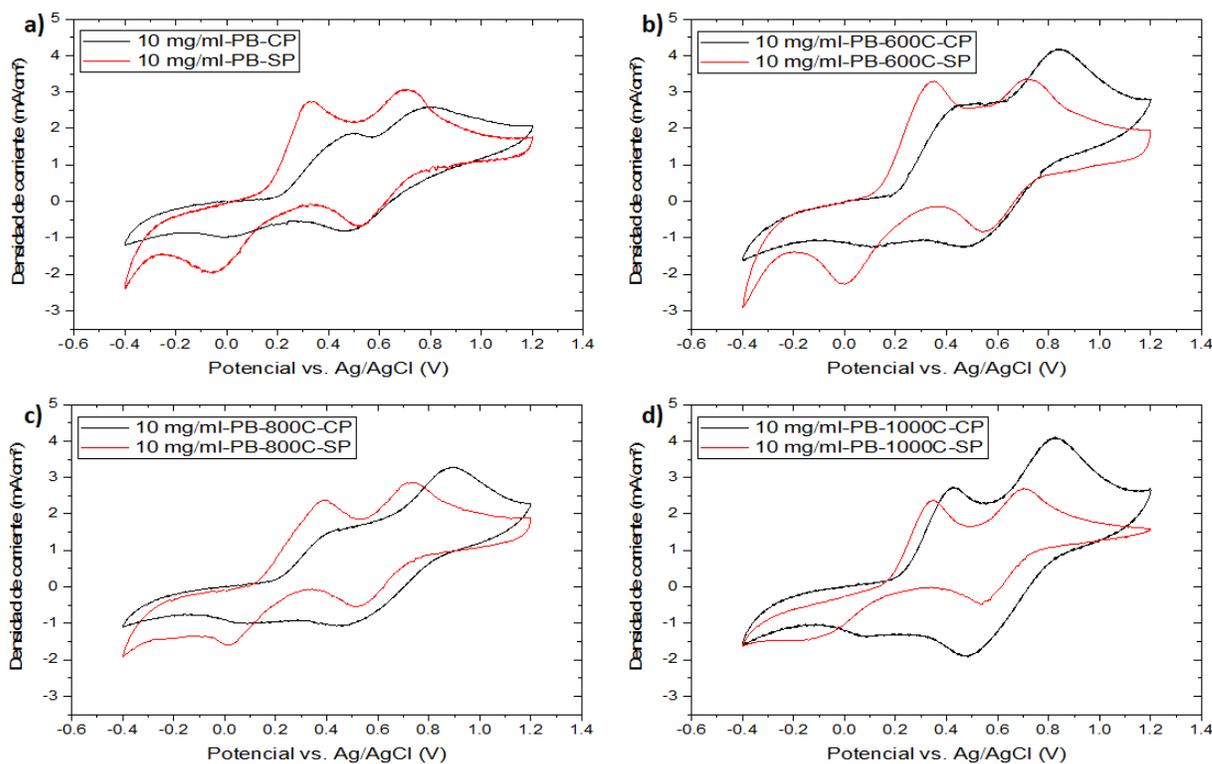


Figura 61. Voltamperogramas de los CNx usando como precursor azul de Prusia. *a)* CNx sin tratamiento térmico-con polímero vs. CNx sin tratamiento térmico-sin polímero, *b)* CNx con tratamiento térmico a 600°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 600°C-con polímero, *c)* CNx con tratamiento térmico a 800°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 800°C-con polímero y *d)* CNx con tratamiento térmico a 1000°C-sin polímero vs. CNx con tratamiento térmico a 1000°C-con polímero.

Capítulo 6. Conclusiones

Se logró la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno utilizando como aditivo en la solución precursora moléculas orgánicas con contenido de Nitrógeno tales como: Trifenilamina y azul de Prusia mediante la técnica de CVD asistida por pirólisis de aerosoles. Se varió el porcentaje de ambos precursores para sintonizar la presencia de nitrógeno total en los CNx. Así mismo, se logró modificar y sintonizar las especies nitrogenadas presentes en los CNx obtenidos a partir de ambos aditivos mediante tratamientos térmicos a las temperaturas 600°C, 800°C y 1000°C presentando mayor estabilidad térmica la especie grafitica a diferencia de las especies nitrogenadas piridínica y pirrólica cuya presencia tendía a disminuir.

La actividad electroquímica de los CNx obtenidos utilizando como aditivos Trifenilamina o azul de Prusia, mostraron una actividad muy similar a la del platino en densidad de corriente pico como en onset, cuando fueron tratados térmicamente a 600°C. Se pudo observar que la actividad para la IRR de los CNx puede verse atribuida por la especie grafitica debido a la tendencia que muestra en aumentar la eficiencia en la IRR tras ser la especie con mayor presencia en los CNx. De igual manera se logró fabricar tinta de CNx con actividad catalítica, sin embargo se observó cómo la presencia del quitosano como polímero aglutinante disminuía el intercambio de electrones entre la interfaz electrolito-nanotubos impidiendo una eficiente actividad de reducción del electrolito de triyoduro a yoduro.

Literatura citada

- Aneesh, K. y Berchmans, S. (2017). Highly selective sensing of dopamine using carbon nanotube ink doped with anionic surfactant modified disposable paper electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **21**(5): 1263–1271.
- Boschloo, G. y Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of chemical research*, **42**(11): 1819–1826.
- Chizari, K., Janowska, I., Houllé, M., Florea, I., Ersen, O., Romero, T., Bernhardt, P., Ledoux, M. J., y Pham-Huu, C. (2010). Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction. *Applied Catalysis A: General*, **380**(1-2): 72–80.
- Choy, W. C. H. y Xingang Ren (2016). Plasmon-Electrical effects on organic solar cells by incorporation of metal nanostructures. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **22**(1): 1–9.
- Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J. C., Blase, X., Foley, B., Kamalakaran, R., Grobert, N., Terrones, H., Tekleab, D., Ajayan, P. M., Blau, W., Rühle, M., y Carroll, D. L. (2001). Identification of electron donor states in N-Doped carbon nanotubes. *Nano Letters*, **1**(9): 457–460.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., y Dempsey, J. L. (2017). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **95**(2): 197–206.
- Ewels, C. y Glerup, M. (2005). Nitrogen doping in carbon nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **5**(9): 1345–1363.
- Fotopoulos, N. y Xanthakis, J. (2010). A molecular level model for the nucleation of a single-wall carbon nanotube cap over a transition metal catalytic particle. *Diamond and Related Materials*, **19**(5-6): 557–561.
- Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., y Dai, L. (2009). Nitrogen-Doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, **323**(5915): 760–764.
- Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., y Nakamura, J. (2016). Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, **351**(6271): 361–365.
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D., y Smalley, R. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, **243**(1-2): 49–54.
- Gupta, N., Alapatt, G., Podila, R., Singh, R., y Poole, K. (2009). Prospects of nanostructure-based solar cells for manufacturing future generations of photovoltaic modules. *International Journal of Photoenergy*, **2009**.
- Hou, S., Cai, X., Wu, H., Yu, X., Peng, M., Yan, K., y Zou, D. (2013). Nitrogen-doped graphene for dye-sensitized solar cells and the role of nitrogen states in triiodide reduction. *Energy and Environmental Science*, **6**(11): 3356–3362.
- Hu, L., Pasta, M., La Mantia, F., Cui, L., Jeong, S., Deshazer, H. D., Choi, J. W., Han, S. M., y Cui, Y. (2010). Stretchable, porous, and conductive energy textiles. *Nano Letters*, **10**(2): 708–714.

- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**(6348): 56–58.
- Kamalakaran, R., Terrones, M., Seeger, T., Kohler-Redlich, P., Rühle, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., y Endo, M. (2000). Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, **77**(21): 3385–3387.
- Kovac, D., Petroveckí, M., Jasić, M., Dobi-Babić, R., Ivanis, N., Rubinić, M., Krizanac, S., Jonjić, N., Rizzardi, C., y Melato, M. (2016). *REN21, 2016, Renewables 2016 global status report*. pp. 1913–1917.
- Kurtz, S. *et al.* (2009). Opportunities and challenges for development of a mature concentrating photovoltaic power industry. *National Renewable Energy Laboratory*, pp. 1–20.
- Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., y Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, **49**(8): 2581–2602.
- Li, J., Ye, Q., Cassell, A., Ng, H. T., Stevens, R., Han, J., y Meyyappan, M. (2003). Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects. *Applied Physics Letters*, **82**(15): 2491–2493.
- Li, Z.-Y., Akhtar, M. S., Oh, D.-W., y Yang, O.-B. (2011). Graphene thin film based counter electrode for dye-sensitized solar cell. En: *2011 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*. IEEE, pp. 301–302.
- Li, Z.-Y., Akhtar, M. S., Kuk, J. H., Kong, B.-S., y Yang, O.-B. (2012). Graphene application as a counter electrode material for dye-sensitized solar cell. *Materials Letters*, **86**: 96–99.
- Liu, Y., Huang, L., Wei, D., Wang, Y., Zhang, H., y Yu, G. (2009). Synthesis of N-Doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Letters*, **9**(5): 1752–1758.
- Liu, Y. C., Zheng, N. N., Huang, J. D., y Sun, B. M. (2011). Synthesis of carbon nanotubes with typical structure from the pyrolysis flame. En: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publ, Vol. 221, pp. 99–103.
- Meng, X., Yu, C., Song, X., Liu, Y., Liang, S., Liu, Z., Hao, C., y Qiu, J. (2015). Nitrogen-doped graphene nanoribbons with surface enriched active sites and enhanced performance for dye-sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, **5**(11): 1500180.
- Nemala, S. S., Kartikay, P., Agrawal, R. K., Bhargava, P., Mallick, S., y Bohm, S. (2018). Few layers graphene based conductive composite inks for Pt free stainless steel counter electrodes for DSSC. *Solar Energy*, **169**: 67–74.
- Parkansky, N., Boxman, R. L., Alterkop, B., Zontag, I., Lereah, Y., y Barkay, Z. (2004). Single-pulse arc production of carbon nanotubes in ambient air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**(19): 2715–2719.
- Pinault, M., Mayne-L’Hermite, M., Reynaud, C., Pichot, V., Launois, P., y Ballutaud, D. (2005). Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD. *Carbon*, **43**(14): 2968–2976.
- Prasek, J., Drbohlavová, J., Chomoucká, J., Hubálek, J., Jasek, O., Adam, V., y Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal of Materials Chemistry*, **21**(40): 15872.

- Reyes Lemus, J. A. (2014). *Colorantes orgánicos de origen natural utilizados como sensibilizadores de celdas solares*. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá.
- Rocha, R. P., Soares, O. S. G., Gonçalves, A. G., Órfão, J. J., Pereira, M. F. R., y Figueiredo, J. L. (2017). Different methodologies for synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes and their use in catalytic wet air oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **548**: 62–70.
- Saunders, B. R. (2012). Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges. *Journal of Colloid and Interface Science*, **369**(1): 1–15.
- Skrzetuska, E., Puchalski, M., y Krucińska, I. (2014). Chemically driven printed textile sensors based on graphene and carbon nanotubes. *Sensors*, **14**(9): 16816–16828.
- Someya, T. (2009). Printed electronics: Nanotube inks make their mark. *Nature nanotechnology*, **4**(3): 143.
- Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-Herrera, J. M., Cruz-Silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., Smith, D. J., y Terrones, M. (2007). Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation. *ACS nano*, **1**(4): 369–375.
- Terrones, M., Kamalakaran, R., Seeger, T., Rühle, y M (2000). Novel nanoscale gas containers: encapsulation of n₂ in cnx nanotubes. *Chemical Communications*, (23): 2335–2336.
- Vieira, T. A., Souza, J. R., Gimenes, D. T., Munoz, R. A., y Nossol, E. (2019). Tuning electrochemical and morphological properties of prussian blue/carbon nanotubes films through scan rate in cyclic voltammetry. *Solid State Ionics*, **338**: 5–11.
- Wei, Q., Tong, X., Zhang, G., Qiao, J., Gong, Q., y Sun, S. (2015). Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions. *Catalysts*, **5**(3): 1574–1602.
- Wusiman, K., Jeong, H., Tulugan, K., Afrianto, H., y Chung, H. (2013). Thermal performance of multi-walled carbon nanotubes (mwcnts) in aqueous suspensions with surfactants sdbbs and sds. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **41**: 28–33.
- Xue, Y., Liu, J., Chen, H., Wang, R., Li, D., Qu, J., y Dai, L. (2012). Nitrogen-doped graphene foams as metal-free counter electrodes in high-performance dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, **51**(48): 12124–12127.
- Zhang, R., Zhang, Y., y Wei, F. (2017). Controlled synthesis of ultralong carbon nanotubes with perfect structures and extraordinary properties. *Accounts of Chemical Research*, **50**(2): 179–189.
- Zhen-Yu Li, Akhtar, M. S., Dae-Woong Oh, y O-Bong Yang (2011). Graphene thin film based counter electrode for dye-sensitized solar cell. En: *2011 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*, oct. IEEE, Vol. 9, pp. 301–302.

Anexos

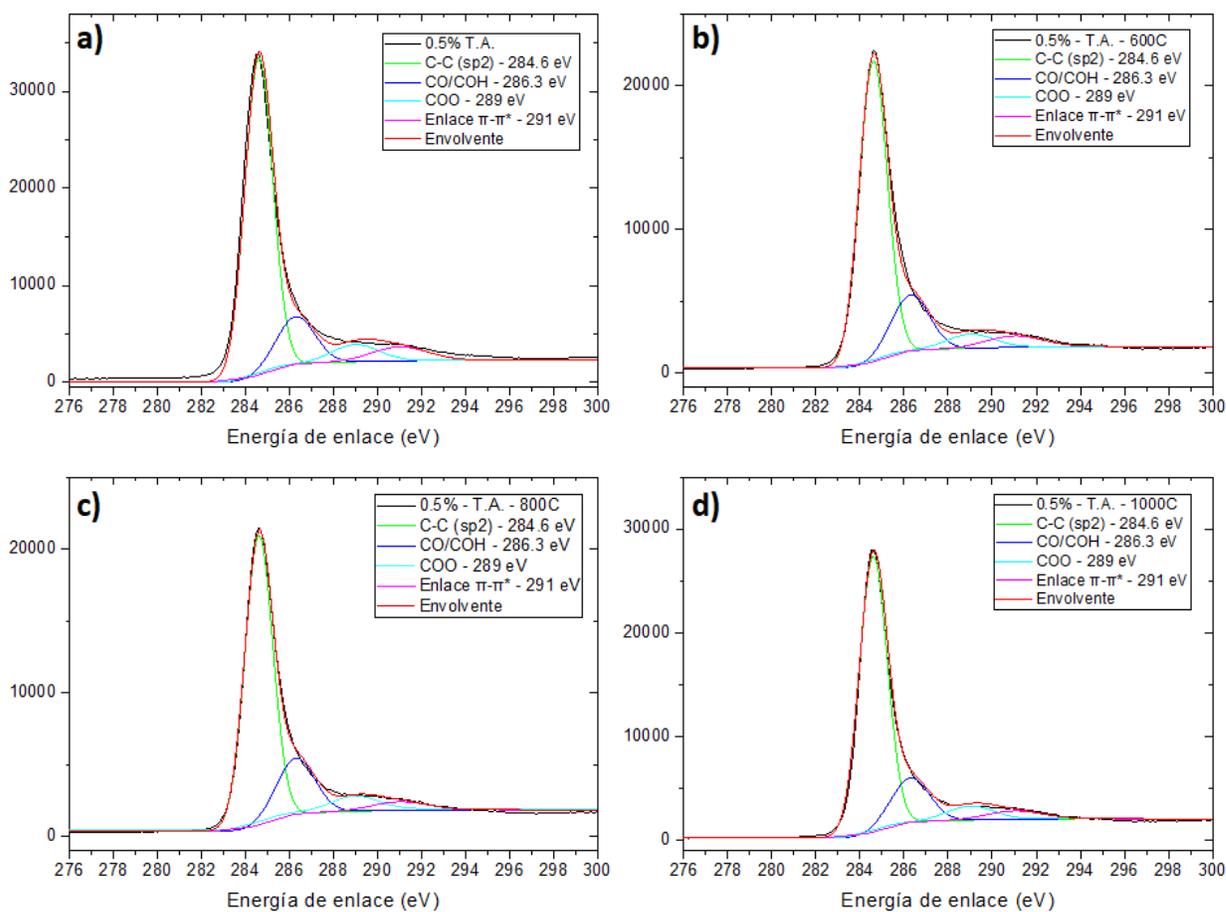


Figura 62. Deconvoluciones de la ventana del carbono con sus respectivas especies de los CNx-Trifenilamina de Prusia tratados a diferentes temperaturas. a) Sin tratamiento térmico, b) 600°C, c) 800°C Y d) 1000°C

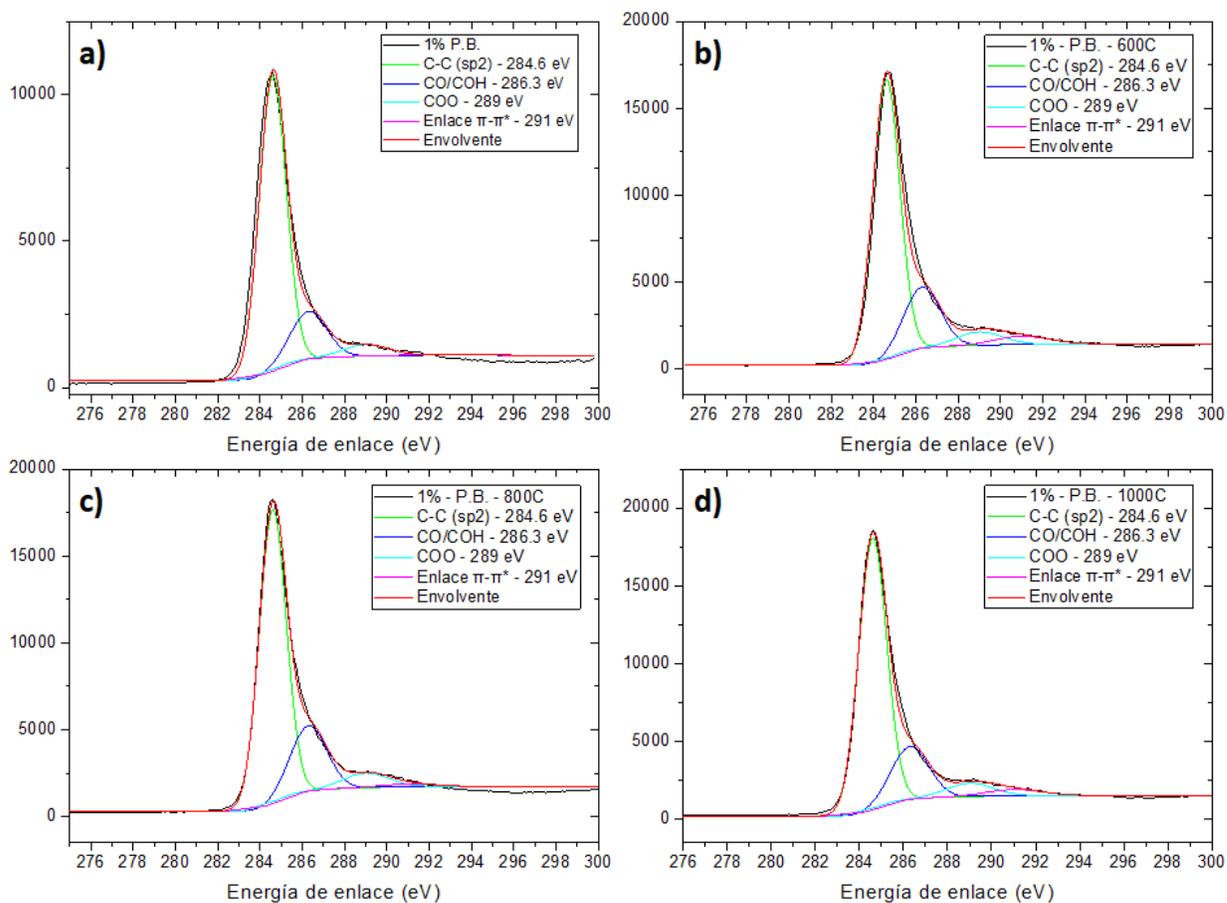


Figura 63. Deconvoluciones de la ventana del carbono con sus respectivas especies de los CN_x-Azul de Prusia tratados a diferentes temperaturas. a) Sin tratamiento térmico, b) 600°C, c) 800°C y d) 1000°C