



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**



Consejo Nacional de  
Ciencia y Tecnología

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN QUÍMICA  
ÁREA DE FISCOQUÍMICA DE SUPERFICIES**

**“NANOFIBRAS DE CARBONO PREPARADAS VÍA  
ELECTROHILADO: CARACTERIZACIÓN DE LAS  
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTROCATALÍTICAS”**

Tesis que presenta la  
**M.C. Reyna Ojeda López**  
Para obtener el grado de  
**Doctora en Ciencias (Química)**

**ASESORES:**

**Dr. Armando Domínguez Ortiz**

**Dr. Juan Marcos Esparza Schulz**

**México, D.F., 11 de Mayo de 2018.**



Casa abierta al tiempo  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**NANOFIBRAS DE CARBONO PREPARADAS VÍA ELECTROHILADO:  
CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELECTROCATALÍTICAS**

Tesis que presenta la  
**M.C. Reyna Ojeda López**  
Para obtener el grado de  
**Doctora en Ciencias (Química)**

**Asesores:** Dr. Armando Domínguez Ortiz

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

**Jurado evaluador:**

**Presidente:** Dr. Ignacio González Martínez

**Secretario:** Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

**Vocal:** Dr. Carlos Felipe Mendoza

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra

Ciudad de México, 11 de mayo de 2018.





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00145

Matrícula: 2121800371

NANOFIBRAS DE CARBONO  
PREPARADAS VÍA  
ELECTROHILADO:  
CARACTERIZACIÓN DE LAS  
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELECTROCATALÍTICAS.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 11 del mes de mayo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ  
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS  
DR. CARLOS FELIPE MENDOZA  
DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA  
DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ



REYNA OJEDA LOPEZ  
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: REYNA OJEDA LOPEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

**APROBAR**

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

VOCAL

DR. CARLOS FELIPE MENDOZA

VOCAL

DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA

SECRETARIO

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

## ***A mi familia***

**Marcelina López  
Aurelio Ojeda  
Atanacia Ojeda**

**Alfredo  
Marisela  
Maribel  
Miguel Ángel**

Este bellissimo sistema compuesto por el sol, los planetas y los cometas no pudo menos que haber sido creado por consejo y dominio de un ente poderoso e inteligente. El Dios supremo es un ser eterno, infinito, absolutamente perfecto.

*Isaac Newton*



## AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

Agradezco a las personas que colaboraron en la caracterización de los materiales presentados en este trabajo y sobre todo aquellas personas que me enseñaron y permitieron el manejo de estos equipos.

### UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

**Dr. Juan Marcos Esparza Schulz**

**Dr. Armando Domínguez Ortiz**

Área de Fisicoquímica de Superficies. Departamento de Química.  
Adsorción de N<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>

**M.C. Ana María Soto Estrada**

Laboratorio de Docencia de la Licenciatura en Química (2012–2017)  
Espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA)

**Dr. Ignacio González Martínez**

**Dr. Guadalupe Ramos Sánchez**

Área de Electroquímica. Departamento de Química.

**Dr. Michel Picquart**

Área de Fenómenos Ópticos y de Transporte en la Materia (FOTM). Departamento de Física.  
Espectroscopía Raman

**Ing. Ricardo Rosas**

Laboratorio de Difracción de Rayos X. Departamento de Ingeniería Química.

**Ing. Patricia Castillos**

Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

### INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

#### Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías

**Dr. Carlos Felipe Mendoza**

Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo.

**Dr. Luis Lartundo Rojas**

Laboratorio de Espectroscopía de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X (XPS).

**Dr. Raúl Borja Urbi**

Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

## **UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

**Dr. Adrián Cervantes Uribe**

Laboratorio de Síntesis de Materiales

**M.I. Anabel González Díaz**

Laboratorio de Análisis y Caracterización de la DAIA.  
Microscopia Electrónica de Barrido

## **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**

**Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos**

Laboratorio de Fenómenos de Superficie e Interfases

**Dr. René Guardián Tapia**

Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada para la realización de este trabajo. **Número de becario: 268040.**

De manera especial, agradezco los valiosos comentarios, sugerencias y el tiempo invertido para la revisión de este escrito por parte del jurado evaluador:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Dr. Carlos Felipe Mendoza

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra



## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES**

En primer lugar, a esa fuerza invisible (DIOS) a la que muchas veces me aferre para darle un sentido lógico a los acontecimientos diarios de mi vida.

A mis padres Marcelina y Aurelio por todo el apoyo y confianza, por haber hecho de mí la persona que soy ahora. A mi hermana Nachis, por su comprensión y cariño que siempre me reconfortaba en momentos difíciles. Mis hermanos Matias y Filipa, que aunque ya no están físicamente conmigo, siguen en mi corazón y en mis sueños, siempre apoyándome.

A mis sobrinos: Alfredo, el pequeño de la familia (más que un sobrino un hermanito) que ahora empieza su propio recorrido hacia la universidad. Marisela y Maribel, esas pequeñas niñas que alimentaban mis sueños con su inocencia y que ahora me enorgullece ver las preciosas adolescentes en las que se han convertido. Miguel Ángel, mi sobrino primogénito que con su llegada, llenó de alegría nuestro hogar. Sin lugar a dudas, fueron el motor que me impulsó a finalizar esta meta.

Al Dr. Guadalupe Ramos-Sánchez, por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias en el ámbito de la investigación. Por escucharme y aconsejarme cuando todo parecía no tener sentido. Al Dr. Ignacio González-Martínez, definitivamente, un honor que haya sido parte de mi jurado y que invirtiera tiempo en la lectura y corrección de este trabajo, lo mejor que he conocido en el ambiente de investigación. A mis asesores, Dr. Armando Domínguez-Ortíz y Dr. Juan Marcos Esparza-Schulz por brindarme la oportunidad de formar parte del equipo de trabajo del área de Físicoquímica de Superficies, en un ambiente de confianza, afecto y amistad.

A mis amigos que siempre están para mí sin importar la distancia y el horario, Fabián Santiago, Marcelina Barrios y Adrián Cervantes. Isaac J. Pérez y Carlos Juárez, por la amistad brindada durante todo este recorrido llamado doctorado, los consejos manifestados académica y personalmente. A los compañeros de posgrado: Rogelio Ommar Cruz, Raciél Jaimes, Octavio Aguilar, Obdulia Medina, Noé Aguilar, Ma. Erendira Aguilar, Karina Rivas, Julio Cesar Vega, Juan Manuel Alvaro, Juan Edgar Carrera, Josué Francisco González, Cinthia Mendoza, Armin Hernández, Ana Yamahura Palacios, un gusto haber coincidido con ustedes.

# ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
NOMENCLATURA.....	ix
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	4
OBJETIVO GENERAL.....	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
HIPÓTESIS.....	5
<b>CAPÍTULO I. CONCEPTOS GENERALES.....</b>	<b>6</b>
1.1 Nanofibras de PAN.....	7
1.2 Electrohilado.....	8
1.3 Nanofibras de carbono.....	14
1.4 Proceso de calcinación de NFPAN.....	17
1.4.1 Estabilización en atmósfera oxidante (aire).....	17
1.4.2 Carbonización en atmósfera inerte (nitrógeno).....	18
1.4.3 Sub-productos intermediarios durante la transformación de NFPAN a NFC.....	18
1.5 Números adimensionales.....	21
1.6 Superficies de respuesta y diseño de experimentos.....	22
1.7 Adsorción de vapores.....	27
1.7.1 Determinación de la microporosidad en NFC.....	30
1.7.2 Análisis BET en materiales microporosos: NFC.....	32
1.8 Reacciones de Reducción de Oxígeno en celdas de combustible.....	37
<b>CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE NFPAN VÍA ELECTROHILADO: SELECCIÓN DE VARIABLES DE TRABAJO.....</b>	<b>44</b>
2.1 Método de síntesis.....	45
2.2 Números adimensionales.....	46
2.2.1 Número de Reynolds.....	49
2.2.2 Número de Weber.....	52



1.2.3 Número de Ohnesorge .....	54
2.2.4 Número de Froude.....	54
2.3 Superficie de respuesta y curvas de nivel: diámetro de NFPAN .....	57
2.4 Conclusiones: selección de variables de trabajo en el proceso de electrohilado para la síntesis de NFPAN.....	62
<b>CAPÍTULO III. CALCINACIÓN DE NFPAN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE NFC.....</b>	<b>64</b>
3.1 Metodología experimental de la calcinación de NFPAN: estabilización y carbonización	65
3.2 Estudio de la temperatura de estabilización.....	66
3.2.1 Resultados obtenidos mediante TGA.....	66
3.2.2 Resultados obtenidos mediante FTIR.....	67
3.2.3 Resultados obtenidos mediante SEM y TEM .....	69
3.2.4 Resultados obtenidos mediante DRX.....	71
3.3.5 Resultados obtenidos mediante Espectroscopía Raman.....	73
3.2.6 Resultados obtenidos mediante adsorción de N <sub>2</sub> y de CO <sub>2</sub> .....	75
3.2.7 Conclusiones del efecto de la temperatura de estabilización sobre las propiedades estructurales de las NFC.....	81
3.3 Estudio de la temperatura de carbonización .....	82
3.3.1 Resultados obtenidos mediante SEM.....	82
3.3.2 Resultados obtenidos mediante DRX.....	83
3.3.3 Resultados obtenidos mediante Espectroscopía Raman.....	84
3.3.4 Resultados obtenidos mediante adsorción de N <sub>2</sub> y de CO <sub>2</sub> .....	85
3.3.5 Resultados obtenidos mediante XPS.....	90
3.3.6 Conclusiones del efecto de la temperatura de carbonización sobre las propiedades estructurales de NFC.....	95
<b>CAPÍTULO IV. UTILIZACIÓN DE LAS NFC EN DIFERENTES PROCESOS FISICOQUÍMICOS.....</b>	<b>97</b>
4.1 Actividad electrocatalítica en NFC: Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) .....	98
4.2 Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> en NFC.....	108
4.3 Conclusiones sobre las aplicaciones de NFC en procesos fisicoquímicos.....	116
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.....</b>	<b>118</b>
5.1 Conclusiones generales.....	118
5.2 Perspectivas.....	120
<b>CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>121</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>129</b>

ANEXO A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	129
A.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	129
A.2 Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).....	129
A.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	130
A.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	130
A.5 Espectroscopía Raman .....	130
A.6 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	131
A.7 Adsorción de vapores .....	131
A.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....	132
A.9 Voltamperometría cíclica y de barrido lineal .....	132
ANEXO B. Clasificación de las isothermas de fisisorción y de ciclos de histéresis .....	134
B.1 Isothermas de fisisorción.....	134
B.2 Histéresis de adsorción.....	137
ANEXO C. Participación en congresos nacionales e internacionales.....	141
ANEXO D. Artículo publicado.....	142



## **LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla 1.1</b>	Energías de enlaces (eV) en diferentes materiales de carbono determinadas por XPS.....	20
<b>Tabla 1.2</b>	Parámetros característicos en el proceso de electrohilado.....	21
<b>Tabla 1.3</b>	Números adimensionales en electrohilado.....	21
<b>Tabla 1.4</b>	Parámetros a medir para determinar los números adimensionales....	22
<b>Tabla 1.5</b>	Diseño central compuesto para un sistema de dos variables.....	26
<b>Tabla 2.1</b>	Número de Reynolds en función de la concentración y de la velocidad de flujo de alimentación.....	50
<b>Tabla 2.2</b>	Número de Weber a diferentes concentraciones y diferentes flujos de alimentación.....	53
<b>Tabla 2.3</b>	Diámetro de NFPAN: concentración de la solución polimérica vs voltaje aplicado.....	58
<b>Tabla 3.1</b>	Propiedades estructurales de nanofibras de PAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C.....	79
<b>Tabla 3.2</b>	Propiedades estructurales nanofibras de PAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C y carbonizadas a 900 °C.....	80
<b>Tabla 3.3</b>	Propiedades texturales de las NFC carbonizadas a diferentes temperaturas.....	89
<b>Tabla 3.4</b>	Análisis elemental de C, N y O mediante XPS (% peso).....	90
<b>Tabla 3.5</b>	Especies de nitrógeno encontradas por la desconvolución de los espectros de alta resolución de XPS para N 1s (% peso).....	94
<b>Tabla 4.1</b>	Propiedades electroquímicas de las nanofibras de carbono.....	103
<b>Tabla 4.2</b>	Contenido total porcentual de las diferentes especies de nitrógeno presente en las NFC carbonizadas a diferentes temperaturas.....	107
<b>Tabla 4.3</b>	Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> a 25 °C, diámetro y área BET de NFC.	108

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1.1</b>	Estructura molecular del PAN.....	7
<b>Figura 1.2</b>	Equipo de electrohilado instalado en el área de FQS, UAM-I.....	9
<b>Figura 1.3</b>	Disposiciones de las láminas de carbono en las nanofibras de carbono: (a) paralela, (b) oblicua y (c) perpendicular, con respecto a la dirección longitudinal.....	15
<b>Figura 1.4</b>	Ilustración de las dos caras de adsorción de las NFC.....	16
<b>Figura 1.5</b>	Sección transversal y longitudinal de una NFC. Fuente: Springer Handbook of Nanomaterials.....	17
<b>Figura 1.6</b>	Mecanismo de reacción del proceso de estabilización de las NFPAN en atmósfera oxidante (aire).....	18
<b>Figura 1.7</b>	Mecanismo de reacción del proceso de carbonización de las NFPAN en una atmósfera inerte (nitrógeno).....	19
<b>Figura 1.8</b>	Diferentes especies de nitrógeno presentes en las NFC.....	19
<b>Figura 1.9</b>	Diagrama general de un diseño central compuesto de dos variables.....	24
<b>Figura 1.10</b>	Esquema representativa de adsorbente, adsorbato y adsorbtivo en un proceso de adsorción.....	28
<b>Figura 1.11</b>	Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K de NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C en este trabajo.....	29
<b>Figura 1.12</b>	Gráfica BET para N <sub>2</sub> a 77 K sobre NFC a 77 K (Datos de Figura 1.11).....	34
<b>Figura 1.13</b>	Gráfica V <sub>ads</sub> (p <sup>o</sup> - p) versus p/p <sup>o</sup> (Datos de Figura 1.11).....	34
<b>Figura 1.14</b>	Gráfica de la ecuación BET para la determinación del área BET, construida a partir de los datos de la Figura 1.11.....	36
<b>Figura 1.15</b>	Esquema de funcionamiento de una celda de combustible.....	37
<b>Figura 1.16</b>	Diagrama esquemático de la configuración típica de una celda con tres electrodos: contraelectrodo, electrodo de referencia y el electrodo de trabajo (electrodo de disco rotatorio).....	43
<b>Figura 2.1</b>	Preparación de una solución al 10 % en masa de PAN.....	45
<b>Figura 2.2</b>	Diseño central compuesto para un sistema de dos variables: campo eléctrico y concentración de la solución polimérica.....	46
<b>Figura 2.3</b>	Densidad vs concentración de soluciones de PAN en DMF.....	47
<b>Figura 2.4</b>	Tensión superficial vs concentración de soluciones de PAN en DMF.....	48
<b>Figura 2.5</b>	Viscosidad cinemática vs concentración de soluciones de PAN en DMF.....	48
<b>Figura 2.6</b>	Número de Reynolds versus concentración de la solución de PAN a diferentes velocidades de flujo volumétrico.....	51
<b>Figura 2.7</b>	Colección de NFPAN electrohiladas a diferentes concentraciones (5, 8 y 10 % PAN) y flujo constante (0.5 mL/h).....	52
<b>Figura 2.8</b>	Número de Weber versus concentración de PAN a diferentes velocidades de flujo volumétrico.....	53
<b>Figura 2.9</b>	Número de Ohnesorge versus concentración de PAN.....	55
<b>Figura 2.10</b>	Número de Froude versus velocidad de flujo volumétrico.....	56



<b>Figura 2.11</b>	Superficie de respuesta: concentración vs voltaje aplicado vs diámetro de nanofibras de PAN.....	58
<b>Figura 2.12</b>	Curvas de nivel: concentración vs voltaje aplicado vs diámetro de nanofibras de PAN.....	59
<b>Figura 2.13</b>	Variación del diámetro de las nanofibras de PAN versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante un voltaje de 5, 10, 15, 20 y 25 kV.....	60
<b>Figura 2.14</b>	Variación del diámetro de las nanofibras de PAN versus voltaje aplicado, manteniendo constante la concentración de la solución en 5, 10 y 15 % de PAN.....	61
<b>Figura 2.15</b>	Micrografías SEM de NFPAN: (a) Concentración: 10 % y voltaje: 10 kV, (b) Concentración: 10 % y voltaje: 20 kV, (c) Concentración: 10 % y voltaje: 15 kV.....	62
<b>Figura 2.16</b>	Parámetros para la síntesis de nanofibras de PAN en el equipo de electrohilado.....	63
<b>Figura 3.1</b>	Metodología experimental para el estudio de la temperatura de estabilización en las NFPAN.....	65
<b>Figura 3.2</b>	Metodología experimental para el estudio de la temperatura de carbonización en las NFPAN.....	66
<b>Figura 3.3</b>	Análisis TGA de NFPAN sintetizadas con una concentración de 10 % en masa, voltaje de 15 kV, velocidad volumétrica de 0.5 mL/h y distancia entre la punta de aguja y el colector de 10 cm.....	67
<b>Figura 3.4</b>	FTIR de NFPAN crudas y NFPAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C...	68
<b>Figura 3.5</b>	Fotografía digital del color de nanofibras de PAN y nanofibras de PAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C.....	69
<b>Figura 3.6</b>	Micrografías SEM de (a) nanofibras de PAN (NFPAN) y NFC carbonizadas a 900 °C y estabilizadas a (b) 250 °C, (c) 270 °C, (d) 280 °C y (d) 300 °C.....	70
<b>Figura 3.7</b>	Micrografías TEM de NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C.....	71
<b>Figura 3.8</b>	Análisis DRX para NFC. (a) NFPAN carbonizadas a 900 °C sin estabilización previa, (b) P10E250C, (c) P10E270C, (d) P10E280C y (e) P10E300C.....	72
<b>Figura 3.9</b>	Análisis Raman de NFC. (a) NFPAN carbonizadas a 900 °C sin estabilización previa, (b) P10E250C, (c) P10E270C, (d) P10E280C y (e) P10E300C.....	74
<b>Figura 3.10</b>	Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales P10E250C, P10E270C, P10E280C y P10E300C.....	76
<b>Figura 3.11</b>	Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> de los materiales P10E250C, P10E270C, P10E280C y P10E300C a 0 °C.....	77
<b>Figura 3.12</b>	Funciones de distribución de tamaño promedio de poros usando el modelo NLDFT con base en los datos obtenidos de las isotermas de adsorción de (a) N <sub>2</sub> y (b) CO <sub>2</sub> .....	78

<b>Figura 3.13</b>	Micrografías SEM (a) NFPAN, (b) y (c) NFPAN carbonizadas a 1000 °C.....	82
<b>Figura 3.14</b>	Difractogramas de los materiales: (a) P10C600, (b) P10C700, (c) P10C800, (d) P10C900 y (e) P10E1000.....	83
<b>Figura 3.15</b>	Espectros Raman: (a) P10C600, (b) P10C700, (c) P10C800, (d) P10C900 y (e) P10E1000.....	84
<b>Figura 3.16</b>	Isotermas de adsorción de nitrógeno de las nanofibras de PAN carbonizadas: (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900 y (e) 1000 °C.....	86
<b>Figura 3.17</b>	NLDFT de nanofibras de carbono obtenidas por la calcinación de NFPAN a diferentes temperaturas.....	87
<b>Figura 3.18</b>	NLDFT de las curvas de adsorción de CO <sub>2</sub> para las nanofibras de carbono.	88
<b>Figura 3.19</b>	Espectros generales XPS para el material precursor (PAN) y los materiales carbonizados. <b>Figura 3.20</b> XPS de alta resolución de N 1s en (a) NFPAN y NFPAN carbonizadas a diferentes temperaturas (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C y (f) 1000 °C.....	91
<b>Figura 3.20</b>	XPS de alta resolución de N 1s en (a) NFPAN y NFPAN carbonizadas a diferentes temperaturas (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C y (f) 1000 °C.....	92
<b>Figura 3.21</b>	Desconvolución de un espectro de alta resolución de XPS para N 1s del material P10C900.....	93
<b>Figura 3.22</b>	Diferentes especies de nitrógeno presentes en las NFC carbonizadas a diferentes temperaturas (% peso).....	95
<b>Figura 4.1</b>	Voltamperograma de NFC en solución 0.1 M KOH saturada con oxígeno, $v=5$ mV/s.....	99
<b>Figura 4.2</b>	Curvas de polarización de EDR a diferentes velocidades de rotación, $v=5$ mV/s, obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, para el material carbonizado a 900 °C. Figura de la parte superior izquierda: pendientes Koutecky-Levich de RRO a diferentes potenciales (0.6 a 0.3 V) para las NFC.....	100
<b>Figura 4.3</b>	Gráfica tipo Tafel corregida por transferencia de masa para la RRO, obtenida a partir de las curvas de polarización de los experimentos de RDE de la Figura 4.2 y de la ecuación 4.3.....	102
<b>Figura 4.4</b>	Gráfica tipo Tafel corregida por transferencia de masa para la RRO.....	103
<b>Figura 4.5</b>	Curvas de polarización ( $v=5$ mV/s), obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, a una velocidades de rotación de 1600 rpm. Densidad de corriente por área geométrica (Área = 0.125 cm <sup>2</sup> ).....	104
<b>Figura 4.6</b>	Curvas de polarización ( $v=5$ mV/s), obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, a una velocidades de rotación de 1600 rpm. Densidad de corriente gravimétrica (material activo = 0.13 mg).....	105
<b>Figura 4.7</b>	Curvas de polarización ( $v=5$ mV/s), obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, a una velocidades de rotación de 1600 rpm. Densidad de corriente por área BET (Datos del área BET obtenidos de Tabla 3.3).....	105

<b>Figura 4.8</b>	Contenido total de las especies de nitrógeno presentes en las nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de carbonización.....	107
<b>Figura 4.9</b>	Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> en NFC (Z – mmol CO <sub>2</sub> /g adsorbente): concentración de la solución (Y – % masa) versus temperatura de carbonización (X – °C).....	109
<b>Figura 4.10</b>	Curvas de la variación de la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> en NFC versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante la temperatura de carbonización.....	110
<b>Figura 4.11</b>	Curvas de la variación de la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> en NFC versus temperatura de carbonización, manteniendo constante la concentración de la solución polimérica.....	111
<b>Figura 4.12</b>	Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C para NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C.....	112
<b>Figura 4.13</b>	Curvas de la variación del diámetro de las NFC versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante la temperatura de carbonización.....	114
<b>Figura 4.14</b>	Curvas de la variación del área BET en las NFC versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante la temperatura de carbonización.....	115
<b>Figura B.1</b>	Clasificación de las isotermas de fisisorción.....	134
<b>Figura B.2</b>	Capilar de diámetro variable.....	138
<b>Figura B.3</b>	Clasificación de los tipos de histéresis.....	138

## NOMENCLATURA

R <sub>0</sub>	Radio del chisguete en el origen	m
E	Campo eléctrico	V/m
K	Conductividad de la solución	S/m
Q	Flujo volumétrico	m <sup>3</sup> /s
V	Velocidad del chisguete	m/s
Σ	Densidad de carga superficial	C/m <sup>2</sup>
I	Corriente total del chisguete	A
P	Densidad del fluido	Kg/m <sup>3</sup>
Γ	Tensión superficial de la solución	N/m
ε <sub>air</sub>	Constante dieléctrica del medio ambiente	--
M	Viscosidad absoluta o dinámica	Pa*s
N	Viscosidad cinemática	m <sup>2</sup> /s
Q <sub>st</sub>	Entalpia isósterica	KJ
R	Constante de los gases	J/mol*K
T	Temperatura	K
P	Presión	Pa
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea	°C
AN	Acrilonitrilo	
PAN	Poliacrilonitrilo	
NFPAN	Nanofibras de PAN	
NFC	Nanofibras de Carbono	
CCD	Diseño central compuesto "Central Design Composite"	
CVD	Deposición Química en Fase Vapor	
DMF	Dimetilformamida	
DMSO	Dimetilsulfoxido	
FTIR	Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier	
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido	
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión	
TGA	Análisis Termogravimetrico	
DRX	Difracción de rayos X	
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X	
CV	Voltamperometría cíclica	
ENH	Electrodo Estándar de Hidrógeno	
PEMFC	Celdas de combustible de electrolito polimérico	
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno	



P10E250 NFPAN estabilizadas a 250 °C (10 % PAN)  
P10E270 NFPAN estabilizadas a 270 °C (10 % PAN)  
P10E280 NFPAN estabilizadas a 280 °C (10 % PAN)  
P10E300 NFPAN estabilizadas a 300 °C (10 % PAN)  
P10E250-C NFPAN estabilizadas a 250 °C y carbonizadas a 900 °C (10 % PAN)  
P10E270-C NFPAN estabilizadas a 270 °C y carbonizadas a 900 °C (10 % PAN)  
P10E280-C NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C (10 % PAN)  
P10E300-C NFPAN estabilizadas a 300 °C y carbonizadas a 900 °C (10 % PAN)  
P5C659 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 659 °C (5 % PAN)  
P5C800 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 800 °C (5 % PAN)  
P5C941 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 941 °C (5 % PAN)  
P6C700 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 700 °C (6 % PAN)  
P6C900 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C (6 % PAN)  
P8C659 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 659 °C (8 % PAN)  
P8C800-1 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 800 °C (8 % PAN) Prueba 1  
P8C800-2 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 800 °C (8 % PAN) Prueba 2  
P8C800-3 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 800 °C (8 % PAN) Prueba 3  
P8C941 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 941 °C (8 % PAN)  
P10C600 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 600 °C (10 % PAN)  
P10C700 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 700 °C (10 % PAN)  
P10C800 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 800 °C (10 % PAN)  
P10C900 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C (10 % PAN)  
P10C1000 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 1000 °C (10 % PAN)  
P11C659 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 659 °C (11 % PAN)  
P11C800 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 800 °C (11 % PAN)  
P11C941 NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 941 °C (11 % PAN)  
P5V8 5 % PAN, voltaje: 8 kV.  
P5V15 5 % PAN, voltaje: 15 kV.  
P5V22 5 % PAN, voltaje: 22 kV.  
P6V10 6 % PAN, voltaje: 10 kV.  
P6V20 6 % PAN, voltaje: 20 kV.  
P8V8 8 % PAN, voltaje: 8 kV.  
P8V15-1 8 % PAN, voltaje: 15 kV. Prueba 1  
P8V15-2 8 % PAN, voltaje: 15 kV. Prueba 2  
P8V15-3 8 % PAN, voltaje: 15 kV. Prueba 3  
P8V22 8 % PAN, voltaje: 22 kV.  
P10V10 10 % PAN, voltaje: 10 kV.  
P10V20 10 % PAN, voltaje: 20 kV.  
P11V8 11 % PAN, voltaje: 8 kV.  
P11V15 11 % PAN, voltaje: 15 kV.  
P11V22 11 % PAN, voltaje: 22 kV.

## **RESUMEN**

En los últimos años, el uso de las nanofibras de carbono (NFC) se ha incrementado notablemente, como resultado del desarrollo de técnicas de fabricación y el empleo de diferentes precursores, lo que ha permitido la obtención controlada de diversas propiedades, tales como: área superficial específica, conductividad electrónica, resistencia mecánica y resistencia térmica. Así, el campo de aplicación de las NFC se ha extendido a baterías, catalizadores, celdas de combustible y adsorbentes de vapores.

Cada aplicación requiere propiedades específicas propias del material para obtener mejores rendimientos. La presencia de diversas especies de nitrógeno (grafítico/cuaternario, pirrólico, piridona), es una de las características que deben poseer los materiales de carbono para su aplicación en reacciones de reducción de oxígeno (RRO) de celdas de combustible y como adsorbentes en adsorción de CO<sub>2</sub>. En la mayoría de los casos, primero se obtienen los materiales de carbono y posteriormente se dopan con nitrógeno. En el presente trabajo, se sintetizan nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno mediante un método simplificado, donde el nitrógeno forma parte de la estructura pristine, nanofibras de PAN, y mediante un tratamiento térmico se controla el contenido de las diferentes especies de nitrógeno y de la microporosidad de las NFC.

Primero se realiza la síntesis de nanofibras de poliacrilonitrilo (NFPAN) vía electrohilado de soluciones de poliacrilonitrilo (PAN) en dimetilformamida (DMF). Segundo, la obtención de NFC a partir de la calcinación de NFPAN, lo cual implica dos etapas: i) estabilización en una atmósfera oxidante (aire) en un intervalo de temperaturas de 250 a 300 °C y ii) carbonización en una atmósfera inerte (nitrógeno) a temperaturas superiores a 600 °C. Estas etapas controlan la microporosidad y la cantidad (y tipos) de especies de nitrógeno.

Un primer estudio está orientado a la evaluación de cuatro diferentes temperaturas de estabilización (250, 270, 280 y 300 °C), manteniendo constante la temperatura de carbonización (900 °C). Las reacciones de ciclización y deshidrogenación son incompletas en materiales estabilizados a temperaturas inferiores a 270 °C, produciendo una aglomeración sin espacios intersticiales en las NFC. Temperaturas superiores a 300 °C ocasionan una maceración en las nanofibras, disminuyendo significativamente la longitud de las NFC. Consecuentemente, con el objetivo de una ciclización y deshidrogenación completa para conservar la estructura fibrilar, la temperatura de estabilización más adecuada es 280 °C.

Un segundo estudio está enfocado al impacto de la temperatura de carbonización sobre las propiedades estructurales y químicas de las NFC; en este caso se evalúan cinco diferentes temperaturas (600, 700, 800, 900 y 1000 °C), manteniendo constante la temperatura de estabilización (280 °C). El incremento en la temperatura de carbonización aumenta la microporosidad y reduce el contenido de nitrógeno en NFC. Esta disminución favorece la eliminación de nitrógenos piridínicos, pirrólicos, grupos funcionales  $C \equiv N$  y predominio de nitrógenos cuaternarios/grafíticos, responsables de mejorar la actividad electrocatalítica en reacciones de reducción de oxígeno (RRO); estas especies de nitrógeno se ven favorecidas a una temperatura de calcinación de 900 °C. Finalmente, para la captura de  $CO_2$ , la mayor capacidad adsortiva de  $CO_2$  se observa en materiales carbonizados a 850 °C.

## **ABSTRACT**

In the last years, the use of carbon nanofibers (CNF) has increased significantly, as a result of the development of manufacturing techniques and the use of different precursors, which has allowed the controlled production of various properties, such as: specific surface area, electronic conductivity, mechanical resistance and thermal resistance. Thus, the scope of CNF has been extended to batteries, catalysts, fuel cells and vapor adsorption.

Each application requires specific properties unique to the material to obtain better performance. The presence of diverse species of nitrogen (graphitic/quaternary, pyrrolic, pyridone), is one of the characteristics that carbon materials must possess for their application in oxygen reduction reactions (ORR) of fuel cells and as adsorbents in CO<sub>2</sub> adsorption. In most cases, first carbon materials are obtained and then doped with nitrogen. In the present work, carbon nanofibers doped with nitrogen are synthesized using a simplified method, where nitrogen is part of the pristine structure, PAN nanofibers, and the content of the different nitrogen species and the microporosity of the CNF are controlled by means of a heat treatment.

First, the synthesis of polyacrylonitrile nanofibres (PANNF) is carried out by the electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solutions into dimethylformamide (DMF). Second, obtaining CNF from the calcination of PANNF, this involves two steps: (i) stabilization in an oxidizing atmosphere (air) over a temperature interval of 250 to 300 °C and (ii) carbonization in an inert atmosphere (nitrogen) at temperatures above 600 °C. These stages control the microporosity and amount (and types) of nitrogen species.

A first study is oriented to the evaluation of four stabilization temperatures (250, 270, 280 and 300 °C), keeping the carbonization temperature constant (900 °C). Cyclization and dehydrogenation reactions are incomplete in materials stabilized at temperatures below 270 °C, producing an agglomeration without interstitial spaces in CNF. Temperatures above 300 °C cause maceration in the nanofibers; it significantly



reducing the length of the CNF. Consequently, with the aim of a complete cyclization and dehydrogenation to preserve the fibrillary structure, the most suitable stabilization temperature is 280 °C.

A second study focuses on the impact of carbonization temperature on the structural and chemical properties of CNF; in this case, five temperatures (600, 700, 800, 900 and 1000 °C) are evaluated, maintaining the stabilization temperature constant (280 °C). The increase in carbonization temperature increases the microporosity and reduces the nitrogen content in CNF. This decrease favors the elimination of pyridine and pyrrolic nitrogen, functional groups  $C\equiv N$  and the predominance of quaternary/graphitic nitrogen, which are responsible for improving the electrocatalytic activity in oxygen reduction reactions (RRO): these nitrogen species are favored at a calcination temperature of 900 °C. Finally, for CO<sub>2</sub> capture the highest CO<sub>2</sub> adsorptive capacity is observed in carbonized materials at 850 °C.

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la población ha crecido exponencialmente, lo que ha ocasionado una mayor demanda de energía y una mayor emisión de gases de efecto invernadero (principalmente CO<sub>2</sub>). Materiales como las NFC permiten atacar ambas problemáticas. La primera mediante el desarrollo de nuevas tecnologías como las celdas de combustible, dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible directamente en electricidad. Y la segunda, el alto valor de área superficial específica y el contenido de diversas especies de nitrógeno en las NFC permiten aumentar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. Una de las metodologías más utilizadas para la obtención de NFC es a partir de la polimerización de las nanofibras de PAN, sintetizadas vía electrohilado [1-3].

Lo que respecta a las celdas de combustible, el estudio está enfocado a las reacciones de reducción de oxígeno (RRO), reacción que limita la potencia en celdas de combustible. Las NFC presentan la mayoría de las características que debe poseer un electrocatalizador, pero carecen de la presencia de sitios activos para que se produzcan las reacciones electroquímicas. Recientemente, se ha encontrado una ruta de modificación muy interesante para materiales a base de carbono, que consiste en la modificación de la estructura electrónica de materiales grafiticos mediante la introducción de dopantes como nitrógeno o boro. La sustitución de los átomos de carbono por dopantes modifica sustancialmente las propiedades de superficie de las NFC, aumentando la actividad catalítica de las reacciones de las celdas de combustible en comparación con las estructuras no dopadas [4-7]. Aunque la inclusión de dopantes en estructuras grafiticas como CNT [8] y grafeno [9], se ha intentado previamente, los métodos de síntesis son muy complicados, mientras que la síntesis de NFC es un método altamente escalable [1,3,10-12]. Por otro lado, nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno han sido reportadas [13-16]; sin embargo, la utilización de un método de dos etapas, primero la formación de nanofibras de carbono y posterior dopaje, además del uso de atmósferas específicas, complica el método de producción. Por lo tanto, los métodos simplificados de baja energía y escalables son preferidos.

Además de mejorar la actividad electrocatalítica en RRO, la presencia de las especies de nitrógeno con carácter básico pueden incrementar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, debido a las fuertes interacciones con el momento cuadrupolar de la molécula de CO<sub>2</sub> (13.4 x 10<sup>-40</sup> C\*m<sup>2</sup> para el CO<sub>2</sub> y 4.7 x 10<sup>-40</sup> C\*m<sup>2</sup> para el N<sub>2</sub>). Asimismo, se ha corroborado que la captura de CO<sub>2</sub> también se ve favorecida por la presencia de microporos menores a 1.0 nm [17]. La combinación de estas dos variables permite que las NFC sintetizadas en este trabajo sean materiales deseables para la captura de CO<sub>2</sub>.

La metodología más adecuada de la síntesis de NFC para su aplicación en la electrorreducción de oxígeno y en la adsorción de CO<sub>2</sub>, requiere un estudio detallado sobre el control de sus propiedades estructurales y electrocatalíticas. Un estudio de esta naturaleza es presentado a continuación.

En el primer capítulo se desglosan los conceptos básicos que se utilizan durante el desarrollo de esta tesis, tales como: nanofibras de PAN, electrohilado, nanofibras de carbono, diseño de experimentos, números adimensionales, superficies de respuesta, adsorción de vapores y reacciones de reducción de oxígeno en celdas de combustible.

El segundo capítulo se enfoca en la selección de los valores más adecuados para las diferentes variables que influyen en el proceso de electrohilado, como son: la concentración del precursor, la viscosidad, la volatilidad del solvente, el voltaje aplicado, la velocidad del flujo volumétrico y la distancia entre la punta de la aguja y colector metálico. Con base en un diseño de experimentos, se obtienen resultados mediante números adimensionales y superficies de respuesta, los cuales facilitan la selección de dichas variables y permiten la síntesis adecuada de NFPAN.

El principal objetivo del tercer capítulo, es el estudio del efecto de la temperatura de calcinación de las NFPAN sobre las propiedades estructurales y químicas de las NFC. Dicho estudio se realiza en dos etapas: i) estabilización de las NFPAN a temperaturas entre 250 y 300 °C en una atmósfera oxidante, manteniendo constante la temperatura

de carbonización a 900 °C y ii) carbonización de las NFPAN a temperaturas entre 600 y 1000 °C en una atmósfera inerte (nitrógeno), manteniendo constante la temperatura de estabilización a 280 °C. La adsorción de nitrógeno y el análisis mediante XPS son dos de las técnicas de caracterización más importantes en el desarrollo de este capítulo. La primera permite obtener resultados sobre las propiedades estructurales de las NFC (área superficial específica, microporosidad, tamaño promedio de poros) y la segunda cuantifica las diferentes especies de nitrógeno presentes en las NFC (estas especies aumentan la actividad electrocatalítica en RRO y favorecen la adsorción de CO<sub>2</sub>).

Finalmente, en el cuarto capítulo se muestran resultados relacionados con la utilización de la NFC sintetizadas en este trabajo: i) en la electroreducción de oxígeno y ii) en la adsorción de CO<sub>2</sub>. Para el estudio de la electroreducción de oxígeno se realizan caracterizaciones mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y curvas de polarización. Para evaluar la adsorción de CO<sub>2</sub> se obtienen isotermas a partir de un equipo Quantachrome a 25 °C.



# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar nanofibras de carbono obtenidas vía electrohilado a partir de soluciones de PAN, para su aplicación en la electrorreducción de oxígeno y en la adsorción de CO<sub>2</sub>.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar los valores más adecuados de concentración de la solución polimérica, distancia entre la fuente de la solución polimérica (punta de la jeringa) y sustrato (colector metálico), voltaje aplicado y velocidad de flujo de la solución polimérica con la finalidad de sintetizar las nanofibras de PAN.
2. Elaborar un diseño de experimentos para generar superficies de respuesta y curvas de nivel a partir de resultados experimentales de las NFPAN que permitan una adecuada selección de las variables de trabajo en el proceso de electrohilado.
3. Evaluar el efecto de la temperatura de calcinación (estabilización y carbonización) de las NFPAN sobre las propiedades químicas, estructurales y electrocatalíticas de las NFC.
4. Cuantificar el contenido de carbono y de nitrógeno en las NFPAN carbonizadas a 600, 700, 800, 900 y 1000 °C.
5. Estudiar las propiedades electrocatalíticas para la reducción de oxígeno de las NFC para su posible aplicación como catalizadores en celdas de combustible.
6. Evaluar la capacidad de las NFC como adsorbentes de CO<sub>2</sub>.

## **HIPÓTESIS**

El proceso de calcinación de las NFPAN determina mayormente la forma, textura y contenido de nitrógeno en las NFC.

# CAPÍTULO I. CONCEPTOS GENERALES

“El secreto de la creatividad está en dormir bien y abrir la mente a las posibilidades infinitas. ¿Qué es un hombre sin sueños?”

*Albert Einstein*

En este capítulo se presenta una breve descripción de algunos conceptos básicos utilizados durante el desarrollo de esta tesis. Se plantean conceptos tales como: nanofibras de PAN, nanofibras de carbono, electrohilado, diseño de experimentos, números adimensionales y superficies de respuesta; además, se presenta una descripción somera sobre adsorción de vapores y reacciones de reducción de oxígeno en celdas de combustible, dos prometedoras áreas de aplicación de las NFC.

## 1.1 Nanofibras de PAN

En los últimos años el estudio y aplicación de las nanofibras de carbono (NFC) se ha explorado, debido a sus propiedades físicas y químicas, como el área superficial específica, la conductividad electrónica, la resistencia mecánica y la resistencia térmica [1,18]. Las NFC contienen al menos 90 % en masa de carbono, derivado de la pirólisis controlada de los precursores apropiados. Algunas de las principales características que deben cumplir los precursores son: fácil conversión a carbono, alto rendimiento de carbono y procesamiento rentable. Desde esta perspectiva, los precursores más usados son: i) precursores acrílicos, ii) precursores de celulosa y iii) precursores a base de brea [18].

Los precursores acrílicos se caracterizan por presentar un contenido de monómeros de acrilonitrilo mayor al 85 %, lo que permite mediante tratamientos térmicos la obtención de materiales con un alto contenido de carbono. Uno de los polímeros más utilizado en el ámbito de la producción de nanofibras de carbono es el poliacrilonitrilo (PAN), debido a que sus cadenas poliméricas, mediante procesos adecuados de oxidación y pirólisis, se alinean formando láminas de carbono. El PAN es un polímero formado por largas cadenas de carbono, nitrógeno e hidrógeno en forma de escalera, como se muestra en la Figura 1.1, con grupos nitrilos altamente polares; debido a esta naturaleza polar, el PAN tiene una temperatura de transición vítrea de 85 °C y tiende a descomponerse antes de derretirse [19]. En las primeras aplicaciones del PAN, sólo se conocía su solubilidad en soluciones salinas acuosas o soluciones acuosas de ácidos minerales. Con el descubrimiento de solventes orgánicos adecuados, ahora es posible preparar nanofibras de PAN a gran escala [20]. A pesar de esto, las fuertes interacciones entre sus cadenas, hacen que el PAN sólo puede disolverse en solventes altamente polares, los más usados son DMF y DMSO [21-23].

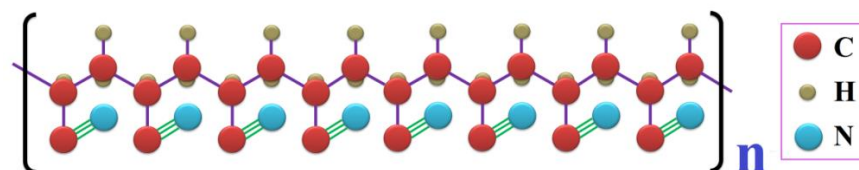


Figura 1.1 Estructura molecular del PAN.

Para la síntesis de nanofibras de carbono existen diferentes metodologías, dentro de las más utilizadas se encuentran: ablación láser, deposición química en fase vapor (CVD), plasma con radio-frecuencia, síntesis por flama, antorcha de plasma, catálisis flotante, electrohilado, entre otras. El proceso de electrohilado es uno de los métodos utilizados para la obtención de materiales fibrosos a partir de soluciones poliméricas y por esta razón es el método que se implementó en este trabajo [24].

## 1.2 Electrohilado

El montaje de un equipo de electrohilado<sup>1</sup> requiere de una fuente de poder de alto voltaje que proporcione la carga eléctrica, una jeringa con aguja metálica (sin biselado) para la solución polimérica, un colector metálico (aluminio, cobre, entre otros) para depositar las nanofibras y una bomba de infusión para controlar la velocidad de flujo entre la punta de la aguja y el colector.

La técnica de electrohilado consiste en aplicar un alto voltaje entre la punta de la aguja y el colector metálico. La solución polimérica en la punta de la aguja es sometida a fuerzas capilares y electrostáticas. Durante el flujo electro-hidrodinámico, las cargas son inducidas en el fluido por la intensidad de campo eléctrico (voltajes mayores a 10 kV) entre los dos electrodos (aguja y colector). Cuando las fuerzas capilares son igualadas por la fuerza eléctrica se forma el denominado cono de Taylor; el campo eléctrico llega a un valor crítico y vence la fuerza de la tensión superficial de la solución polimérica, por lo que la gota empieza a alargarse dando lugar a la formación de un chisquete. El chisquete consta de dos etapas: i) etapa estable, ocurre inmediatamente a la formación del cono de Taylor, debido a un proceso de estiramiento y mediante equipos de alta resolución es posible observar un solo hilo, y ii) etapa inestable, conocida como zona de latigazo (whipping region), en esta etapa el

---

<sup>1</sup> El proceso de electrohilado fue patentado en 1900 por J.F. Cooley (Patent GB 06385 “Improved methods of and apparatus for electrically separating the relatively volatile liquid component from the component of relatively fixed substances of composite fluids” 19th May 1900). Desde entonces a la fecha, este prototipo ha ido implementando mejoras, haciéndolo un proceso muy accesible y económico.



chisguete se desestabiliza debido a que la solución empieza a evaporarse y el hilo formado en la etapa estable se divide en hilos más finos que caen en el colector de manera desordenada. A medida que el chisguete toma una aceleración, es decir, la solución de polímero es expulsada hacia el colector [2,3,25], se produce una disminución del diámetro del chisguete por evaporación del solvente, y una vez en el colector, el chisguete se solidifica creando fibras ultra-largas de diámetros de tamaño nanométricos. En el trayecto hacia el colector, el solvente se evapora [26]. En la Figura 1.2, se muestra el equipo de electrohilado en funcionamiento, instalado en el área de Físicoquímica de Superficies de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa.

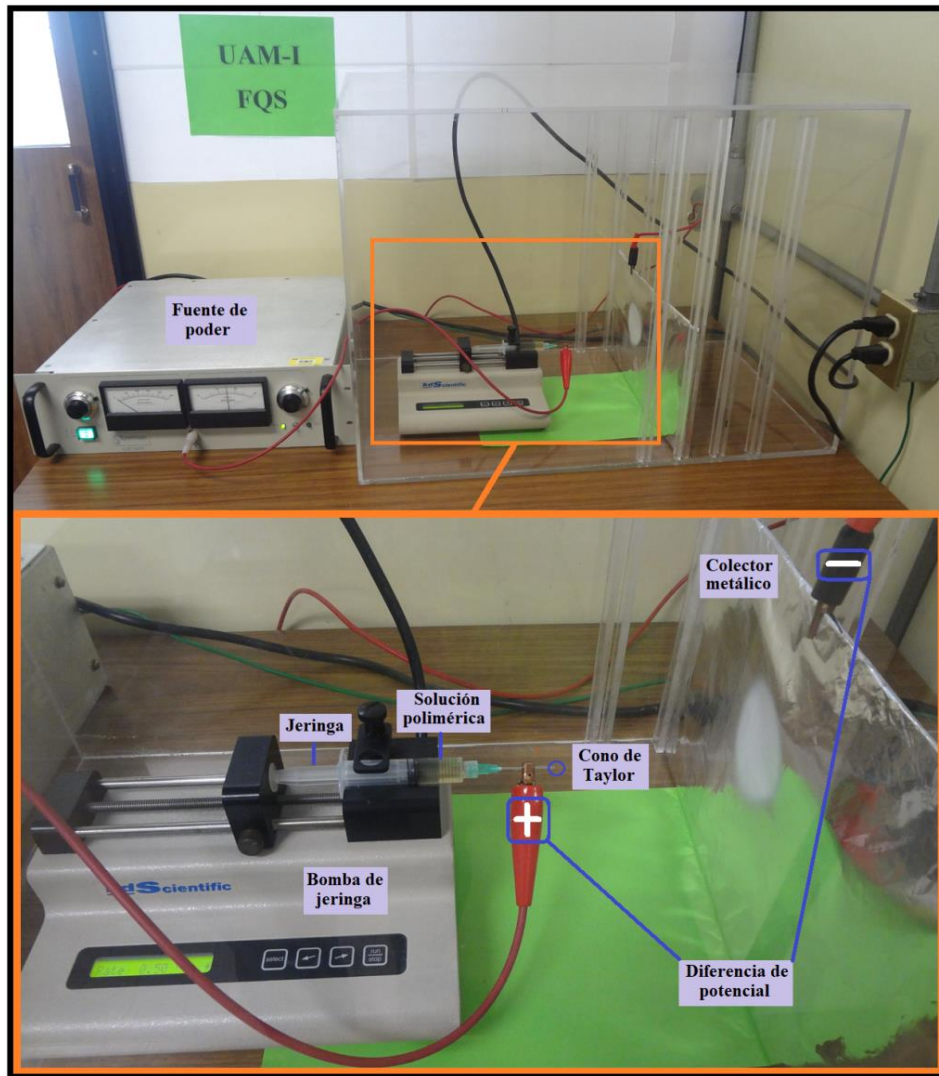


Figura 1.2 Equipo de electrohilado instalado en el área de FQS, UAM-I.

Establecer las condiciones adecuadas de las variables de trabajo en el proceso de electrohilado, permite la transformación de las soluciones poliméricas a nanofibras. La morfología y talla de las nanofibras en el proceso de electrohilado están regidas por tres tipos de variables [27-34]:

1) variables de la solución:

- a. concentración del precursor
- b. conductividad eléctrica de la solución
- c. masa molecular
- d. tensión superficial
- e. volatilidad del solvente
- f. viscosidad de la solución

2) variables del proceso:

- a. distancia entre la punta de la aguja y colector metálico
- b. velocidad del flujo volumétrico
- c. voltaje

3) variables ambientales

- a. humedad
- b. temperatura

A continuación, se describe brevemente el efecto de estos parámetros sobre la morfología y estructura de las nanofibras de PAN.

**Concentración del precursor:** la concentración de la solución es una variable que afecta la viscosidad y la tensión superficial del sistema. Un valor de concentración bajo favorece la aparición de un electro-spray debido a la acción de la tensión superficial, es decir, las fuerzas capilares dominan a las fuerzas viscosas; mientras que una concentración elevada conlleva a mayores viscosidades, ocasionando que la solución sea imposible de electrohilar. Por lo tanto, la relación entre la viscosidad y la tensión

superficial es determinante. La tensión superficial tiende a deformar el chisguete en gotas, mientras que las fuerzas viscosas dan cohesión al chisguete de líquido. La solidificación del chisguete antes de que este se rompa en gotas, dará lugar a la formación de nanofibras [35,36]. En conclusión, es preciso seleccionar un intervalo de concentración que permita electrohilar la solución, donde las fuerzas de viscosidad dominen a las fuerzas capilares, para poder generar hilos (nanofibras). Por norma general, el diámetro de las nanofibras aumenta con la concentración de la solución, *i.e.* con el aumento de la viscosidad de la solución.

**Conductividad eléctrica de la solución:** la disponibilidad de iones cargados en la solución es un requisito indispensable para hacer electrohizable una solución. La conductividad eléctrica permite incrementar la capacidad de carga del líquido, incrementando el efecto del campo eléctrico [37]; sin embargo, conductividades extremadamente altas producen inestabilidad en el proceso de electrospinning [38].

**Masa molecular:** la masa molecular refleja el enredo de cadenas de polímeros en soluciones. En una solución polimérica a una concentración constante: i) la disminución de la masa molecular tiende a formar perlas en lugar de hilos, ii) el aumento en la masa molecular da lugar a la formación de hilos. Es importante mencionar que concentraciones muy bajas con una elevada masa molecular, también permiten la formación de hilos [38].

**Tensión superficial:** la tensión superficial se ve afectada principalmente por los solventes utilizados en la preparación de las soluciones poliméricas. Para una solución polimérica a concentración constante, un valor alto en la tensión superficial genera materiales en forma de esfera; por lo tanto, es necesario trabajar con valores de tensión superficial relativamente bajos para poder producir hilos [24].

**Volatilidad del solvente:** la volatilidad del solvente determina el tiempo de vuelo necesario para que el solvente se evapore en el trayecto entre la punta de la aguja y el colector, solidificando el chisguete en forma de nanofibra. Cuando el solvente es muy

volátil pueden ocurrir dos procesos: i) solidificación del chisguete, generando inestabilidad en el latiguo, produciendo nanofibras gruesas al no haber sido elongadas por el latiguo y ii) solidificación del cono de Taylor, tapando la aguja y deteniendo el proceso [24].

**Viscosidad:** la viscosidad de la solución está estrechamente relacionada con la concentración de la solución y la masa molecular del polímero. Soluciones con valores bajos de viscosidad generan la formación de esferas o nanofibras en forma de perlas, mientras que soluciones con valores altos de viscosidad llegan a ser imposibles de electrohilar, ya que suelen solidificarse en la punta de la aguja, haciendo imposible la eyección de la solución hacia el colector [36,39].

**Distancia entre la punta de la aguja y el colector metálico:** la distancia afecta la estructura y la morfología de las nanofibras electrohiladas a través de la relación con el tiempo de vuelo, alterando los tiempos de latiguo y de evaporación. Cuando la distancia es demasiado corta, menos de 8 cm, las nanofibras no tienen el tiempo suficiente para solidificarse; por lo tanto, es importante trabajar con distancias mayores a 8 cm para disminuir la inestabilidad del latiguo, alcanzar la evaporación del solvente y la disminución del diámetro de la nanofibra; aunque esto conlleva a utilizar mayores valores de voltaje para mantener la intensidad del campo eléctrico [28].

**Velocidad de flujo volumétrico:** la velocidad de bombeo de la solución afecta la cantidad de nanofibras obtenidas en el proceso de electrohilado. Si la velocidad es rápida, el rendimiento del proceso disminuye, puesto que no todo el material es electrohilado, la mayor parte cae antes de llegar al colector y la que logra llegar no ha solidificado completamente, es decir, el solvente no ha sido evaporado en su totalidad; por el contrario, velocidades muy lentas ocasionan la solidificación de la solución antes de llegar a la punta de la aguja [25,40].

**Voltaje:** el voltaje es responsable del momento de las cargas eléctrica en el fluido. En el proceso de electrohilado es necesario un valor mínimo de voltaje para iniciar la eyección del chisguete desde el cono de Taylor, este valor dependerá de la solución polimérica con la que se trabaje; en el caso de una solución de PAN con una concentración de 10 % en peso, una velocidad de 0.5 mL/h y una distancia de 10 cm, se necesitan aplicar voltajes mayores a 8 kV para iniciar con la eyección de la punta de la jeringa al colector. Voltajes mayores a 25 kV, crean multichorros en la punta de la jeringa, formando nanofibras de diferentes tamaños, además de la generación de defectos en la estructura de las mismas. Por otro lado, el incremento de la fuerza del campo eléctrico disminuye el tiempo de vuelo del chisguete, lo que conlleva a una evaporación incompleta del solvente [40,41]. Por lo tanto, es necesario trabajar dentro de un intervalo acotado por estos dos valores. Para la selección del voltaje, se debe considerar que voltajes altos reducen el diámetro de las nanofibras que se forman [30].

**Humedad y temperatura:** los parámetros ambientales como la humedad y la temperatura, también afectan la morfología y el tamaño de las nanofibras. Altos valores de temperatura, favorecen la disminución del diámetro de las nanofibras, formando nanofibras de PAN con un diámetro inferior a los 100 nm [29]. Con respecto a la humedad, un valor bajo de humedad ayuda a una mejor evaporación del solvente, mientras que valores altos de humedad conducen a la formación de nanofibras más gruesas [42].

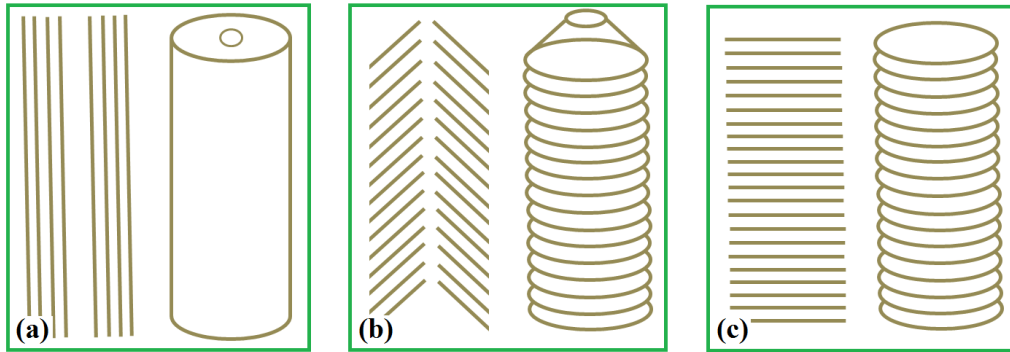
Debido a la gran cantidad de variables que influyen en el proceso de electrohilado, seleccionar las más adecuadas requiere de un detallado estudio experimental de cada una de ellas. Para ello existen dos metodologías que facilitan este proceso: i) números adimensionales y ii) superficies de respuesta. Para minimizar el número de pruebas experimentales y optimizar los resultados, se recurre al uso de un diseño de experimentos, el cual permite investigar los efectos de las variables de entrada (factores) sobre una variable de salida (respuesta) al mismo tiempo.

### 1.3 Nanofibras de carbono

El carbono tiene distintas formas moleculares o cristalinas denominadas alótropos. Estos alótropos tienen propiedades diferentes, que se derivan de sus estructuras únicas. Los dos alótropos más notables, son el diamante y el grafito; ambos comparten la misma composición química (química del carbono) pero poseen diferentes estructuras y propiedades. Por ejemplo, el diamante es el material más duro conocido hoy en día, mientras que el grafito es extremadamente suave. La transformación química a los diferentes alótropos de carbono está determinada por: i) el tipo de precursor orgánico, como breas o polímeros y ii) la propiedad de ser materiales grafitizables o no grafitizables, es decir, materiales de carbono que pueden convertirse o no en grafito utilizando un tratamiento térmico [43].

Centrando el estudio en NFC, estas se han producido inadvertidamente a partir de fibras celulósicas naturales como el algodón o el lino, durante miles de años. Sin embargo, fue Thomas Alva Edison quien, en 1879, tomó intencionalmente fibras de algodón y bambú, y las convirtió en carbono, en su búsqueda de filamentos para lámparas incandescentes [1,18,44]. Las NFC son materiales filamentosos compuestos principalmente por redes hexagonales de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (estructura similar al grafito), en las cuales, los átomos de carbono se agrupan en estructuras finas con diámetros que varían desde una decena de nanómetros hasta  $\sim 200$  nm y longitudes en el orden de micras, con una separación entre los planos de grafito de 0.335–0.342 nm [18,45]. En ocasiones son huecas en su interior (forma tubular). Las láminas de carbono se disponen formando un determinado ángulo respecto al eje de las nanofibras, lo que las clasifica en 3 tipos: i) perpendiculares (*platelet*), ii) inclinadas (*fishbone*) y iii) paralelas (*parallel*), dichos arreglos se muestran en la Figura 1.3 [45]. El tipo de ordenamiento de las láminas de carbono, es generado principalmente por el método utilizado para la síntesis de NFC, y dependiendo de la aplicación y uso de las NFC, este ordenamiento influye significativamente sobre los resultados deseados [46].





**Figura 1.3** Disposiciones de las láminas de carbono en las nanofibras de carbono: (a) paralela, (b) oblicua y (c) perpendicular, con respecto a la dirección longitudinal.

Las propiedades de las NFC, se clasifican en tres categorías, según la escala de observación de sus estructuras [45]:

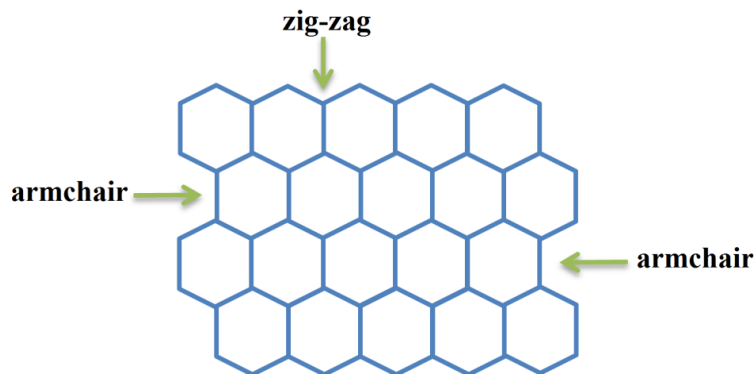
- a) **Estructura primaria.** Se refiere a las nanofibras como entes individuales, con propiedades como la estructura cristalina del carbono, la estructura superficial, el grado de ordenamiento del carbono y la morfología de las nanofibras.
- b) **Estructura secundaria.** Se refiere a los aglomerados de nanofibras que forman partículas. En este caso se habla de textura, *i.e.*, área superficial, volumen, tamaño y distribución de poros.
- c) **Estructura terciaria.** Se refiere a las propiedades que presenta el material conformado por agrupaciones de partículas. Aquí se habla de las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas.

Algunas de las propiedades más representativas son [47]:

**Propiedades electrónicas:** las nanofibras de carbono pueden considerarse como sustratos conductores, con perturbaciones electrónicas similares a las encontradas para el grafito y presentan un comportamiento metálico, semimetálico o aislante, dependiendo principalmente de su diámetro y de su estructura helicoidal tridimensional.

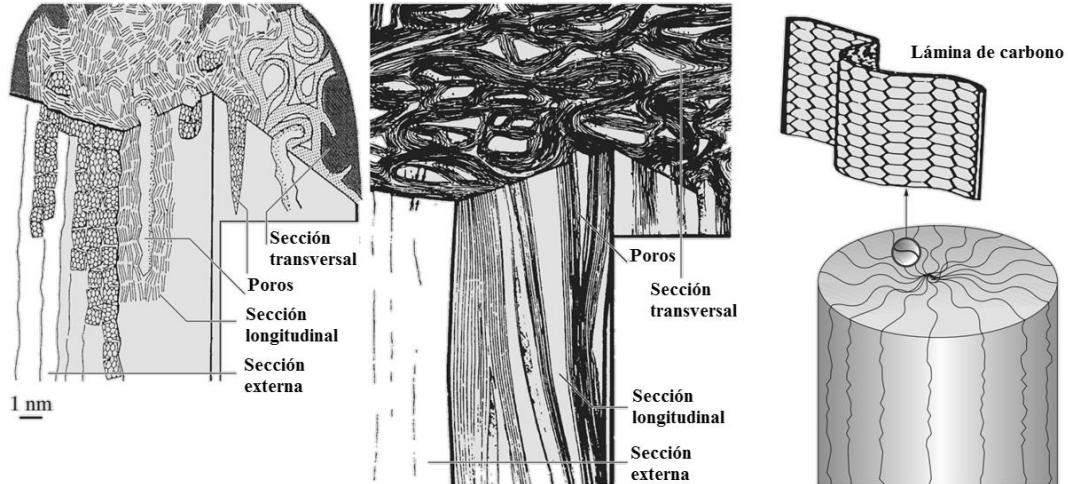
**Propiedades mecánicas y térmicas:** las nanofibras de carbono están constituidas por enlaces covalentes y podrían ser, en teoría, unas de las estructuras más resistentes que se habrían obtenido hasta el momento. Los valores del módulo de Young y de resistencia a la tracción están en torno a 5 y 250 GPa respectivamente, por lo que llegarían a ser 100 veces más resistentes que las fibras de acero en determinadas condiciones. Otra característica muy importante a tener en cuenta es la estabilidad térmica de las NFC, que se mantienen estables hasta 2800 °C en el vacío y 800 °C en aire, siendo además más estables a la oxidación que el carbón activado.

**Propiedades de adsorción:** en las nanofibras, la adsorción de moléculas y partículas metálicas puede llevarse a cabo por distintas caras de las nanofibras; denominadas “armchair face” y “zig-zag face”. En la Figura 1.4 se muestran las caras de adsorción de las nanofibras de carbono a nivel atómico.



**Figura 1.4** Ilustración de las dos caras de adsorción de las NFC.

En la escala nanométrica, la adsorción de vapores se puede llevar a cabo entre los espacios que constituyen dos láminas de carbono, o bien en los espacios que forman diferentes arreglos de NFC. En la Figura 1.5 se presenta la ilustración de un corte en la sección transversal y otro corte en la sección longitudinal de una nanofibra de carbono, con la finalidad de distinguir los poros existentes en una NFC.



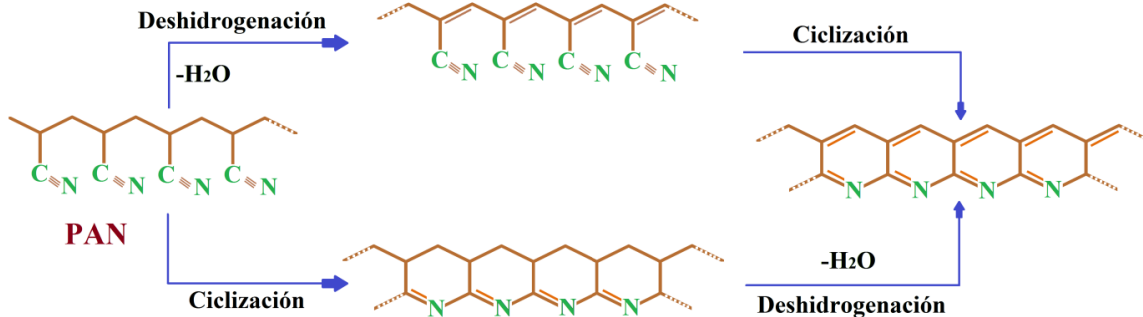
**Figura 1.5** Sección transversal y longitudinal de una NFC. Fuente: Springer Handbook of Nanomaterials [48].

## 1.4 Proceso de calcinación de NFPAN

La calcinación de las NFPAN para su transformación a NFC implica dos tratamientos térmicos [49–55]: i) estabilización en atmósfera oxidante (250 a 300 °C) y ii) carbonización en atmósfera inerte (temperaturas superiores a los 600 °C).

### 1.4.1 Estabilización en atmósfera oxidante (aire)

Este proceso implica reacciones químicas como: ciclización, deshidrogenación, aromatización, oxidación, entre otras; dando como resultado la formación de una estructura en forma de escalera. En general, las moléculas lineales del polímero precursor (PAN) se convierten primero en estructuras cíclicas. El mecanismo de reacción propuesto en la literatura se muestra en la Figura 1.6 [55]. La estabilización de las nanofibras de PAN se efectúa a temperaturas entre 250 y 300 °C, en una atmósfera oxidante (aire). La presencia de aire, produce la oxidación y la deshidrogenación de las nanofibras poliméricas, ya que el oxígeno activa los centros de ciclización y estimula la des-hidrogenación del proceso. Durante el proceso de ciclización, los grupos nitrilo transforman su estructura de triple enlace a una estructura de doble enlace ( $C\equiv N \rightarrow C = N$ ), produciendo anillos piridínicos de seis carbonos [56–58].



**Figura 1.6** Mecanismo de reacción del proceso de estabilización de las NFPAN en atmósfera oxidante (aire).

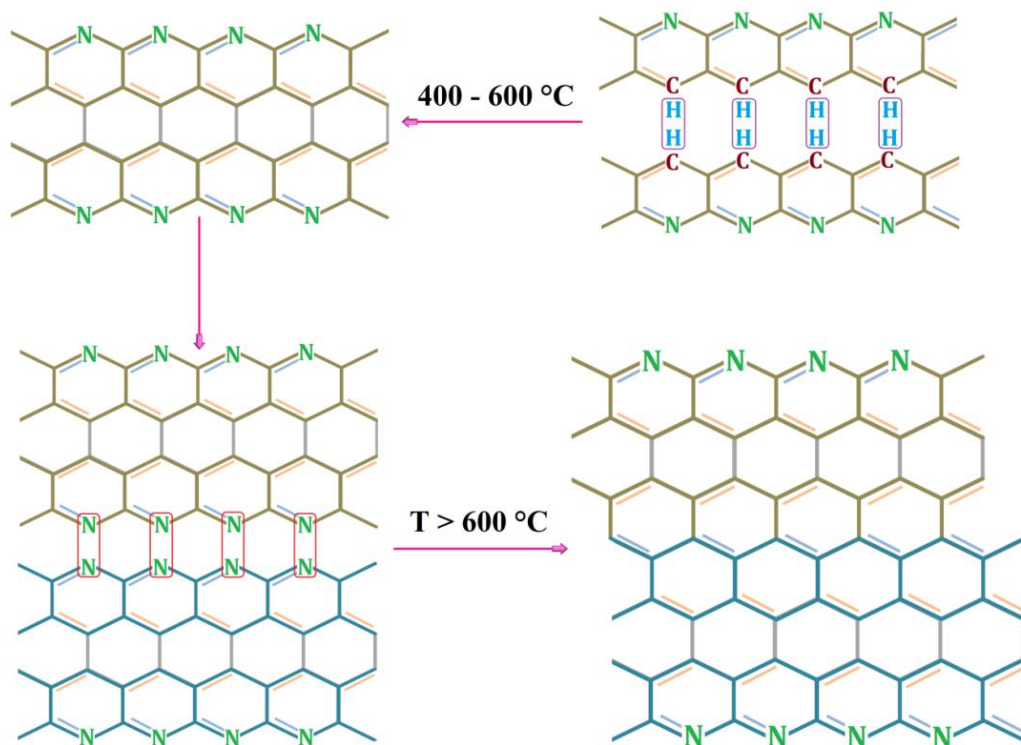
### 1.4.2 Carbonización en atmósfera inerte (nitrógeno)

Para obtener NFC, las NFPAN estabilizadas se someten a un proceso de calentamiento a temperaturas superiores a los 600 °C. Este proceso se conoce como carbonización. La carbonización de las nanofibras térmicamente estabilizadas, se lleva a cabo en una atmósfera inerte (nitrógeno). En esta etapa, se produce la des-hidrogenación y la des-nitrogenación, donde las cadenas poliméricas adyacentes se unen por los enlaces C-C y por la aromatización, dando lugar a láminas de carbono más anchas, como se muestra en la Figura 1.7 [53–55,59]. Temperaturas superiores a los 3000 °C permiten obtener estructuras de carbono puro.

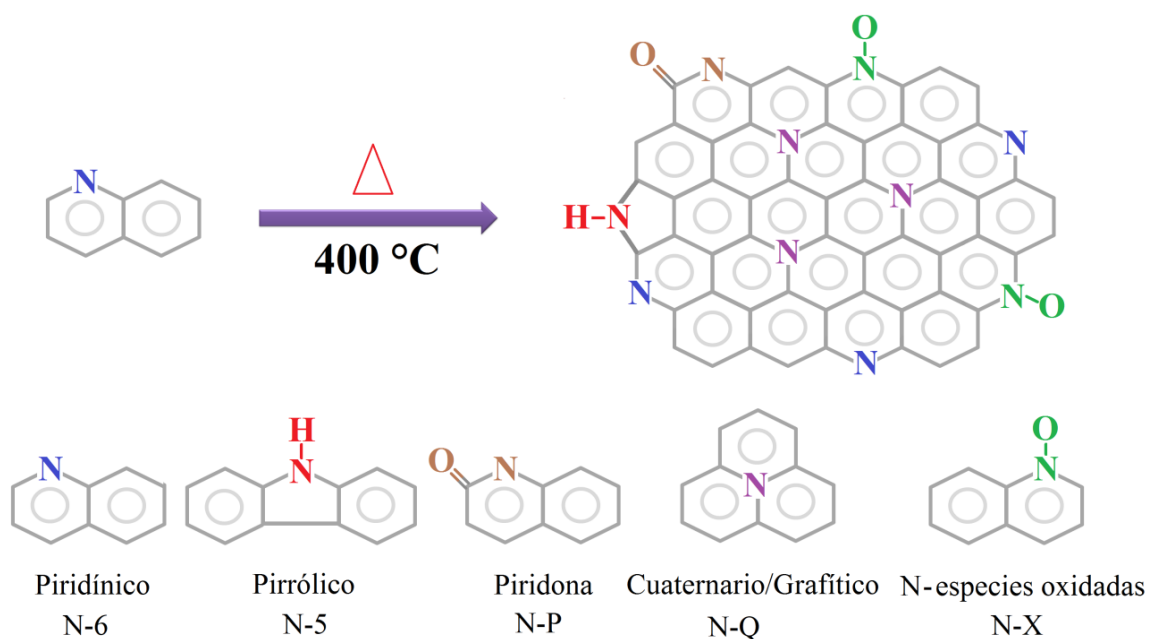
### 1.4.3 Sub-productos intermedios durante la transformación de NFPAN a NFC

La Figura 1.6 y 1.7 representan las etapas del proceso ideal, en el cual las láminas de carbono se van formando durante el proceso de carbonización, conteniendo únicamente carbono, ya que el nitrógeno y oxígeno son gradualmente eliminados. Sin embargo, se ha observado que no todas las reacciones ocurren al 100 % y en el transcurso de la carbonización ocurre la formación de intermediarios y sub-productos. Algunos de los sub-productos eliminados durante el proceso de carbonización son: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y HCN [55]. Conjuntamente, durante la transformación de las NFC se van formando diferentes especies de nitrógeno, algunas de las más importantes son [55,58,60,61]: piridínico (N-6), pirrólico (N-5),

piridínico con especies oxidadas (N-X), cuaternario o grafitico (N-Q) y piridona (N-P), estos tipos de especies de nitrógeno se ilustran en la Figura 1.8.



**Figura 1.7** Mecanismo de reacción del proceso de carbonización de las NFPAN en una atmósfera inerte (nitrógeno).



**Figura 1.8** Diferentes especies de nitrógeno presentes en las NFC.

El control del contenido de estas especies durante la carbonización de las nanofibras, provee una estructura con propiedades estructurales y electrocatalíticas específicas; por ejemplo, la introducción de nitrógeno como dopante, el cual funciona como catalizador de Reacciones de Reducción de Oxígeno (RRO) en celdas de combustible y favorece la adsorción de CO<sub>2</sub>.

La evolución del contenido de las diferentes especies de nitrógeno y los enlaces químicos formados a lo largo del proceso de conversión de NFPAN a NFC que se muestran en la Figura 1.8, han sido evaluados por diferentes autores mediante un análisis XPS (Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X) y EELS (Espectroscopía Electrónica de Pérdidas de Energía) [55,60]. En la Tabla 1.1 se presenta una colección de datos sobre la energía de enlace (eV) de estas especies a partir de diversos trabajos relacionados con materiales como: nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, carbonos porosos, grafeno y grafito. Esta Tabla permite definir un intervalo de energía de enlace para cada especie de nitrógeno, y con ello realizar la desconvolución de los espectros XPS de las NFC sintetizadas en este trabajo.

**Tabla 1.1** Energías de enlaces (eV) en diferentes materiales de carbono determinadas por XPS<sup>2</sup>.

Material	Piridínico	Pirrólico	Piridínico con especies oxidadas	Cuaternario o grafitico	
Nanofibras de carbono	398.2	400.0	402.0	400.7	L. Laffont [60]
Nanofibras de carbono	398.0	399.7	---	400.7	Li-Feng Chen [62]
Nanofibras de carbono	398.7	---	401.8	400.5	Zinfer R. Ismagilov [63]
Nanofibras de carbono	398.4±0.2	400.3±0.1	403.5±0.2	401.0±0.1	Gasidit Panomsuwan [64]
Nanofibras de carbono	398.3	400.2	402.7	401.3	Bijandra Kumar [65]
Nanofibras de carbono	398.6	400.5	402.0-405.0	401.4	Jintao Zhang [66]
Nanofibras de carbono	398.2-398.8	400.1-400.5	---	401.3-401.9	Laura Roldan [67]
Nanotubos de carbono	398.4±0.2	400.1±0.1	402.2±0.1	401.0±0.1	Shankhamala Kundu [68]
Nanotubos de carbono	398.1	401.0	---	405.1	Xianbao Wang [69]
Carbonos activados	398.1	400.3	402.8	401.5	Min-Sang Lee [70]
Carbonos porosos (PAN)	398.6±0.3	400.5±0.3	402.0-405.0	401.3±0.3	Gang Liu, Xuguang Li [71]
Carbonos porosos	398.5	400.3	403.0-405.0	401.4	John P. McGann [72]
Carbonos porosos	398.5	400.0	403.0	401.2	Denisa Hulicova [73]
Grafito	398.5	400.5	---	401.2	Takahiro Kondo [74]
Grafito	398.3	400.1	---	401.5	J.L. Hueso [75]
Grafeno	398.2	399.6	---	401.4	M. Boutchich [76]
Grafeno	398.1-398.6	---	402.2-402.5	400.2-400.9	Ajay Kumar [61]
Grafeno	398.1	399.9	403.2	401.1	Qizhong Sun [77]

<sup>2</sup> Grupos nitrilo (C ≡ N): 398.9 – 399.6 eV.



## 1.5 Números adimensionales

La primer metodología que permite la selección de las variables de trabajo más adecuadas, es el uso de números adimensionales [78–81]. En la Tabla 1.2 se presentan algunas ecuaciones que definen parámetros como longitud, velocidad, viscosidad cinemática y que permitirán un análisis más detallado para los números adimensionales. En la Tabla 1.3 se muestran algunos de los números adimensionales más utilizados en un proceso de electrohilado, los cuales usando los parámetros definidos en la Tabla 1.2, pueden ser reacomodados a expresiones que incluyen términos que pueden ser evaluados experimentalmente (Ecuaciones 1.1 a 1.4).

**Tabla 1.2** Parámetros característicos en el proceso de electrohilado.

Parámetro	Definición
Longitud	$R_0$
Velocidad	$v_o = \frac{Q}{\pi R_0^2}$
Viscosidad cinemática	$\nu = \frac{\mu}{\rho}$

**Tabla 1.3** Números adimensionales en electrohilado.

Nombre	Definición	Concepto
Número de Reynolds	$Re = \frac{\rho \cdot v_o \cdot R_0}{\mu_o} = \frac{Q}{\pi \cdot v_o \cdot R_0} \quad (1.1)$	Relación entre fuerzas inerciales y fuerzas viscosas.
Número de Weber	$We = \frac{\rho \cdot v_o^2 \cdot R_0}{\gamma} = \frac{\rho \cdot Q^2}{\pi^2 \cdot R_0^3 \cdot \gamma} \quad (1.2)$	Relación entre fuerzas inerciales y tensión superficial por unidad de longitud de la superficie.
Número de Ohnesorge	$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho \cdot \gamma \cdot R_0}} \quad (1.3)$	Relación entre fuerzas viscosas y tensión superficial.
Número de Froude	$Fr = \frac{v_o^2}{g \cdot R_0} = \frac{Q^2}{g \cdot \pi^2 \cdot R_0^5} \quad (1.4)$	Relación entre fuerzas inerciales y fuerzas de gravedad que actúan sobre un fluido

En la Tabla 1.4 se presentan las magnitudes y propiedades físicas, necesarias para obtener los números adimensionales presentados en la Tabla 1.3. Estos datos se determinan experimentalmente: i) de la solución polimérica precursora, ii) de los aditamentos utilizados en el equipo de electrohilado y iii) de las variables aplicadas durante la síntesis de las nanofibras.

**Tabla 1.4** Parámetros a medir para determinar los números adimensionales.

Variables	
Densidad ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho$
Radio de la gota (m)	$R_0$
Viscosidad absoluta ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	$\mu$
Viscosidad cinemática ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\nu$
Velocidad de flujo ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$Q$
Tensión superficial ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\gamma$

## 1.6 Superficies de respuesta y diseño de experimentos

Las superficies de respuesta son un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influida por varias variables de carácter cuantitativo. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y posteriormente determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos [82–84], por tal motivo es la segunda metodología a utilizar en este trabajo.

En primer lugar, enfocaremos la atención sobre una de las propiedades más importantes en las nanofibras de PAN, el diámetro. Diversos estudios han mostrado que es posible controlarlo considerando las siguientes variables [25,85]:

- a) Velocidad de flujo ( $Q$ )

- b) Campo eléctrico = voltaje del campo eléctrico/distancia del campo eléctrico  
( $E=E_v/E_d$ ).
- c) Propiedades de la solución polimérica: viscosidad ( $\mu$ ), tensión superficial ( $\gamma$ ), conductividad térmica (K), todas relacionadas con la concentración de la solución.

De estas tres variables, la velocidad de flujo puede mantenerse constante y ser seleccionada a prueba y error, considerando los límites inferior y superior de las dos variables que serán evaluadas, el campo eléctrico y la concentración de la solución polimérica. Para la superficie de respuesta se considera un modelo empírico polinomial de segundo orden, el cual permite describir una amplia variedad de sistemas químicos multifactoriales. En la Ecuación 1.5 se presenta el modelo polinomial, donde "k" obtendrá el valor del número de variables (factores) [82].

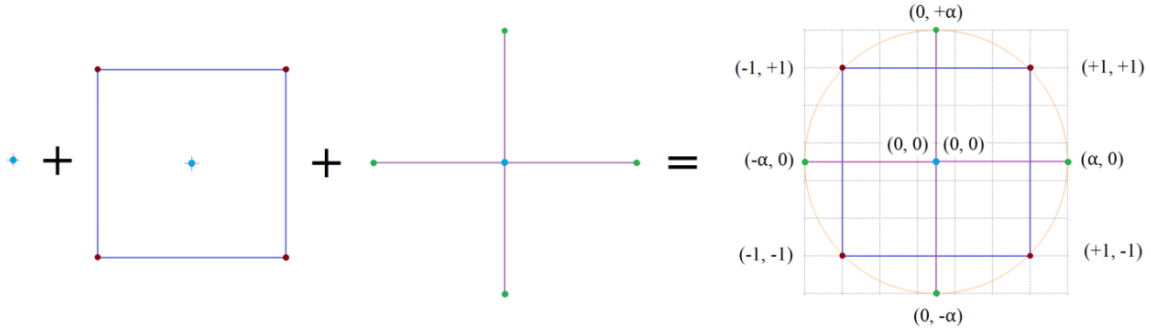
$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad 1.5$$

Entonces, para un sistema de dos variables,  $k = 2$ , el modelo queda de la siguiente manera:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad 1.6$$

Donde  $\hat{y}$  representa la respuesta en cualquier punto  $x_i$ ;  $x_1$  y  $x_2$  son los factores o variables experimentales,  $\beta_0$  es una contante,  $\beta_1$  y  $\beta_2$  coeficientes lineales,  $\beta_{12}$  un coeficiente de producto cruzado, finalmente  $\beta_{11}$  y  $\beta_{22}$  coeficientes cuadráticos [82].

Asumiendo que el modelo de la Ecuación 1.6 describe adecuadamente el comportamiento de un sistema de dos variables, a continuación se determina el diseño experimental que proporcione datos suficientes para estimar los coeficientes de regresión ( $\beta$ 's). Box *et al.* [83] introdujeron el diseño central compuesto (central composite design-CCD) en 1951. El CCD consiste de un diseño factorial completo de dos niveles, superpuestos en un diseño de estrella (puntos). En la Figura 1.2 se presenta este arreglo, nótese que los centros de los dos diseños coinciden [84].



**Figura 1.9** Diagrama general de un diseño central compuesto de dos variables.

Este diseño permite la estimación de los términos de intersección, pendiente, curvatura e interacción en el modelo de la Ecuación 1.6. Si la distancia desde el centro del espacio del diseño a un punto factorial es  $\pm 1$  para cada factor, la distancia desde el centro del espacio de diseño a un punto de estrella es  $\pm\alpha$ , donde  $|\alpha| > 1$  (viz Figura 1.9), estos datos reciben el nombre de “valores codificados”. El valor exacto de  $\alpha$  depende de ciertas propiedades necesarias para el diseño y de la cantidad de factores ( $k$ ) que se utilizan;  $\alpha$  se establece por la siguiente ecuación:

$$\alpha = (2^k)^{\frac{1}{4}} = 2^{\frac{k}{4}} \quad 1.7$$

Los valores no codificados se pueden calcular a partir de la siguiente relación:

$$x_{1i} = c_1 + d_1 x_{1i}^* \quad 1.8$$

Donde

$x_{1i}^*$  = código conocido ( $\pm\alpha, 0, \pm 1$ )

$c_1$  = punto central expresado en unidades reales.

$d_1$  = diferencia entre el punto central y valor de  $+ 1$ .

Para un sistema con dos variables,  $n = 2$ , se toman en cuenta las siguientes consideraciones para determinar el número total de experimentos a realizar [84]:

Punto factorial:	$2^n$	=	$2^2$	=	4
Punto central:	$2n$	=	$2(2)$	=	4
Punto axial:	3				3
<b>Total de experimentos:</b>					<b>11</b>

Una vez que se conoce cuantos experimentos se van a realizar, se calcula el valor de  $\alpha$  para dos variables ( $k = 2$ ):

$$\alpha = 2^{\frac{2}{4}} = 2^{\frac{1}{2}} = \mathbf{1.41}$$

Para este diseño particular en una región específica de espacio factorial, los puntos representan valores extremos (bajo y alto) para cada factor en este diseño, por lo tanto:

El valor más bajo:	$-\alpha$	=	-1.41
Valor bajo:	-1	=	-1
Valor medio:	0	=	0
Valor alto:	+1	=	+1
El valor más alto:	$+\alpha$	=	+1.41

Terminado el cálculo de los valores codificables, estos permitirán el procesamiento de datos para obtener los valores no codificables, utilizando la Ecuación 1.8. Recordemos que las dos variables seleccionadas son: la concentración de la solución polimérica (% masa) y el voltaje aplicado durante el electrohilado (kV).

### Concentración

$$c_1 = 8$$

$$d_1 = 2$$

$(-\alpha)$	=	8	+	$(2 * -1.41)$	=	5
$(-1)$	=	8	+	$(2 * -1)$	=	6
$(0)$	=	8	+	$(2 * 0)$	=	8
$(+1)$	=	8	+	$(2 * 1)$	=	10
$(+\alpha)$	=	8	+	$(2 * 1.41)$	=	11

## Voltaje

$$c_1 = 15$$

$$d_1 = 5$$

$$\begin{array}{rclclcl} (-\alpha) & = & 15 & + & (5 * -1.41) & = & 8 \\ (-1) & = & 15 & + & (5 * -1) & = & 10 \\ (0) & = & 15 & + & (5 * 0) & = & 15 \\ (+1) & = & 15 & + & (5 * 1) & = & 20 \\ (+\alpha) & = & 15 & + & (5 * 1.41) & = & 22 \end{array}$$

Los valores determinados son agrupados en la Tabla 1.5. Esto se conoce como diseño central compuesto (CCD). Aunque el CCD sólo especifica nueve combinaciones de variables, generalmente el punto central se realiza por triplicado, con la finalidad de determinar la reproducibilidad del sistema; en este caso en particular, corresponde a la solución polimérica preparada con una concentración de 8 % en masa y electrohilada utilizando un voltaje de 15 kV.

**Tabla 1.5** Diseño central compuesto para un sistema de dos variables.

Experimento	x <sub>1</sub> (% PAN)	x <sub>2</sub> (kV)
1	6	10
2	10	10
3	10	20
4	6	20
<b>5</b>	<b>8</b>	<b>15</b>
6	5	15
7	11	15
8	8	8
9	8	22

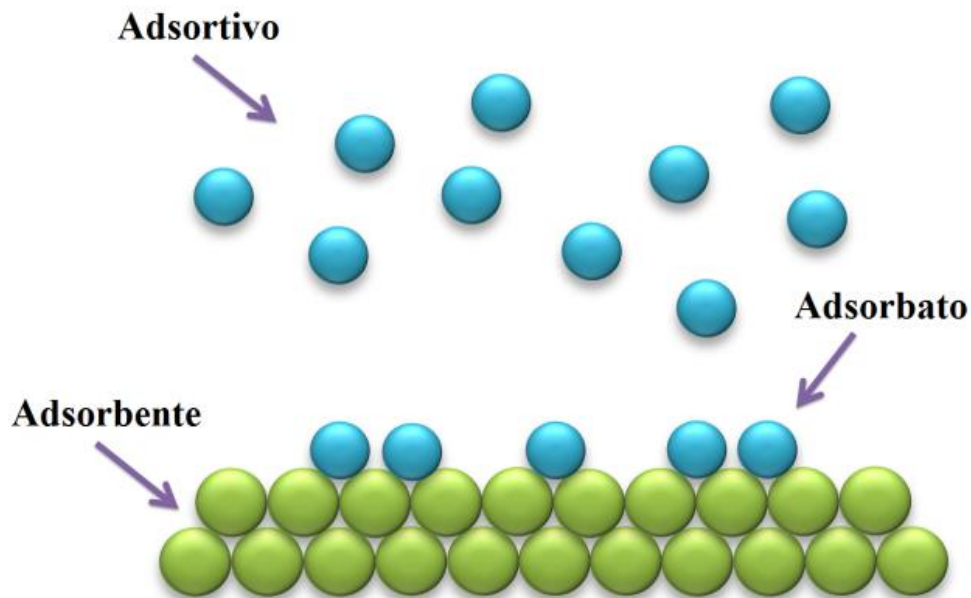


Para generar una superficie de respuesta que se ajuste a los valores del vector  $\hat{y}$ , se sustituyen los valores calculados (*viz* Tabla 1.5) para  $x_1$  y  $x_2$  en la Ecuación 1.2. Donde  $\hat{y}$  es el diámetro de las nanofibras de PAN y es adquirido experimentalmente. Mediante un ajuste de mínimos cuadrados, se determinan todos los valores correspondientes a las  $\beta$ 's. Los resultados generados para esta serie de ecuaciones se representarán en una gráfica conocida como superficie de respuesta. Adicionalmente a la superficie de respuesta, se presentan las curvas de nivel, una forma útil de visualizar la variación de una función  $\hat{y}$ . Las curvas de nivel van a representar en el plano una superficie tridimensional, como es la gráfica de una función de dos variables permitirá ver las zonas de crecimiento, decremento y los extremos de la función.

## 1.7 Adsorción de vapores

La elucidación de las propiedades estructurales de las nanofibras de carbono se realiza mediante la adsorción de vapores. La caracterización de estos materiales implica el uso de dos fluidos a temperaturas inferiores a la crítica, nitrógeno a 77 K y dióxido de carbono a 273 K.

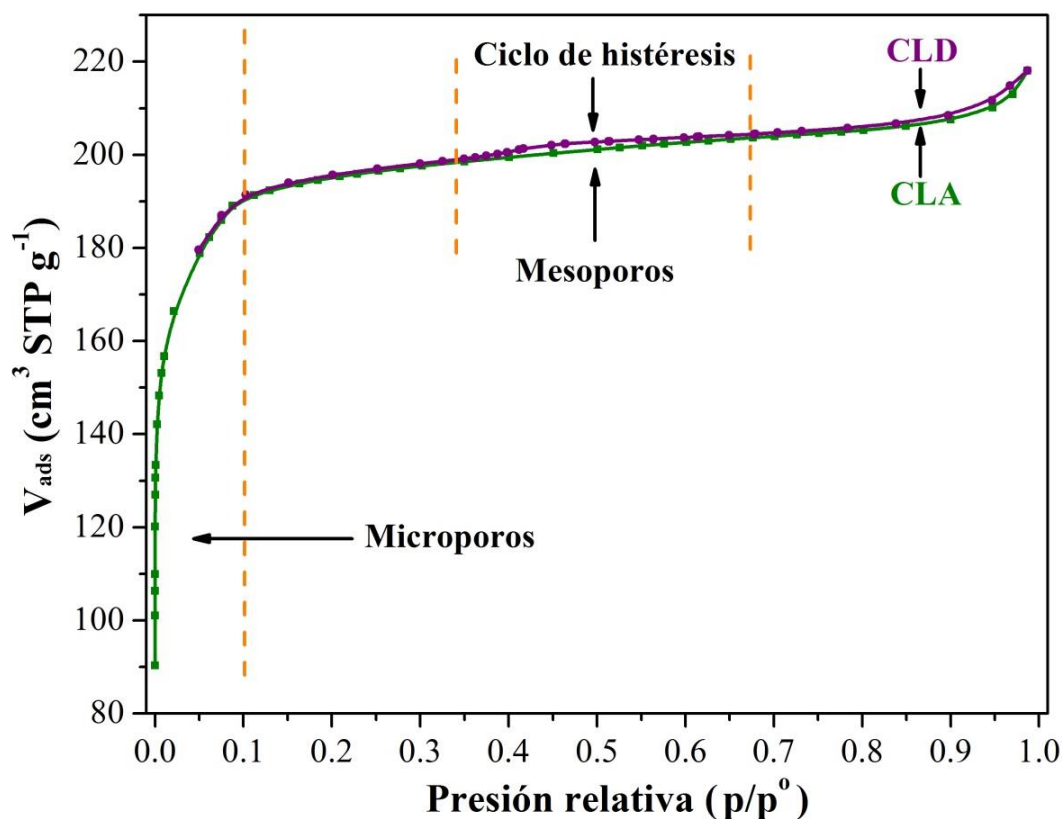
En general, la **adsorción** se define como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en las proximidades de una interfase. En el caso de un sistema gas/sólido, la adsorción tiene lugar en las proximidades de la superficie sólida y fuera de la estructura sólida. En el tema de la adsorción de vapores, el sólido se denomina adsorbente y el gas, el cual es potencialmente capaz de ser adsorbido, es llamado adsortivo; mientras que el material realmente adsorbido por el sólido, es llamado adsorbato, estos tres términos son ilustrados en la Figura 1.10.



**Figura 1.10** Esquema representativa de adsorbente, adsorbato y adsortivo en un proceso de adsorción.

La adsorción puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción). En la adsorción física o **fisisorción**, la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, *i.e.* las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Es un proceso exotérmico, por lo tanto, la fisisorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión. Una vez que se completa la monocapa a bajas presiones, la fisisorción se produce en multicapas, es decir, a medida que aumente la presión, sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La  $\Delta H_{ads}$  para la primera está determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato: la  $\Delta H_{ads}$  para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por tanto es similar a la entalpía de condensación. En la mayoría de los casos, el equilibrio se alcanza rápidamente [86]. En la adsorción química o **quimisorción**, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta, *i.e.* las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico entre adsorbato y el adsorbente; por lo tanto, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Las entalpías de quimisorción son mayores que las de fisisorción.

Durante el proceso de adsorción, es importante distinguir dos términos: “**curva de adsorción**-curva límite ascendente-**CLA**” y “**curva de desorción**-curva límite descendente-**CLD**”. La primera muestra el incremento en la cantidad adsorbida con respecto al aumento en la presión relativa, mientras que la segunda, es el proceso inverso, es decir, denota la disminución progresiva de la cantidad adsorbida. La representación gráfica de ambas curvas, es conocida como **isoterma de adsorción**, la cual muestra la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante. Cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden, se forma un bucle conocido como **histéresis**. Para una mejor comprensión de estos términos, en la Figura 1.11 se muestra una isoterma de adsorción para nanofibras de carbono sintetizadas en este trabajo y en el Anexo B la clasificación realizada por la IUPAC de los diferentes tipos de isothermas y ciclos de histéresis. En la isoterma de la Figura 1.11, la capacidad de adsorción a bajas presiones se debe a la presencia de microporos.



**Figura 1.11** Isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K de NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C en este trabajo.

En el contexto de fisisorción, los poros donde se lleva a cabo la adsorción pueden clasificarse con base en su diámetro [87]: microporos ( $d < 2.0 \text{ nm}$ ), mesoporos ( $2.0 \text{ nm} < d < 50.0 \text{ nm}$ ) y macroporos ( $d > 50.0 \text{ nm}$ ); dentro de los microporos existe una subdivisión que los clasifica en ultramicroporos ( $d < 0.7 \text{ nm}$ ) y supermicroporos ( $0.7 \text{ nm} < d < 2.0 \text{ nm}$ ).

### 1.7.1 Determinación de la microporosidad en NFC

La isoterma de adsorción de la Figura 1.11 representa una mezcla entre dos tipos de isothermas definidos por la IUPAC (Figura B.1) y se conoce como **isoterma compuesta**. En la región de bajas presiones relativas, presenta una curva que sube abruptamente en la cantidad adsorbida de  $N_2$ , ( $P/P^o < 0.1$ ), lo que es característico de las isothermas Tipo I para materiales microporosos. En la región de  $0.35 < P/P^o < 0.70$ , predomina un ciclo de histéresis, el cual caracteriza las isothermas Tipo IV para materiales mesoporosos; el ciclo de histéresis es muy pequeño, lo que permite elucidar que la microporosidad es dominante en estos materiales y por lo tanto seleccionar el método correcto para la estimación del área superficial específica requiere considerar ciertos criterios.

Una metodología para interpretar isothermas de materiales microporosos es la ecuación de Langmuir. La isoterma de Langmuir presenta un comportamiento similar a las isothermas Tipo I de materiales microporosos. Sin embargo, no es posible aplicar la ecuación de Langmuir a estas isothermas por las siguientes razones [88]:

- 1) La ecuación de Langmuir se estableció para el caso específico de quimisorción en una sola capa, en contacto libre con la fase gaseosa; lo cual es diferente en la adsorción de microporos, donde la adsorción no se limita a los sitios de adsorción (llenado simple) y donde la mayor parte de la fase adsorbida no está en contacto con la fase gaseosa.
- 2) A menudo, las isothermas obtenidas para materiales microporosos son compuestas, es decir, mezclas de isothermas Tipos I y Tipo II (resultado de microporos y superficie externa, respectivamente) o Tipos I y Tipo IV

(resultado de microporos y mesoporos, respectivamente), como es el caso de la isothermas para nanofibras de carbono. La ecuación de Langmuir no se aplica a las isothermas compuestas, estrictamente porque la teoría de Langmuir fue establecida para un solo fenómeno, quimisorción en una sola capa.

- 3) Si el material es puramente microporoso, su isoterma corresponde exclusivamente al Tipo I, en este caso, la meseta horizontal proporciona exactamente la capacidad de microporos y no es necesario ningún otro supuesto.

Un segundo método de interpretación para materiales microporosos implica el uso del método BET, considerado un medio matemático para analizar la isoterma de adsorción a fin de derivar la "capacidad de la monocapa" y luego obtener el área superficial específica. Sin embargo, este análisis también considera una serie de suposiciones, entre las principales [87,88]:

- 1) La adsorción tiene lugar en una superficie uniforme y sobre cada sitio pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalente, excepto para la primera, es decir, en todas las capas excepto en la primera, las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.
- 2) Cada molécula adsorbida en una capa, es en sí misma un sitio potencial de adsorción para la siguiente capa.
- 3) No hay limitación estérica para el grosor de la multicapa.
- 4) La formación de la multicapa ocurre simultáneamente con la formación de la monocapa, es decir, la segunda y demás capas, comienzan a formarse en algunas regiones antes de la finalización de la primera.
- 5) Cuando  $P=P^0$ , el vapor (adsorbato) se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, entonces, el número de capas se hace infinito ( $P^0$ : presión de saturación del vapor).

Si la aplicación de la ecuación BET se limitara a un adsorbente con una superficie energéticamente uniforme y sin poros, no existiría problema alguno, pero en la

realidad, la mayoría de los adsorbentes de interés, son heterogéneos o porosos, o ambos. Actualmente, con los modernos equipos de adsorción y una correcta desgasificación de los materiales, ya no existe problema en la reproducibilidad de las isotermas de adsorción; sin embargo, el problema vigente es el análisis adecuado de esta isoterma para obtener resultados confiables. En el caso de la ecuación BET, esta es aplicable a una parte recta de la gráfica, no obstante, existen varias porciones de esa gráfica que pueden parecer lineales, de modo que, en ausencia de otros criterios, su elección es subjetiva. Para evitar ello, Brunauer propuso un intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.35 para realizar el cálculo del área superficial específica, el cual es adecuado para las isotermas Tipo II y Tipo IV [87-89]. Sin embargo, en el caso de materiales altamente microporosos, tal intervalo de presión relativa, excede en gran medida el intervalo real de linealidad de la gráfica BET, como se demostrará en la siguiente sección.

### 1.7.2 Análisis BET en materiales microporosos: NFC

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio, en la cual la velocidad a la que las moléculas llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles, es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se logra un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{n_a \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \left[ \frac{(C_{BET} - 1)}{n_m C_{BET}} \right] \frac{P}{P^0} + \frac{1}{n_m C_{BET}} \quad (1.9)$$

$$y = m x + b$$

Donde,  $P/P^0$  es la presión relativa de equilibrio,  $n_a$  es el número de moles de gas adsorbido en 1 gramo de adsorbente (mol/g),  $n_m$  es la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g) y  $C_{BET}$  es la constante BET.

A continuación, se presenta el procedimiento adecuado para calcular el área superficial específica a partir de las isotermas de adsorción de NFC sintetizadas en este trabajo, utilizando el método BET.

Considerando los datos de la isoterma de adsorción presentada en la Figura 1.11 y la ecuación 1.9, se obtiene la gráfica de la Figura 1.12, en la cual surge la disyuntiva sobre el criterio de “linealidad”; debido a que varias porciones de la gráfica cumplen este requisito, se remarcan tres intervalos: 0.0002 – 0.13, 0.05 – 0.21 y 0.22 – 0.31, siendo el de en medio, el comúnmente utilizado y recomendado por Brunauer-Emmett-Teller [90]. Para solucionar este conflicto, se utilizan otros criterios más objetivos para seleccionar una única porción lineal de la gráfica BET, algunos de los cuales se presentan a continuación:

- 1) La parte recta seleccionada debe tener una intersección positiva en la ordenada, es decir, no se considerará ningún valor negativo para la constante BET " $C_{BET}$ ", ya que esto no tendría un sentido físico.
- 2) El término  $n_a(1 - P/P^o)$  debe aumentar continuamente con  $P/P^o$ , de lo contrario, el intervalo de presión debe ser acortado. En la Figura 1.13, derivado de los mismos datos que la Figura 1.12, se puede observar que este criterio elimina todo el intervalo de presión relativa por arriba de 0.08. Este razonamiento se considera un criterio de autoconsistencia para la modificación de la ecuación BET, propuesto por Keii et al. [91] y utilizado por Parra et al. en el caso de los carbones microporosos [92].



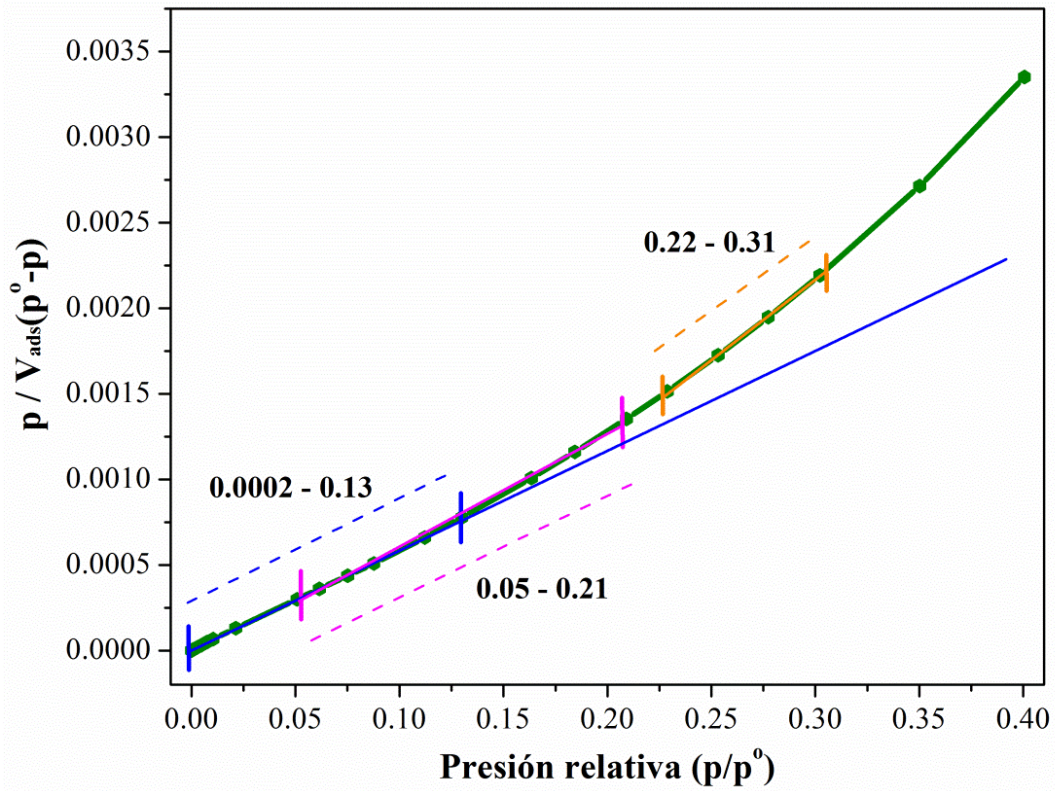


Figura 1.12 Gráfica BET para N<sub>2</sub> a 77 K sobre NFC a 77 K (Datos de Figura 1.11)

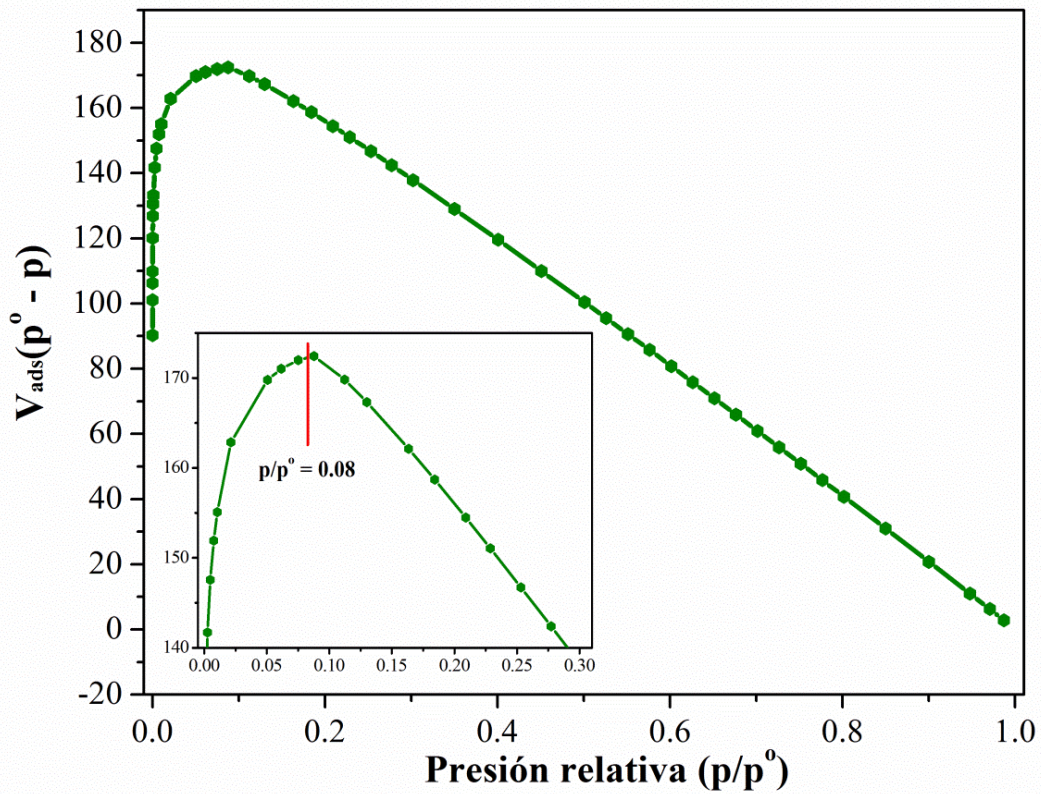
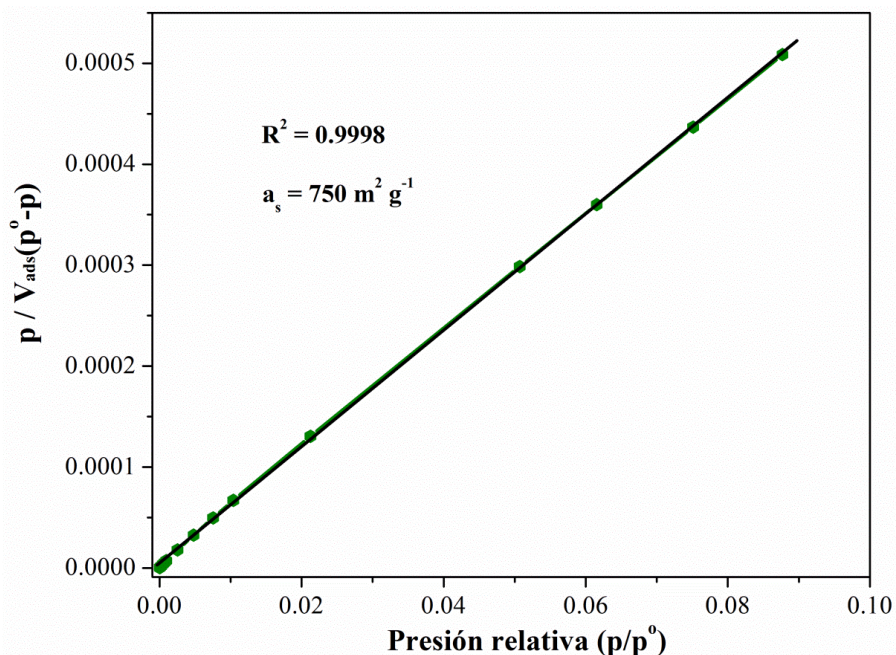


Figura 1.13 Gráfica  $V_{ads}(p^0 - p)$  versus  $p/p^0$  (Datos de Figura 1.11)

A pesar de que los criterios anteriores parecen razonables y consistentes entre sí, no significa que estos permitan calcular el área superficial exacta de la muestra, que además, nunca es realmente accesible mediante el método BET en el caso de materiales microporosos, como lo ha demostrado Rouquerol *et al.* [88] por calorimetría de adsorción (adsorption calorimetry); sin embargo, esto hace más fácil y segura la comparación entre los resultados BET obtenidos por diferentes investigadores [88].

Considerando los criterios antes mencionados, todos los cálculos realizados para el área BET en este trabajo, se acotan en el intervalo de presión relativa de 0.002 a 0.08. El resultado de ello se muestra en la Figura 1.14, en la cual se presenta la gráfica característica para la determinación del área BET, utilizando la ecuación 1.9. Para dicho gráfico, el intervalo seleccionado en presión relativa fue de 0.002 a 0.08, obteniendo para estos datos un coeficiente de correlación de 0.9998 y un área superficial específica de 750 m<sup>2</sup>/g. Este intervalo seleccionado permite corroborar que el llenado por fisisorción de microporos siempre ocurre a bajas presiones relativas y el intervalo de baja presión depende de la forma y dimensiones de los microporos, del tamaño de las moléculas de adsorción y de sus interacciones con el adsorbente. La adsorción en ultramicroporos tiene lugar a presiones relativas muy bajas y este proceso se ha denominado "llenado de microporos primario", mientras que los supermicroporos se llenan mediante un proceso secundario en un intervalo de presión relativa,  $P/P^o \approx 0.01 - 0.15$ , para la adsorción de argón a 87 K y nitrógeno 77 K [87].



**Figura 1.14** Gráfica de la ecuación BET para la determinación del área BET, construida a partir de los datos de la Figura 1.11.

En las últimas décadas, la adsorción de nitrógeno a 77 K se ha aceptado como el método estándar para el análisis de tamaño promedio de microporos y mesoporos; sin embargo, estudios recientes han demostrado que el nitrógeno no es un adsorbente totalmente satisfactorio para evaluar la distribución del tamaño de microporos [87]. Una de las razones es la naturaleza cuadrupolar de la molécula de nitrógeno, responsable de la interacción con grupos funcionales de la superficie e iones expuestos. Esto no sólo afecta la orientación de la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie del adsorbente, sino que también afecta fuertemente la presión de llenado de los microporos. Una alternativa para abordar este problema es el uso de  $\text{CO}_2$  (diámetro cinético de 0.33 nm) como adsorbente a 0 °C, cuya difusión es rápida y permite acceder a poros de hasta 0.4 nm, convirtiéndose en un método aceptado para el estudio de materiales de carbono con microporos muy estrechos [93–95]. Derivado de lo anterior, en este trabajo también se obtendrán isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 0 °C para realizar el análisis de distribución de tamaño promedio de poros en las NFC.

## 1.8 Reacciones de Reducción de Oxígeno en celdas de combustible

Una celda de combustible, también llamada pila de combustible, consta de dos electrodos porosos, separados por un electrolito. En una celda típica, el combustible gaseoso (idealmente hidrógeno) es alimentado en forma continua en el compartimiento del ánodo, y un oxidante (idealmente oxígeno) es alimentado en el cátodo. Las reacciones electroquímicas son producidas en los electrodos y simultáneamente se obtiene una corriente eléctrica. En teoría, cualquier sustancia capaz de sufrir oxidación química puede ser usada como combustible y, de manera similar, cualquier fluido que pueda ser reducido, puede ser empleado como oxidante. El hidrógeno gaseoso ha sido seleccionado como combustible, debido principalmente a su alta reactividad, alta densidad de energía almacenada y su posible obtención por medio de diversas fuentes renovables. Por otra parte, el oxidante más común es el oxígeno, el cual puede ser obtenido directamente del aire. La elección de hidrógeno y oxígeno también obedece a cuestiones ambientales, ya que el único subproducto de reacción es agua [96]. Es importante establecer las diferencias fundamentales entre las pilas convencionales y las pilas de combustible. Las baterías convencionales son dispositivos de almacenamiento de energía: el combustible está en su interior y producen energía hasta que éste se consume. Sin embargo, en la pila de combustible, los reactivos se suministran como un flujo continuo desde el exterior, lo que permite generar energía de forma ininterrumpida (viz Figura 1.15).

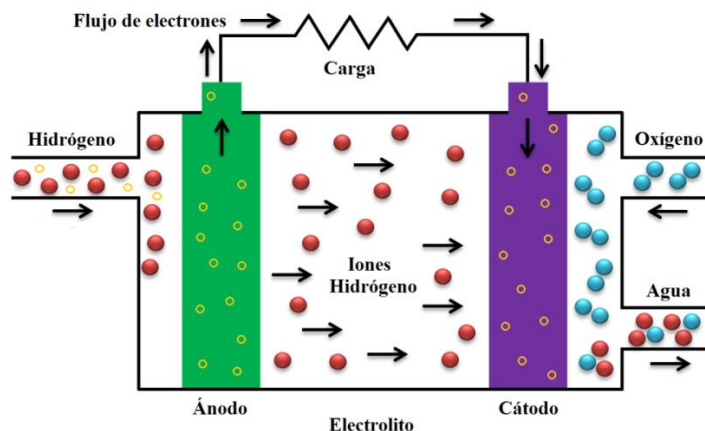


Figura 1.15 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible.



Existen diversos tipos de celdas de combustible, dependiendo del tipo de combustible, oxidante, electrolito, temperatura de operación, eficiencia, catalizador, entre otras características. Por ejemplo, las celdas de electrolito polimérico (PEMFC- polymer electrolyte membrane fuel cells) utilizan una membrana conductora de protones como el electrolito, además operan a bajas temperaturas, dando como resultado múltiples ventajas; sin embargo, las fases activas contienen metales nobles, ello para activar las reacciones de electrodo (las cuales son reacciones lentas), lo que resulta en sistemas muy costosos [97,98]. Por otro lado, las celdas alcalinas (AFC – alkaline fuel cells) utilizan KOH como electrolito, sin la necesidad de metales nobles como electrocatalizadores; sin embargo, el electrolito de KOH es propenso a la degradación, causada por la formación de carbonato/bicarbonato ( $\text{CO}_3^-/\text{HCO}_3^-$ ), el cual afecta la superficie de los electrocatalizadores, bloqueando los poros, alterando y destruyendo las capas activas [99]. Reemplazar el electrolito acuoso con membranas de intercambio aniónicas alcalinas, presenta una combinación interesante de condiciones alcalinas (fácil electrocinética) y las ventajas de poseer una membrana delgada y sólida (construcción simple de estado sólido), lo que hace que las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC – Anion Exchange Membrane Fuel Cells), se convierte en uno de los sistemas más interesantes para celdas de combustible [100].

Los electrodos AEMFC comparten una característica común con otros electrodos de celdas de combustible; se componen principalmente de una fase activa y un soporte. El soporte proporciona la capacidad de conducir la corriente eléctrica a través del composite y así asegurar que el flujo de electrones llegue de manera eficiente al catalizador, es decir, una ruta para el transporte de electrones y especies reactivas al sitio catalítico; por lo tanto, el soporte debe poseer: alta área superficial, morfología nanométrica y buena conductividad eléctrica [97,98]. Las nanofibras de carbono cumplen la mayoría de estas características. Por ejemplo, nanopartículas de Ni y Pt soportadas en NFC [101–104] han proporcionado mayor actividad, selectividad y alta durabilidad en las reacciones de hidrogenación, principalmente debido a su alta resistencia mecánica y actividad química. Se han realizado muchos intentos para

reemplazar las fases activas y/o soportes, buscando incrementar las propiedades electroquímicas y disminuir el costo del electrodo. A diferencia de los electrodos PEMFC, los AEMFC no usan electrocatalizadores de Pt, pero todavía requieren la ayuda de nanopartículas para funcionar adecuadamente [105–107].

Es importante identificar que hay dos tipos de reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de los electrodos de las AEMFC: i) la oxidación de hidrógeno en el ánodo y ii) la reducción de oxígeno en el cátodo. La reacción de oxidación de hidrógeno tiene un sobrepotencial de oxidación bajo y una cinética alta, mientras que, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) presenta una reacción electroquímica muy lenta y conduce a un sobrepotencial más alto en la condición de operación de una celda de combustible.

La RRO es una de las reacciones electrocatalíticas más estudiadas debido a su participación en la conversión de energía electroquímica, para la generación de energía en celdas a combustibles. La irreversibilidad de la RRO en el electrodo conduce a pérdidas de tensión en la celda e impone restricciones en las densidades de corriente. Esto hace que cualquier celda de combustible utilice el oxígeno de manera ineficiente. Las celdas de combustible de oxígeno/hidrógeno propuestas en la literatura presentan un voltaje a circuito abierto del orden de 0.8 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno), diferente del valor termodinámico teórico de 1.23 V vs ENH. Se ha observado que la cinética y mecanismo de la RRO depende de varios factores: electrocatalizador, tipo de electrolito, tamaño de la partícula, entre otros [108].

En soluciones ácidas la reacción general es [109]:



En soluciones alcalinas la reacción general es:



Además de la reducción completa, existe un mecanismo de reacción alternativo en el que se forma peróxido de hidrógeno. En soluciones ácidas, ocurren las siguientes reacciones:



En soluciones alcalinas ocurren reacciones equivalentes:



Energéticamente, el camino más deseable para que se lleve a cabo la RRO es la ruta directa de 4 electrones para formar agua, ya que al no haber reacciones paralelas, todo el potencial se emplea en una sola reacción. De las ecuaciones (1.10) a (1.17), los caminos de reducción con la transferencia de 4 y 2 electrones tienen un significado único, dependiendo de las aplicaciones. En los procesos de celdas de combustibles, la vía directa de 4 electrones es altamente preferida. La reducción a través de 2 electrones se usa en la industria para la producción de peróxido de hidrógeno.

Las reacciones más importantes por razones energéticas son las ecuaciones 1.10 y 1.11; por lo tanto, los esfuerzos de la mayoría de los investigadores está dirigido a sintetizar electrocatalizadores para lograr que la RRO aumente su velocidad con el menor sobrepotencial posible. Sin embargo, debido a la naturaleza altamente irreversible de reacción directa, los potenciales teóricos reversibles de 1.229 V (medio ácido) y 0.401 V (medio alcalino) rara vez son alcanzados en la práctica. Una de las razones radica en la competencia de las reacciones 1.10 y 1.11 con las diferentes reacciones de oxidación del metal en los materiales y/o de oxidación de impurezas en las soluciones electrolíticas, lo que resulta en un potencial mixto menor hasta en 400 mV que el potencial reversible [108]. Los potenciales más altos alcanzados para la RRO, son para los electrodos que utilizan Pt, en los cuales se mantienen estrictas



condiciones de limpieza en electrodos y electrolitos, y con técnicas específicas de polarización para evitar la formación de óxidos de metal, alcanzando potenciales cercanos a 1.0 V en medio ácido [110].

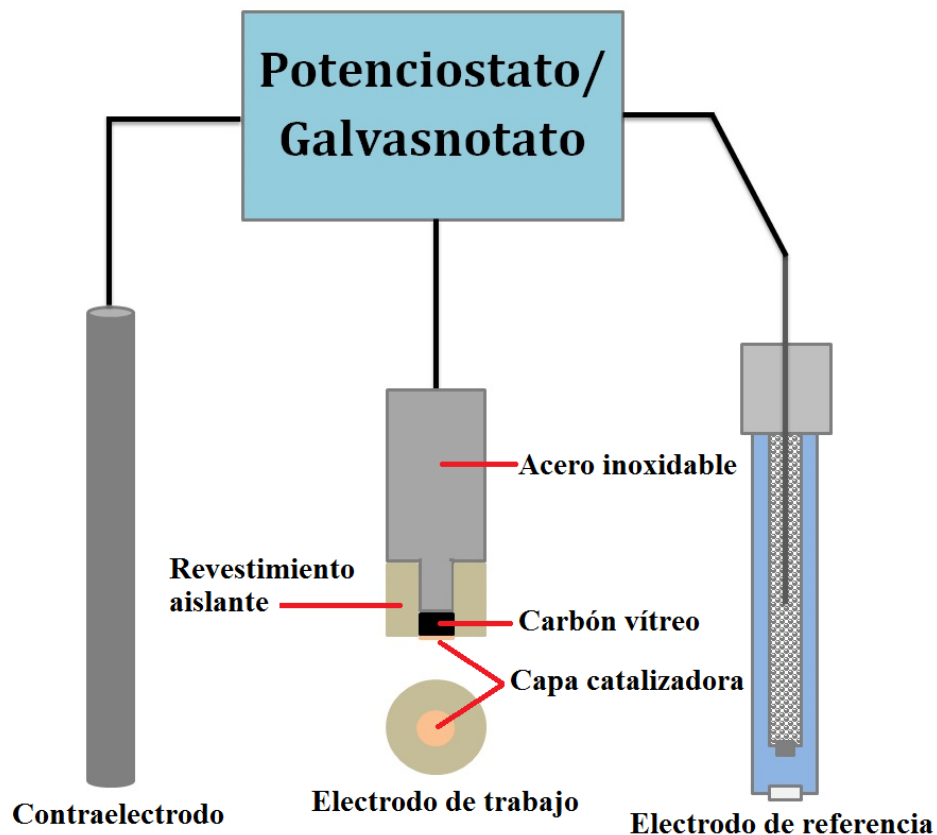
La comunidad científica se ha enfocado al mejoramiento de las propiedades y desempeño de los materiales empleados en las RRO. Los materiales a base de carbono son uno de los materiales promisorios para tal aplicación. Por ejemplo, las NFC presentan la mayoría de las características que debe poseer un electrocatalizador, pero carecen de la presencia de sitios activos para que se produzcan las reacciones electroquímicas. Una propuesta sobre la que se ha estado trabajando en los últimos para materiales a base de carbono, consiste en la modificación de la estructura electrónica de materiales gráfiticos mediante la introducción de dopantes como nitrógeno o boro.

La sustitución de los átomos de carbono por dopantes modifica sustancialmente las propiedades de superficie de las NFC, aumentando la actividad catalítica de las reacciones de las celdas de combustible en comparación con las estructuras no dopadas [4-7]. La inclusión de dopantes en estructuras gráficas como CNT [8] y grafeno [9], implica métodos de síntesis muy complicados, mientras que la síntesis de NFC a partir de la polimerización de NFPAN es un método altamente escalable [1,3,10-12]. Nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno han sido reportadas [13-16]; sin embargo, la utilización de un método de dos etapas, ii) primero la formación de nanofibras de carbono a partir de diferentes métodos como: ablación laser, deposición química de vapor, plasma con radiofrecuencia, y ii) segundo, el dopaje de las NFC, además del uso de atmósferas específicas, complica el método de producción, mientras que los métodos simplificados, de baja energía y escalables son preferidos, tal es el caso del proceso de electrohilado.

Las técnicas electroquímicas que se utilizan con más frecuencia para los estudios de la RRO son la voltamperometría cíclica (CV – Cyclic Voltammetry) y el electrodo de disco rotatorio (RDE – Rotating Disk Electrode). Con la voltamperometría cíclica se realiza

un barrido en el potencial desde un valor inicial hasta un valor predeterminado donde se invierte el sentido del barrido. Proporcionando información cualitativa sobre los catalizadores y las reacciones electroquímicas. El potencial de inicio (onset) de la RRO y la corriente máxima señalan la actividad catalítica de un catalizador [111]. El voltamograma cíclico es la curva corriente – potencial obtenida mediante la técnica por voltamperometría cíclica.

El RDE es una técnica electroquímica que permite estudiar el mecanismo y la cinética de las reacciones electroquímicas, basándose en un diseño experimental que provee al sistema un régimen de transporte de masa, donde el flujo de las especies desde y hacia la superficie del electrodo es conocido y controlado de una forma precisa. La velocidad de transporte de masa es uniforme y a medida que el electrodo rota, se establece un flujo convectivo en la solución. La rotación del electrodo produce un efecto de transporte de masa en dirección perpendicular al disco (*viz* Figura 1.16). Un proceso electroquímico controlado por un régimen de difusión estacionaria se describe por medio de la ecuación de Koutecky-Levich [111–113]. Esta ecuación representa una relación lineal entre la densidad de corriente total (aporte por transferencia de carga más el aporte por transferencia de masa) y la velocidad angular de rotación del electrodo. La transferencia de carga y el transporte de masa son procesos sucesivos y el más lento de ellos determina la velocidad global de reacción. Las ecuaciones electroquímicas de transferencia de carga usadas para la RRO son las ecuaciones de Butler-Volmer y la ecuación de Tafel. Estas ecuaciones muestran una relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial, permitiendo determinar los parámetros cinéticos tales como: la densidad de corriente de intercambio (medida del flujo de electrones entre el electrodo y las especies reactantes) y las pendientes de Tafel (velocidad del proceso) [112,113].



**Figura 1.16** Diagrama esquemático de la configuración típica de una celda con tres electrodos: contraelectrodo, electrodo de referencia y el electrodo de trabajo (electrodo de disco rotatorio)<sup>3</sup>.

Derivado de lo anterior, en el presente trabajo, se sintetizan NFC dopadas con nitrógeno, mediante un método simplificado, donde el nitrógeno está presente en la estructura química del polímero precursor (PAN) y mediante el tratamiento térmico se controla el contenido del mismo.

<sup>3</sup> Los electrocatalizadores se depositan sobre carbón vítreo.

## **CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE NFPA VÍA ELECTROHILADO: SELECCIÓN DE VARIABLES DE TRABAJO**

La humanidad necesita hombres prácticos, que sacan el mayor provecho de su trabajo, y, sin olvidar el interés general, salvaguardar sus propios intereses. Pero la humanidad también necesita soñadores, para quienes el desarrollo de una tarea sea tan cautivante que les resulte imposible dedicar su atención a su propio beneficio.

*Marie Curie*

La selección de los valores más adecuados de las variables de trabajo durante el proceso de electrohilado es realizada con base en un diseño de experimentos, definiendo las principales variables que influyen sobre una respuesta de interés y cuantificando tal influencia mediante números adimensionales y superficies de respuesta.

## 2.1 Método de síntesis

En la literatura, diferentes autores reportan que para obtener una solución visiblemente homogénea, la preparación de la mezcla PAN/DMF<sup>4</sup> requiere un tiempo entre 6 y 48 h de agitación, con y sin calentamiento [2,21,25,28,29,32,33,35,36,114]. A continuación, se muestra la Figura 2.1 con la representación del proceso de preparación de la solución polimérica utilizada en este trabajo. En un frasco ámbar se adicionan 2 g de PAN y 19 mL de DMF. La mezcla es colocada en una parrilla eléctrica, con un calentamiento de 70 °C y agitación vigorosa, por un lapso de 20 h, hasta obtener una solución homogénea.



**Figura 2.1** Preparación de una solución al 10 % en masa de PAN<sup>5</sup>.

Una vez establecida la metodología de preparación de las soluciones de PAN:

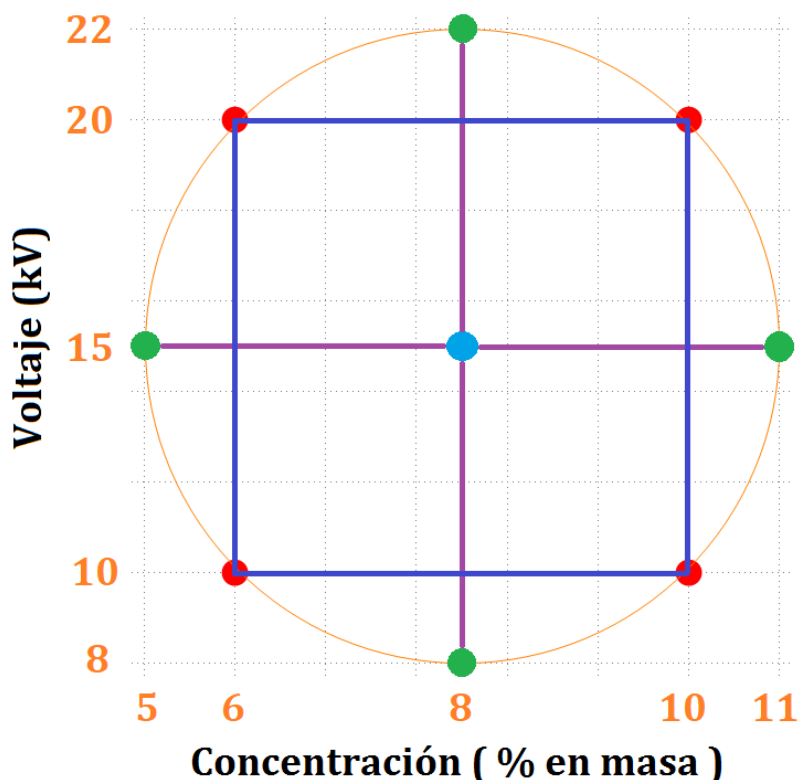
- i) Se prepararon cinco soluciones con las composiciones determinadas a partir del diseño de experimentos (*viz* Figura 2.2) y se evalúan las propiedades como viscosidad, densidad y tensión superficial; estos resultados permiten construir las gráficas para números adimensionales.

---

<sup>4</sup> El polímero precursor, poliacrilonitrilo (PAN) se adquirió de Sigma-Aldrich, con una masa molecular promedio de 150,000 uma,  $T_g = 85$  °C, temperatura de transición de 317 °C y se utilizó sin purificación adicional. El solvente N,N-dimetilformamida (DMF) grado anhidro, con una pureza del 99.8 % y densidad = 0.944 g/mL, también fue adquirido de Sigma-Aldrich.

<sup>5</sup> Todos los valores de concentración que se van a manejar a lo largo de este trabajo corresponden a % en masa del polímero precursor, PAN.

- ii) Posteriormente, las cinco soluciones son electrohiladas con base a los 11 experimentos delimitados para establecer la superficie de respuesta y curvas de nivel (viz Figura 2.2).



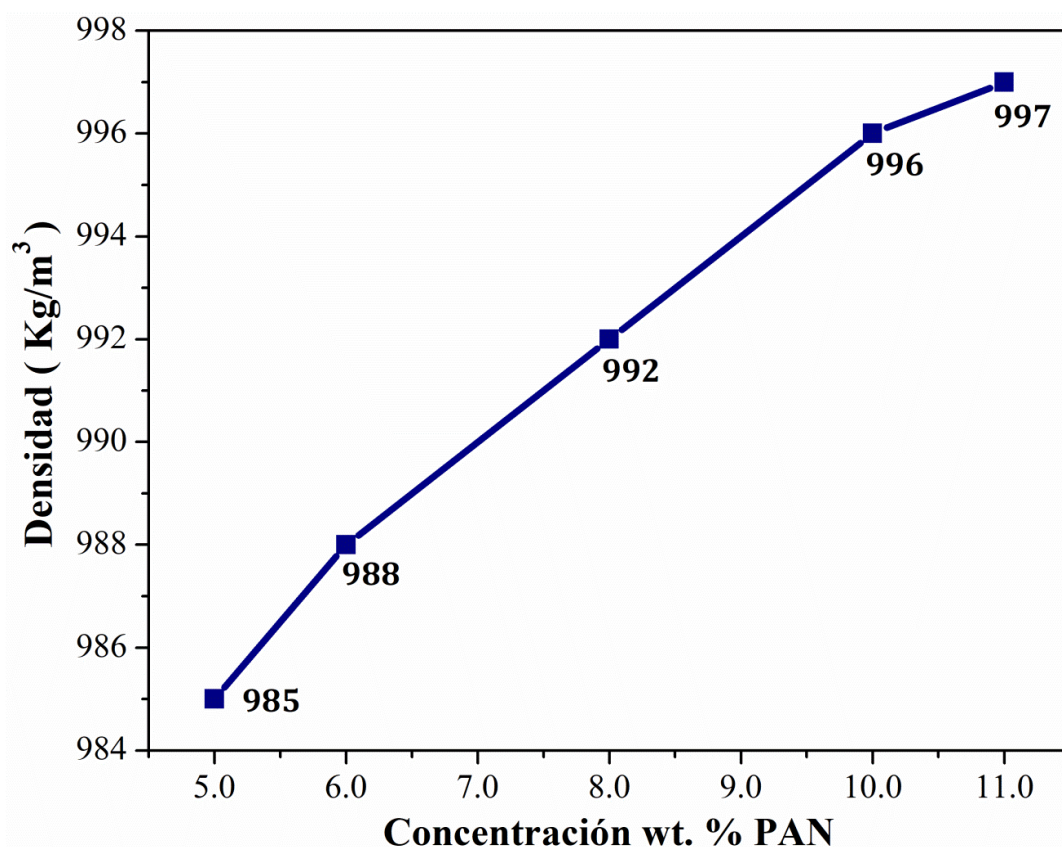
**Figura 2.2** Diseño central compuesto para un sistema de dos variables: campo eléctrico y concentración de la solución polimérica.

## 2.2 Números adimensionales

Para estimar el valor de los números adimensionales presentados en la sección 1.5, es necesario contar con algunos datos experimentales<sup>6</sup> propios de la solución polimérica o de las condiciones de síntesis de las nanofibras de PAN. En las Figura 2.3 a 2.5 se muestran los resultados experimentales de cinco soluciones, específicamente las seleccionadas en el diseño de experimentos (5, 6, 8, 10 y 11 % PAN). La densidad, tensión superficial y viscosidad cinemática fueron determinadas previamente a la

<sup>6</sup> Los valores presentados son el promedio de 3 mediciones realizadas para cada experimento.

síntesis de las nanofibras de PAN<sup>7</sup>. Obsérvese que al incrementar la concentración de PAN de 5 a 11 %, la densidad y la tensión superficial presentan un ligero aumento. Para la densidad de 985 a 997 Kg/m<sup>3</sup> y para la tensión superficial de 36.15 a 36.8 mN/m. Por el contrario, la viscosidad cinemática varía exponencialmente con respecto a la concentración, esto corrobora lo expuesto en el apartado 1.2, donde se menciona que la viscosidad está estrechamente ligada a la concentración; al observar este comportamiento se puede deducir que concentraciones mayores al 11 % van a incrementar su viscosidad hasta un valor que haría que la solución se torne imposible de electrohilar.



**Figura 2.3** Densidad vs concentración de soluciones de PAN en DMF.

<sup>7</sup> Para la medición de la densidad se utilizó un picnómetro de 10 mL, para la viscosidad un viscosímetro Cannon-Fenske con un capilar número 400 y para la medición de la tensión superficial un tensiómetro que usa el método del anillo de Du Noüy.



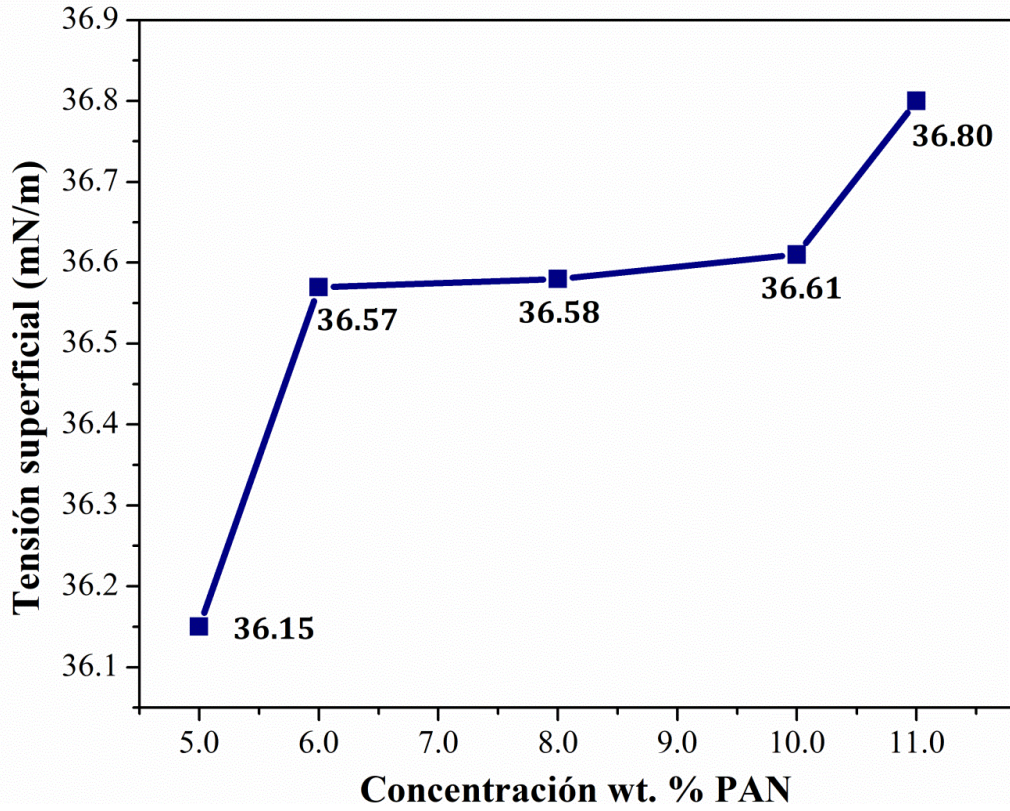


Figura 2.4 Tensión superficial vs concentración de soluciones de PAN en DMF.

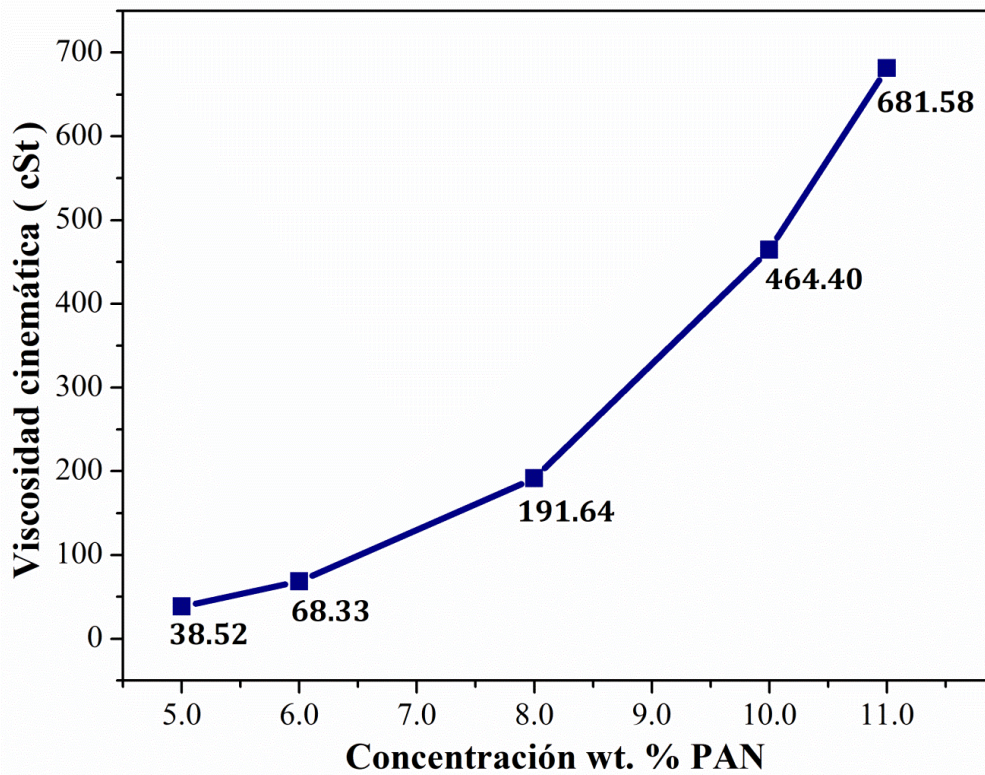


Figura 2.5 Viscosidad cinemática vs concentración de soluciones de PAN en DMF.

Adicionalmente, se preparó una solución de PAN (10 % en masa) y cada 24 horas por un lapso de 5 días se realizaron las mediciones de estas tres propiedades, ello con la finalidad de observar si ocurría un cambio de estas propiedades en la solución polimérica. Debido a que la síntesis de NFPAN es muy lenta y 20 mL de solución son electrohilados en aproximadamente dos días cuando se utiliza una velocidad de flujo de 0.5 mL/h; es importante corroborar que la solución no sufra ningún cambio en estas tres propiedades. Los resultados obtenidos para cada una de las variables medidas en esta muestra no presentaron cambios significativos, el porcentaje de variación fue menor al 1 %.

El cálculo de números adimensionales, además de las variables medidas directamente de la solución de PAN, considera parámetros propios del equipo de electrohilado. i) El radio de la jeringa que contiene la solución polimérica, se mantuvo constante para todas las mediciones realizadas, 50  $\mu\text{m}$ . ii) La velocidad del flujo volumétrico se varió desde 0.4 mL/h a 1.0 mL/h, esto con la finalidad de observar el comportamiento de los números adimensionales, variando flujo volumétrico y concentración de la solución. iii) El valor aproximado para el irracional  $\pi$  fue de 3.1416.

### 2.2.1 Número de Reynolds

Para determinar el número de Reynolds (Re) [115] se utilizó la ecuación 1.1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.1, donde es claro que para flujos tan pequeños, 0.4 a 1.0 mL/h, el número de Reynolds no muestra una variación significativa; sin embargo, ese pequeño cambio que ocurre permite elucidar algunas conclusiones.

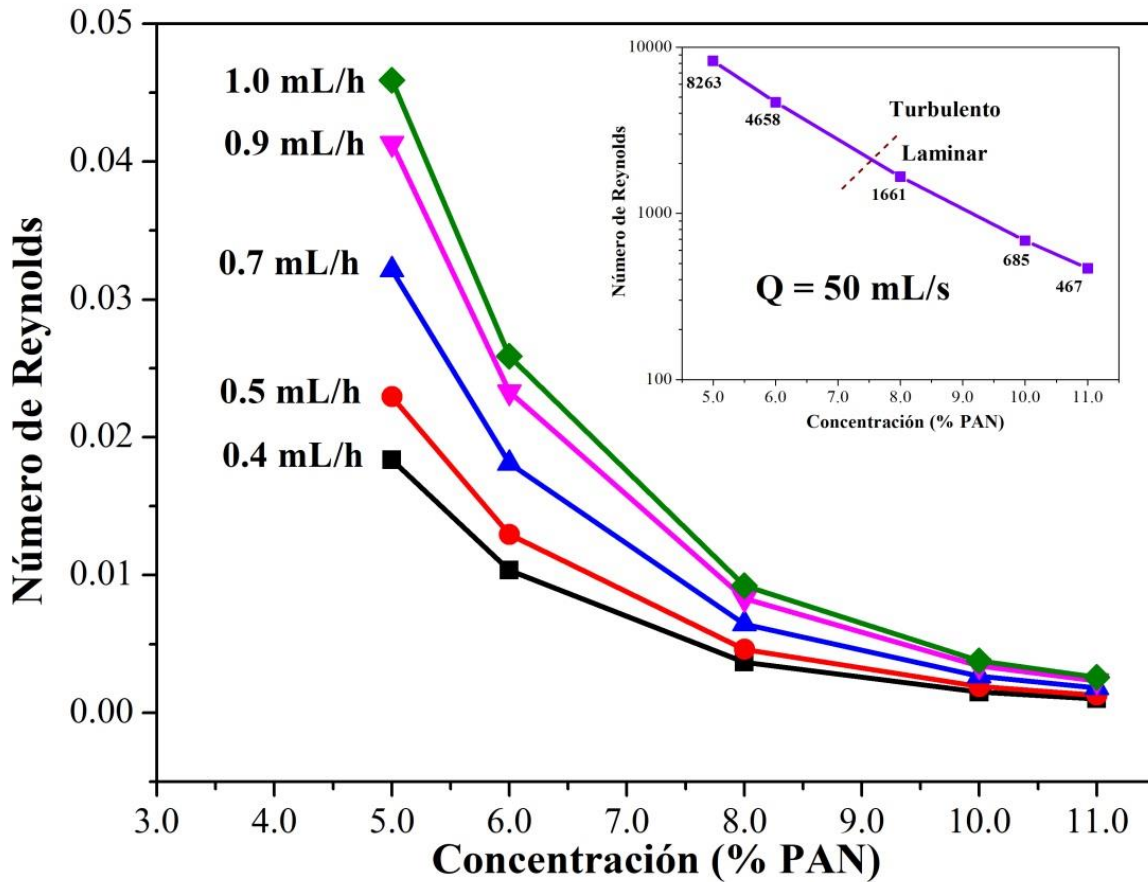
**Tabla 2.1** Número de Reynolds en función de la concentración y de la velocidad de flujo de alimentación.

% PAN	Número de Reynolds					
	Q 0.4 mL/h	Q 0.5 mL/h	Q 0.7 mL/h	Q 0.9 mL/h	Q 1.0 mL/h	Q 50 mL/s
<b>5</b>	0.018	0.023	0.032	0.041	0.046	8263
<b>6</b>	0.010	0.013	0.018	0.023	0.026	4658
<b>8</b>	0.004	0.005	0.007	0.008	0.009	1661
<b>10</b>	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	685
<b>11</b>	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	467

Los resultados mostrados en la Tabla 2.1 son presentados gráficamente en la Figura 2.6, número de Reynolds versus concentración de PAN para 5 diferentes flujos de alimentación en el equipo de electrohilado. Note que al incrementar la concentración de la solución precursora, se genera una disminución del número de Reynolds. Estos valores son muy pequeños para realizar una comparación entre flujo laminar o turbulento, que es el objetivo principal del número de Reynolds<sup>8</sup>; sin embargo, da una idea general de la tendencia en la formación de nanofibras. Mientras menor sea el número de Reynolds, el electrohilado de esta solución se lleva a cabo de manera más homogénea, debido a que el flujo de la punta de la jeringa al colector es más estable.

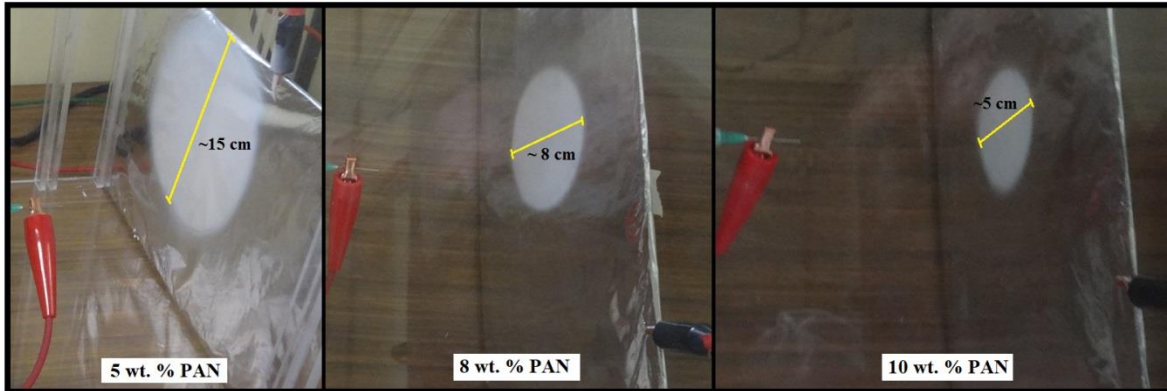
Las velocidades de flujo con las que se trabaja en el equipo de electrohilado nunca sobrepasan los 2 mL/h, ya que esto ocasionaría una deficiente evaporación del solvente. Sólo como demostración se calculó el número de Reynolds a 50 mL/s y los resultados son mostrados en la curva del lado superior derecho de la Figura 2.6. En este caso si es posible apreciar una transición entre flujo laminar y flujo turbulento; concentraciones menores al 7 % muestran un flujo turbulento, caracterizado por un movimiento desordenado y no estacionario, mientras que para concentraciones mayores al 8 %, el flujo es laminar, es decir, se mantiene estacionario, siguiendo una línea paralela hacia el colector metálico.

<sup>8</sup> Flujo laminar ( $Re \leq 2100$ ) y flujo turbulento ( $Re \geq 4000$ ).



**Figura 2.6** Número de Reynolds versus concentración de la solución de PAN a diferentes velocidades de flujo volumétrico.

Para corroborar lo expuesto anteriormente, la Figura 2.7 muestra la colección de NFPAN sobre un colector fijo de aluminio. En esta Figura se presenta el electrohilado de tres soluciones de PAN (5, 8 y 10 %) con una velocidad de flujo constante (0.5 mL/h). Obsérvese como el diámetro de la red de NFPAN generada disminuye conforme se incrementa la concentración de la solución, esto indica que en concentraciones mayores al 8 %, el flujo presenta menos desviaciones en la trayectoria seguida de la punta de la jeringa al colector.



**Figura 2.7** Colección de NFPAN electrohiladas a diferentes concentraciones (5, 8 y 10 % PAN) y flujo constante (0.5 mL/h).

### 2.2.2 Número de Weber

El número de Weber<sup>9</sup> (We) [115] fue determinado usando la ecuación 1.2 y los resultados se presentan en la Tabla 2.2. El número de Weber incrementa su valor cuando las fuerzas inerciales dominan a la fuerza de tensión superficial, hasta generar la desintegración de la gota. La Figura 2.8 presenta el número de Weber versus la concentración de PAN, con velocidades de flujo de 0.4, 0.5, 0.8, 0.9 y 1.0 mL/h. Observe que el valor del número de Weber es prácticamente constante a las variaciones de concentración, pero aumenta con respecto al incremento en la velocidad de flujo, esto significa que si se aumenta más allá de 1.0 mL/h la velocidad de flujo, en lugar de generar nanofibras se obtendrán esferas o nanofibras en forma de perlas [115].

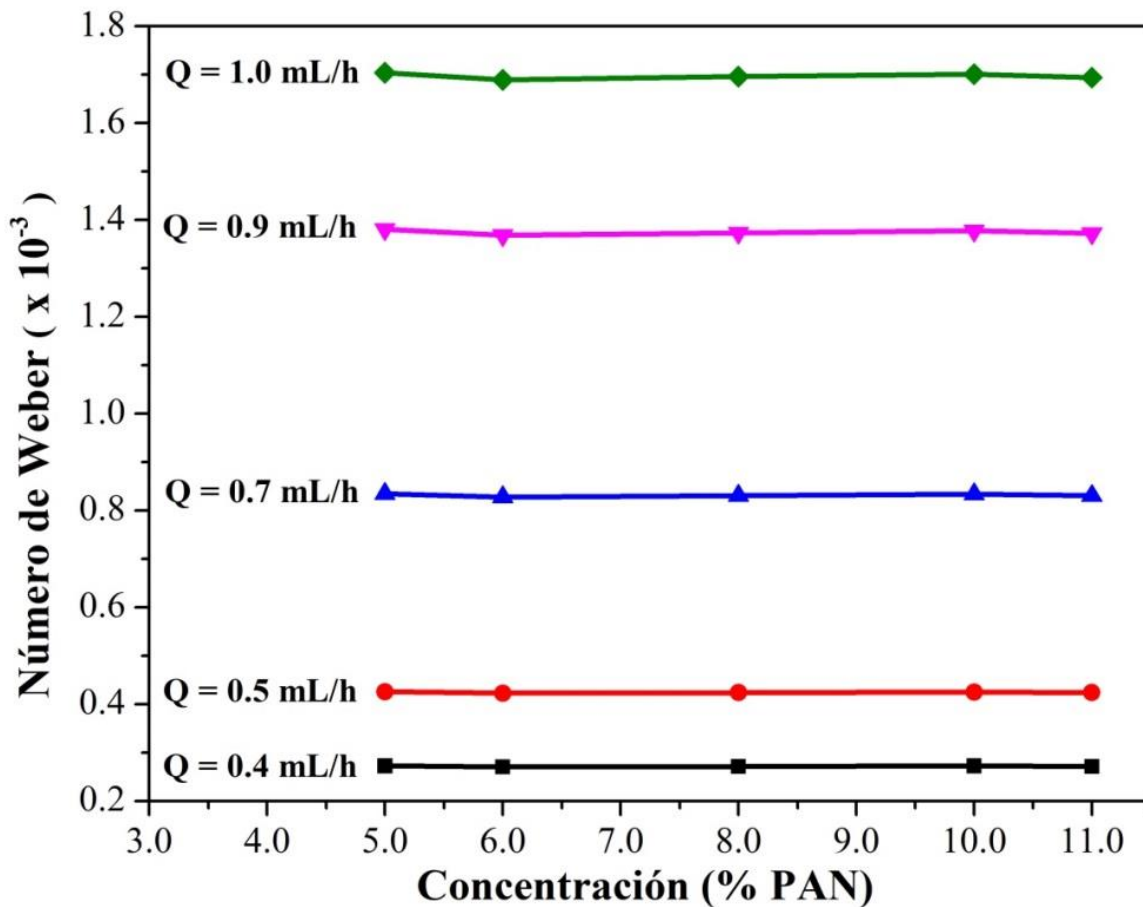
<sup>9</sup> El número de Weber adimensional representa la relación entre las fuerzas hidrodinámicas perturbadoras y la fuerza de tensión superficial estabilizadora. Por lo tanto, el número de Weber indica si la energía cinética o de tensión superficial es dominante y es aplicable en dos casos:

- i) Indica si una gota puede ser expulsada debido a una mayor energía cinética en comparación con la energía de la superficie.
- ii) Describe si una gota tiene la tendencia a desintegrarse en gotas más pequeñas cuando la energía cinética se libera al impacto con una superficie.



**Tabla 2.2** Número de Weber a diferentes concentraciones y diferentes flujos de alimentación.

% PAN	Número de Weber ( $\times 10^{-3}$ )				
	Q	Q	Q	Q	Q
	0.4 mL/h	0.5 mL/h	0.7 mL/h	0.9 mL/h	1.0 mL/h
5	0.273	0.426	0.835	1.380	1.704
6	0.270	0.422	0.828	1.369	1.689
8	0.271	0.424	0.831	1.374	1.696
10	0.272	0.425	0.834	1.378	1.702
11	0.271	0.424	0.830	1.373	1.694



**Figura 2.8** Número de Weber versus concentración de PAN a diferentes velocidades de flujo volumétrico.

### 1.2.3 Número de Ohnesorge

El número de Ohnesorge<sup>10</sup> (Oh) relaciona las fuerzas viscosas y la fuerza de tensión superficial. Fue determinado a partir de la ecuación 1.3. El número de Ohnesorge es apropiado para ver el efecto de la viscosidad del líquido en la formación de gotas pequeñas. Cuanto menor es el número de Ohnesorge, menores son las pérdidas por fricción debido a las fuerzas viscosas. Números de Ohnesorge mayores a 0.002, indican una mayor influencia de la viscosidad [115]. Con base a los resultados presentados en la Figura 2.9, todos los valores son mayores a 0.002, lo que significa que para estas concentraciones de PAN, las fuerzas de viscosidad vencen a las fuerzas de la tensión superficial; mientras más altas sean las concentraciones, mayor es el dominio de la viscosidad. Durante el proceso de electrohilado, es importante la formación de la gota en la punta de la jeringa para que ocurra la eyección del fluido hacia el colector. En la Figura 2.5 se presentó el comportamiento de la viscosidad cinemática con respecto a la concentración, dicho comportamiento mostró una tendencia exponencial, lo que conlleva a concluir que valores del número de Ohnesorge mayores a 16 pueden generar que la solución no sea electrohilable.

### 2.2.4 Número de Froude

El Número de Froude<sup>11</sup> (Fr) es calculado mediante la ecuación 1.4 y los resultados son presentados en la Figura 2.10.

El número de Froude está determinado por tres tipos de flujos [115]:

Número de Froude  $> 1$  → flujo supercrítico.

Número de Froude  $< 1$  → flujo subcrítico.

Número de Froude  $= 1$  → flujo crítico.

---

<sup>10</sup> El número de Ohnesorge representa la relación entre la disipación de la viscosidad interna y la energía de tensión superficial. Además, es independiente de la velocidad y, por lo tanto, solo es adecuado para describir la eyección de las gotas pequeñas junto con el número de Weber.

<sup>11</sup> La influencia de la gravedad sobre el movimiento del fluido se representa por una relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas de gravedad, conocida como el número de Froude.



Para velocidades de flujo  $\leq 0.6$  ml/h, el flujo es subcrítico, para este régimen de flujo las fuerzas inerciales son sobrepasadas en importancia por las gravitacionales. Velocidades  $\geq 0.7$  mL/h, el flujo es supercrítico, en este tipo de flujo, las fuerzas inerciales presentan una influencia mayor que las fuerzas gravitacionales. Cuando  $Fr = 1$ , se dice que es el flujo es crítico, donde la velocidad del flujo es igual a la velocidad de las ondas de superficie, en este trabajo, ese valor ocurre en una velocidad de flujo de  $\sim 0.627$  mL/h. Para obtener nanofibras con una mayor homogeneidad es recomendable trabajar con flujos sub-críticos, por lo tanto, debemos delimitar la velocidad de flujo de la solución polimérica a valores menores a 0.62 mL/h.

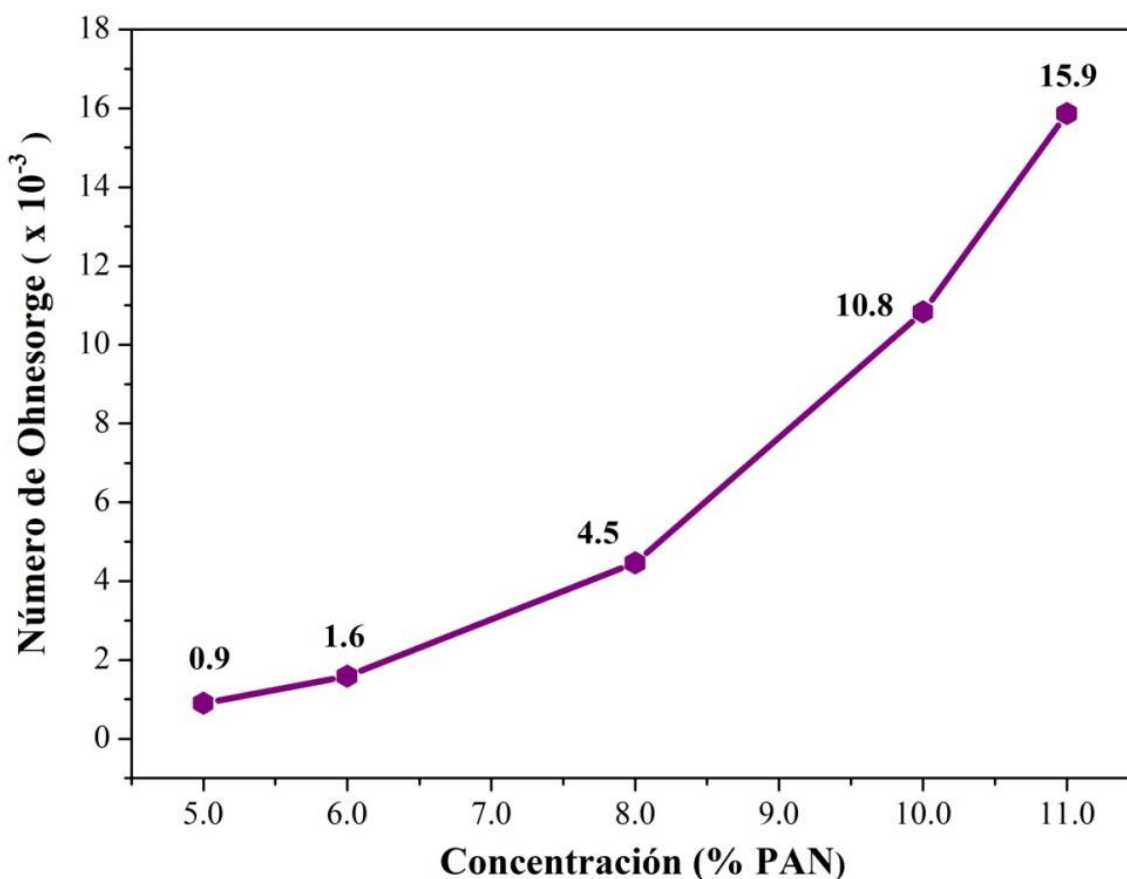
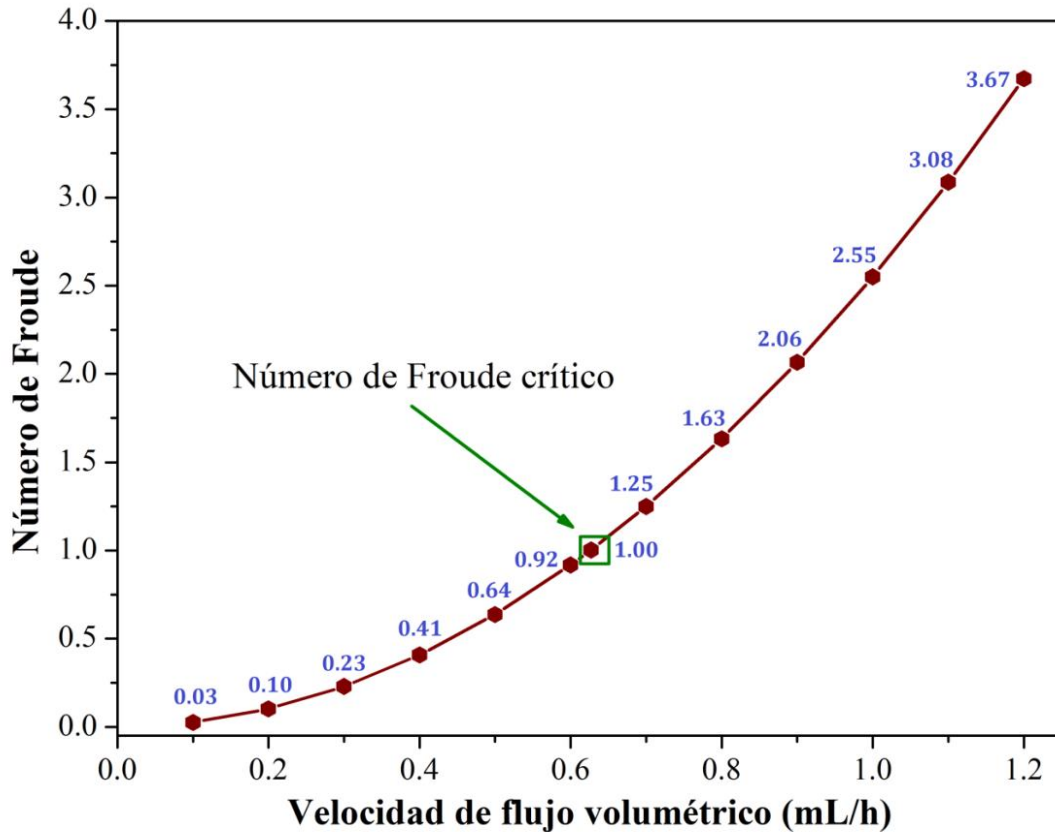


Figura 2.9 Número de Ohnesorge versus concentración de PAN.



**Figura 2.10** Número de Froude versus velocidad de flujo volumétrico.

A pesar de que los valores de los números adimensionales son pequeños, muestran un panorama general sobre algunas de las variables más importantes en el proceso de electrohilado: concentración, viscosidad y velocidad de flujo; además, los números adimensionales permiten apreciar cuales son las fuerzas dominantes del proceso.

- 1) El número de Reynolds permite establecer que se deben utilizar concentraciones mayores al 8 % con la finalidad de que la superficie de recolección de nanofibras generadas sea homogénea.
- 2) El número de Weber establece que velocidades de flujo mayores a 1.0 mL/h pueden generar la formación de esferas en lugar de nanofibras.
- 3) El número de Ohnesorge predice que concentraciones mayores a 11 % son más difícil de electrohilar, produciendo un taponamiento en la punta de la jeringa y deteniendo el electrohilado.

- 4) El número de Froude sugiere experimentar con velocidades de flujo menores a 0.62 mL/h, ello con la finalidad de trabajar con fluidos sub-críticos para generar una superficie de nanofibras homogénea.

Además de los números adimensionales de Reynolds, Weber, Ohnesorge y Froude existe otra opción para evaluar variables de trabajo en un experimento: las superficies de respuesta.

### **2.3 Superficie de respuesta y curvas de nivel: diámetro de NFPAN**

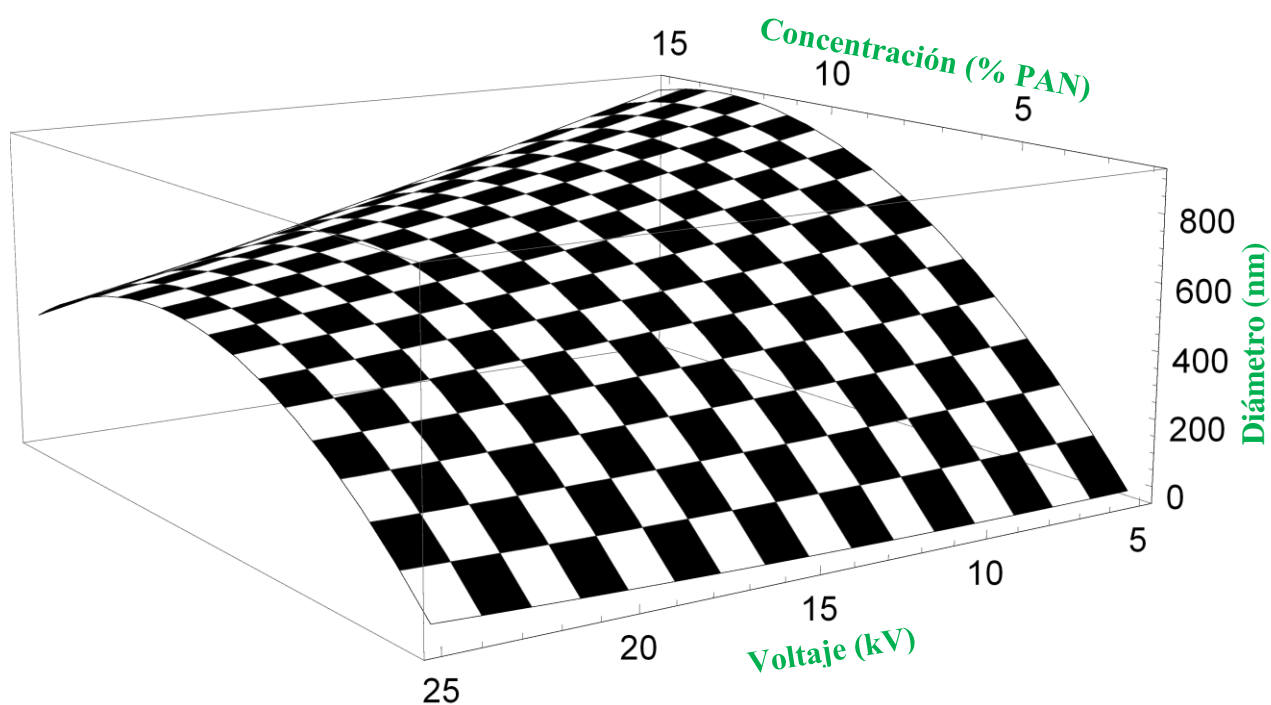
A continuación se presenta un estudio más detallado sobre el impacto de la variación de la concentración polimérica versus voltaje aplicado, sobre el diámetro de las NFPAN. Otras variables de trabajo se mantienen constantes, tal es el caso de la distancia (10 cm) y la velocidad de flujo (0.5 mL/h, seleccionada a partir de los números adimensionales). La medición del diámetro de las NFPAN se realizó mediante el uso de micrografías SEM y los resultados que se muestran en la Tabla 2.3 son promedios de estas mediciones. En la Figura 2.11 se muestra el gráfico correspondiente a la superficie de respuesta generada con base a los resultados experimentales (11 experimentos, Tabla 2.3) y en ella se puede observar de manera general lo siguiente:

- i) el incremento en la concentración de la solución polimérica, incrementa el diámetro de las nanofibras de PAN.
- ii) el aumento en el voltaje aplicado durante el electrohilado, disminuye el diámetro de las nanofibras de PAN.

Numéricamente, estos resultados son expuestos en la Figura 2.12 mediante curvas de nivel. Utilizando las curvas de nivel se pueden hacer diferentes cortes y manteniendo constante una de las variables es posible observar la tendencia de las otras dos; ello ayuda a una mejor interpretación. Los resultados de estos cortes se muestran en las Figuras 2.13 y 2.14.

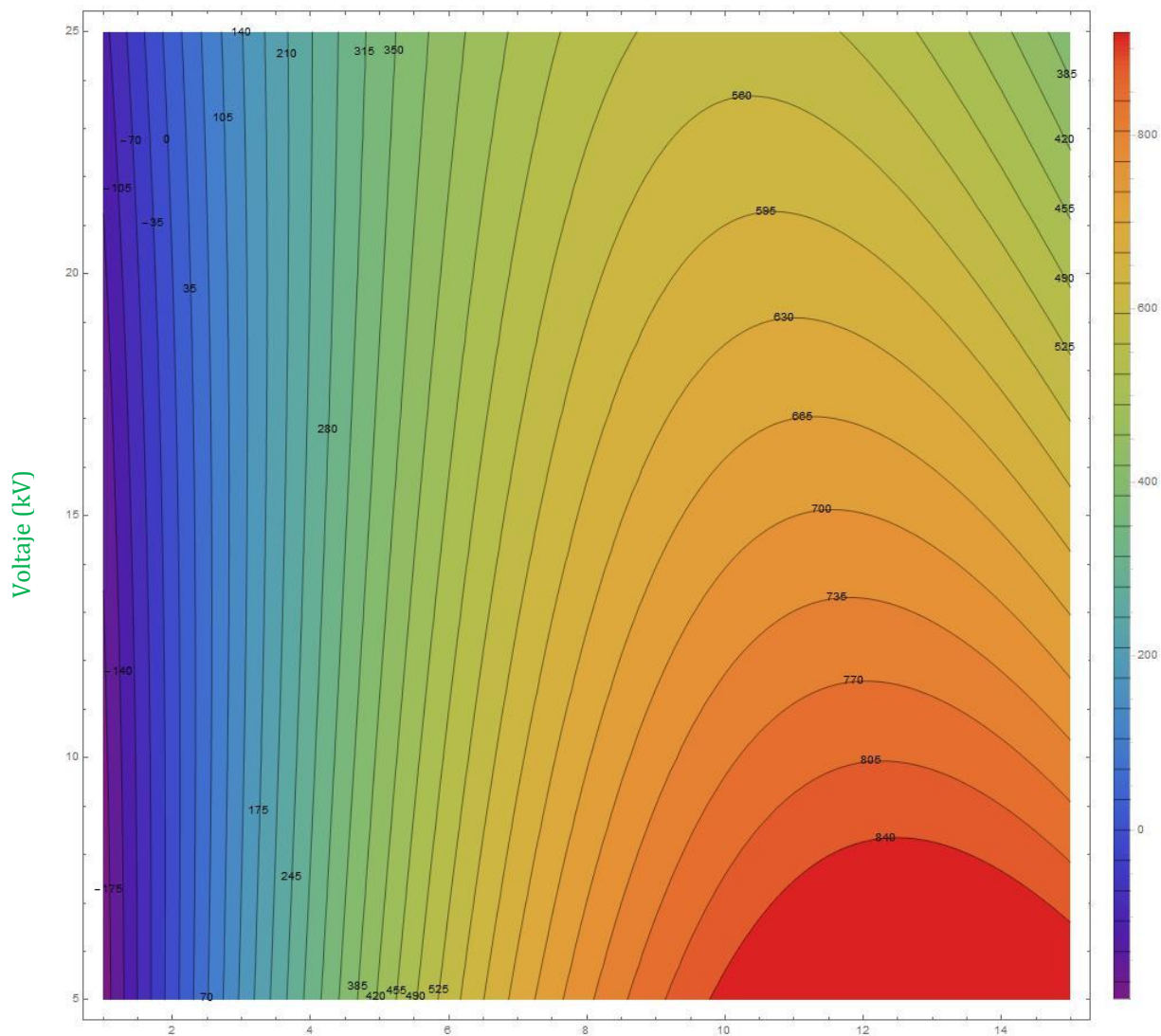
**Tabla 2.3** Diámetro de NFPAN: concentración de la solución polimérica vs voltaje aplicado.

Experimento	Concentración (% masa)	Voltaje (kV)	Nombre de la muestra <sup>12</sup>	Diámetro (nm)
1	5	15	P5V15	350
2	6	10	P6V10	500
3	6	20	P6V20	450
4	8	8	P8V8	700
5	8	15	P8V15-1	600
6	8	15	P8V15-2	600
7	8	15	P8V15-3	600
8	8	22	P8V22	500
9	10	10	P10V10	800
10	10	20	P10V20	600
11	11	15	P11V15	700



**Figura 2.11** Superficie de respuesta: concentración vs voltaje aplicado vs diámetro de nanofibras de PAN.

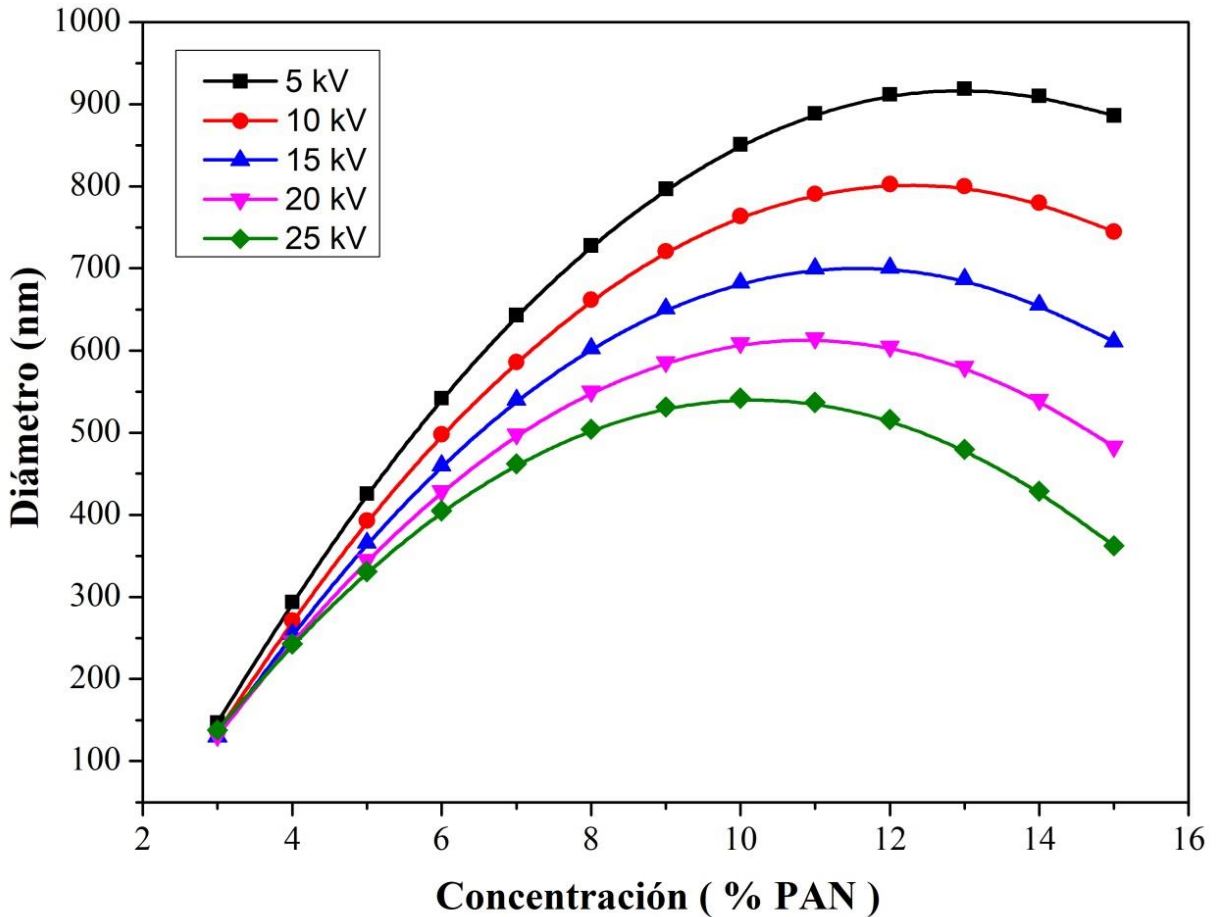
<sup>12</sup> Se considera la siguiente notación, PXVY, P y V significan PAN y voltaje, respectivamente; X= concentración de la solución y Y=voltaje aplicado.



Concentración de la solución polimérica (% PAN)

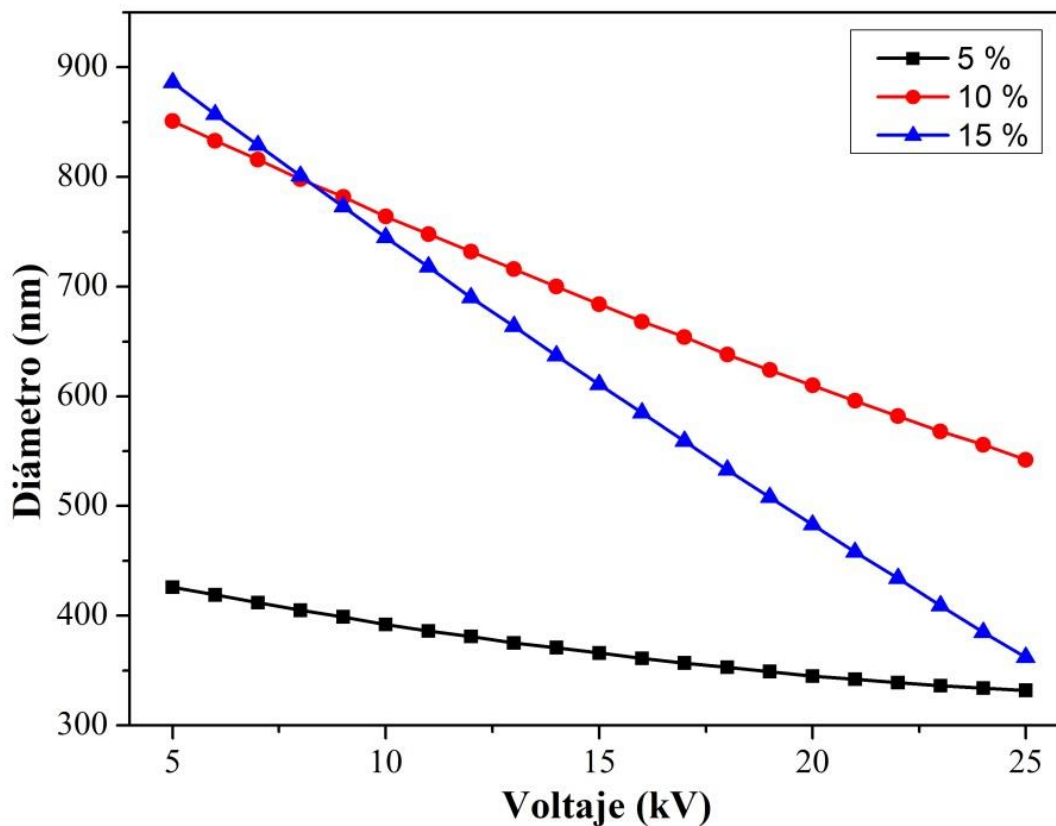
**Figura 2.12** Curvas de nivel: concentración vs voltaje aplicado vs diámetro de nanofibras de PAN.

En la Figura 2.13 se muestran curvas que fueron adquiridas manteniendo constante el voltaje a 5, 10, 15, 20 y 25 kV. El incremento en la concentración de la solución aumenta el diámetro de las NFPAN, hasta un punto máximo de concentración, el cual varía dependiendo del voltaje aplicado. Por ejemplo, para la solución electrohilada a 5 kV este punto ocurre a una concentración del 13 %, para 10, 15, 20 y 25 kV ocurre en 12, 11, 11 y 10 %, respectivamente. Para concentraciones menores al 6 %, el voltaje tiene una menor influencia sobre el diámetro de las NFPAN.



**Figura 2.13** Variación del diámetro de las nanofibras de PAN versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante un voltaje de 5, 10, 15, 20 y 25 kV.

A continuación se muestra el comportamiento del diámetro de las NFPAN con respecto al voltaje aplicado, conservando constante la concentración de la solución polimérica. En la Figura 2.14 se presentan estos resultados con una concentración % en masa de 5, 10 y 15 % de PAN. El aumento en el voltaje aplicado genera una disminución en el diámetro de las nanofibras de PAN. Por ejemplo, considerando la solución preparada con un 10 % de PAN, cuando es electrohilada utilizando un voltaje de 5 kV presenta un diámetro de 850 nm, el cual disminuye hasta 537 nm cuando la solución se electrohilada a 25 kV.



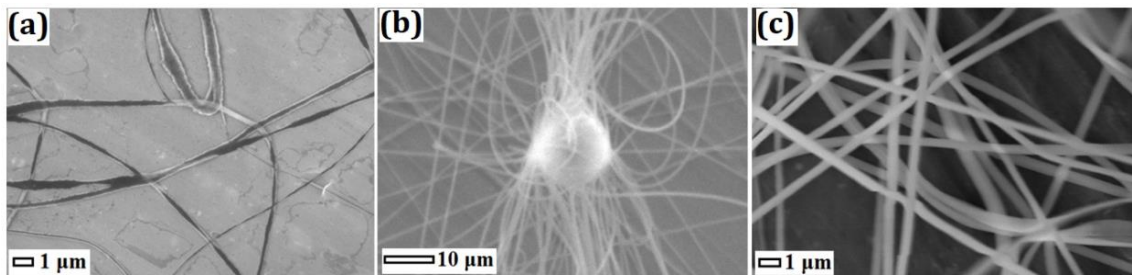
**Figura 2.14** Variación del diámetro de las nanofibras de PAN versus voltaje aplicado, manteniendo constante la concentración de la solución en 5, 10 y 15 % de PAN.

Las superficies de respuesta permiten seleccionar la concentración de la solución polimérica y el voltaje de trabajo en el proceso de electrohilado, dependiendo de las condiciones finales que se desean para la nanofibras de PAN, en este caso diámetro de NFPAN.

## 2.4 Conclusiones: selección de variables de trabajo en el proceso de electrohilado para la síntesis de NFPAN.

El análisis desarrollado, utilizando números adimensionales y superficies de respuesta, permitió la establecer lo siguiente:

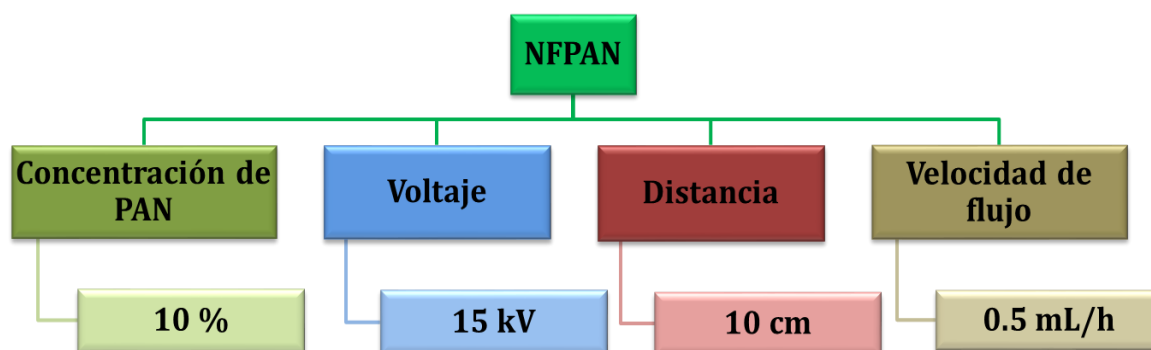
- i) voltajes menores a 15 kV, ocasionan un menor rendimiento en la obtención de NFPAN, debido a que el solvente no es evaporado en su totalidad y no todo el material inyectado (solución polimérica) en la jeringa llega al colector metálico (Figura 2.15a).
- ii) voltajes mayores a 15 kV generan materiales heterogéneos con algunos defectos, como se muestran en la Figura 2.15b.
- iii) a un voltaje constante de 15 kV, la concentración de 11 % PAN es el punto a partir del cual el diámetro de la nanofibra empieza a decrecer, por lo tanto, se selecciona una concentración del 10 % de PAN. Resultado de estas condiciones son las nanofibras que se muestran en la Figura 2.15c.
- iv) el número de Froude sugiere velocidades de flujo menores a 0.62 mL/h (fluidos sub-críticos) para generar una superficie de nanofibras homogénea (Figura 2.15c).



**Figura 2.15** Micrograffias SEM de NFPAN: (a) Concentración: 10 % y voltaje: 10 kV, (b) Concentración: 10 % y voltaje: 20 kV, (c) Concentración: 10 % y voltaje: 15 kV.



En la literatura se pueden encontrar diferentes artículos sobre la síntesis de NFPAN; sin embargo, sólo se enfocan a estudiar una determinada variable, realizando experimentos seleccionados arbitrariamente [2,3,35,36,38,40,10,24-26,28,29,33,34]. El uso de las metodologías de números adimensionales y superficies de respuesta, permitió ampliar el intervalo de estudio de las principales variables que intervienen en el proceso de electrohilado. Además, con estos resultados se deja un antecedente sobre el comportamiento de la variación de diferentes voltajes versus diferentes concentraciones con respecto al diámetro de las NFC. Por lo tanto, las NFPAN sintetizadas en este trabajo serán bajo los siguientes parámetros: una velocidad de flujo de 0.5 mL/h, una distancia entre la punta de la jeringa y el colector metálico de 10 cm, un voltaje de 15 kV y una concentración de la solución del 10 % de PAN como se muestra en la Figura 2.16.



**Figura 2.16** Parámetros para la síntesis de nanofibras de PAN en el equipo de electrohilado.

### **CAPÍTULO III. CALCINACIÓN DE NFPAN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE NFC**

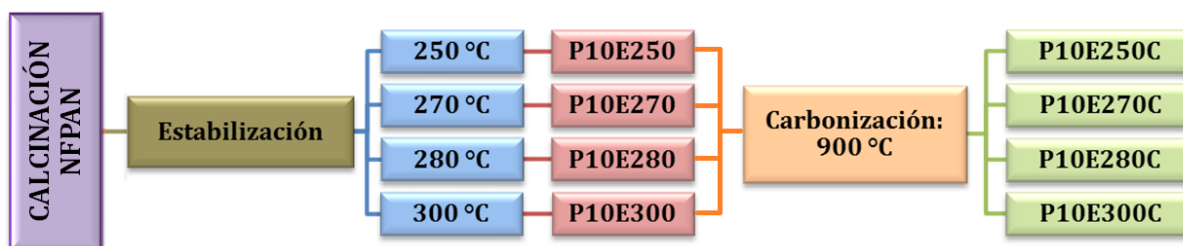
Mi imaginación me hace humana y, me hace ignorante; me da todo un mundo, y hace que me exilie de éste.

*Ursula K. Le Guin*

Este capítulo presenta el estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales y químicas de las NFC, es decir, el impacto de las dos etapas de calcinación que involucra la transformación química de nanofibras de PAN a nanofibras de carbono: estabilización en atmósfera de aire (250 a 300 °C) y carbonización en atmósfera de nitrógeno (temperaturas superiores a 600 °C).

### 3.1 Metodología experimental de la calcinación de NFPAN: estabilización y carbonización

Una vez establecidas las condiciones de trabajo para la síntesis de nanofibras de PAN<sup>13</sup>, se estudia el impacto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales, estableciendo dos etapas. En primer lugar se evalúa el efecto de la temperatura de estabilización, para ello, las nanofibras de PAN son divididas en cuatro porciones y cada una estabilizada a 250, 270, 280 y 300 °C, respectivamente. Posteriormente todas son carbonizadas a 900 °C<sup>14</sup> durante 2 h utilizando un flujo constante de nitrógeno<sup>15</sup>. Cada material fue etiquetado como se muestra en la Figura 3.1.



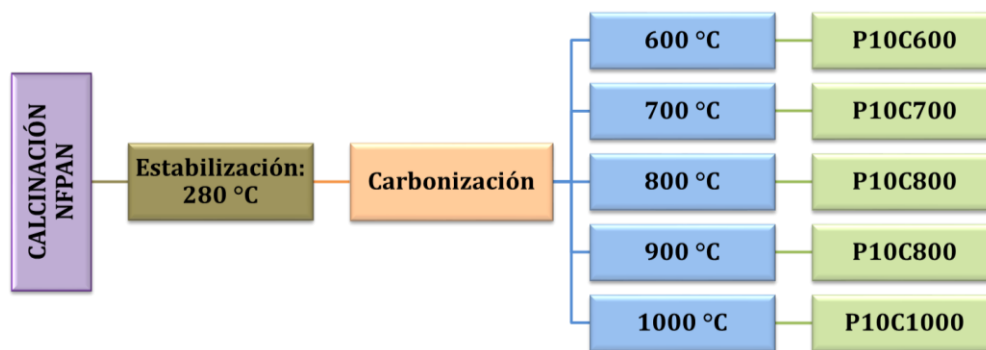
**Figura 3.1** Metodología experimental para el estudio de la temperatura de estabilización en las NFPAN.

En la segunda etapa se estudia el impacto de la temperatura de carbonización. Con base en los resultados de la etapa uno, se selecciona una temperatura de estabilización; entonces, cinco porciones de NFPAN son estabilizadas a la temperatura determinada en la etapa 1 y posteriormente carbonizadas a 600, 700, 800, 900 y 1000 °C, respectivamente (*viz* Figura 3.2).

<sup>13</sup> Para la síntesis de nanofibras de PAN se utilizó una concentración del 10 % en masa de PAN y fue electrohilada a una velocidad de flujo de 0.5 mL/h, un voltaje de 15 kV y una distancia entre la punta de la jeringa y el colector de 10 cm.

<sup>14</sup> Con la finalidad de un ahorro energético se considera una temperatura de carbonización de 900 °C.

<sup>15</sup> La carbonización fue realizada en un horno tubular, utilizando un tubo de cuarzo con ajustes en ambos extremos para la entrada y salida del flujo de nitrógeno. Rampa de calentamiento de 5 °C/min.



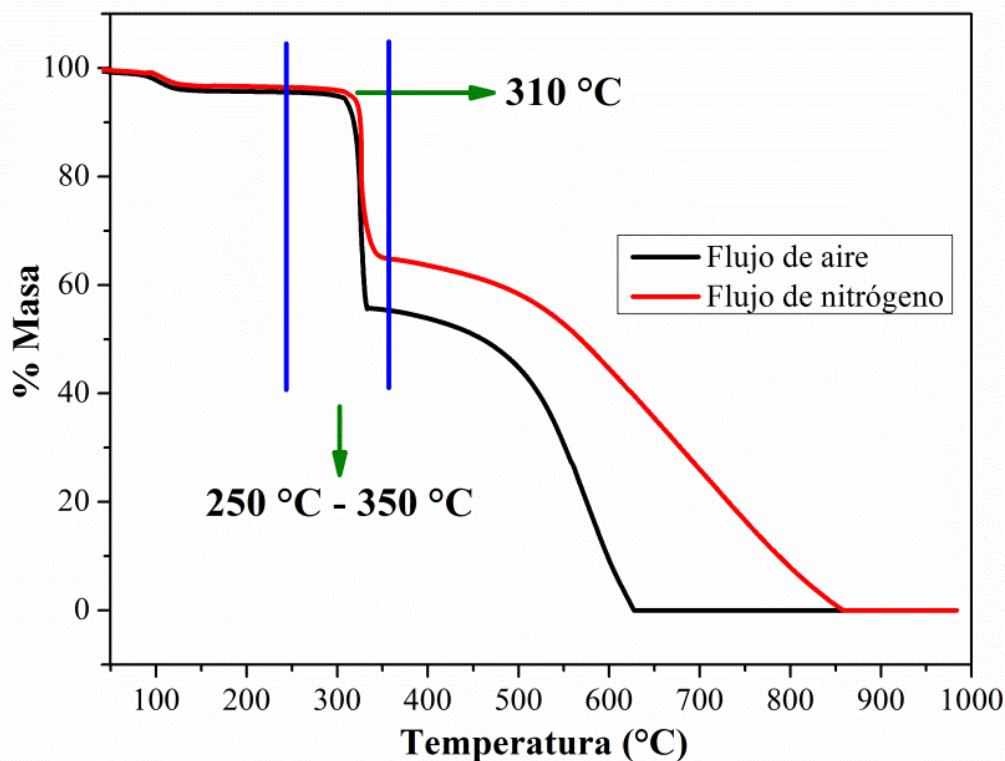
**Figura 3.2** Metodología experimental para el estudio de la temperatura de carbonización en las NFPAN.

## 3.2 Estudio de la temperatura de estabilización

### 3.2.1 Resultados obtenidos mediante TGA

Con la finalidad de estudiar el impacto de la temperatura de estabilización sobre las propiedades estructurales de las nanofibras de PAN, se realiza un análisis termogravimétrico, el cual permite la selección de un intervalo de temperatura que no modifica el material de partida, las nanofibras de PAN electrohiladas. En la Figura 3.3 se presenta el termograma correspondiente a las nanofibras de PAN sintetizadas, en flujo de aire y en flujo de nitrógeno<sup>16</sup>. Obsérvese en el termograma que, temperaturas superiores a 310 °C degradan térmicamente el material, independiente si el análisis es realizado con flujo de aire o de nitrógeno, por lo tanto, aunque el proceso de estabilización sea realizado en una atmósfera de nitrógeno, no se debe sobrepasar este límite de temperatura. En este trabajo se seleccionó un intervalo de temperatura entre 250 °C y 300 °C para explorar el efecto de la temperatura de estabilización.

<sup>16</sup> Análisis realizado de 30 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Flujo de nitrógeno: 50 mL/min.



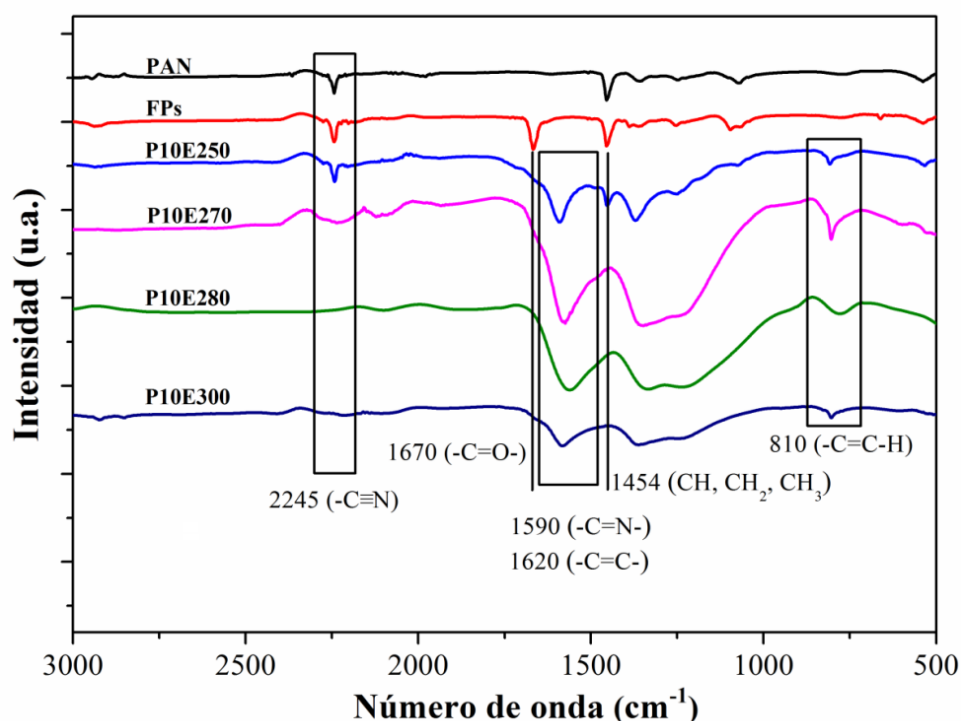
**Figura 3.3** Análisis TGA de NFPAN sintetizadas con una concentración de 10 % en masa, voltaje de 15 kV, velocidad volumétrica de 0.5 mL/h y distancia entre la punta de aguja y el colector de 10 cm.

### 3.2.2 Resultados obtenidos mediante FTIR

Con la finalidad de observar los efectos de la temperatura de estabilización sobre la estructura química de las nanofibras de PAN, la Figura 3.4 presenta los espectros de infrarrojo<sup>17</sup> en el intervalo de 3000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . Las NFPAN precursoras muestran vibraciones particulares en  $\sim 2245$ ,  $\sim 1670$  y  $\sim 1454$   $\text{cm}^{-1}$ , características de los grupos nitrilo ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), grupos carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) y grupos alifáticos ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ ), respectivamente [53,57,58]. Una vez que las nanofibras reciben tratamientos térmicos en el intervalo de 250 a 300  $^{\circ}\text{C}$ , la intensidad de la señal en 2245  $\text{cm}^{-1}$  disminuye significativamente, mientras que la intensidad de la señal de los grupos carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ,  $\sim 1670$   $\text{cm}^{-1}$ ) se incrementa, formando una señal más ancha, en la que ahora también se encuentran inmersas las señales correspondientes a los dobles enlaces carbono-carbono ( $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $\sim 1620$   $\text{cm}^{-1}$ ) y dobles enlaces carbono-nitrógeno ( $-\text{C}=\text{N}-$ ).

<sup>17</sup> Las muestras fueron analizadas directamente utilizando el ATR (modo de Transmisión o de Reflectancia Total Atenuada).

Además, ocurre la aparición de una nueva señal en  $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ , característica de los anillos aromáticos (C=C-H). La disminución de la cantidad de grupos nitrilo, pérdida de hidrógeno y formación de estructuras aromáticas, son resultado de la ciclización (-C=N-), deshidrogenación (-C=C-) y oxidación (-C=O) de las nanofibras de PAN. A partir de una temperatura de estabilización de  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la técnica de espectroscopía infrarroja, ya no detecta la presencia de grupos nitrilo, lo que significa que la mayor parte de estos grupos han sido convertidos a estructuras aromáticas, cumpliendo con uno de los objetivos del proceso de estabilización.



**Figura 3.4** FTIR de NFPAN crudas y NFPAN estabilizadas a 250, 270, 280 y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El proceso de estabilización también genera un cambio en la coloración de las nanofibras de PAN (viz Figura 3.5). Las nanofibras de PAN precursoras presentan una coloración blanca; después del tratamiento térmico a  $250$  y  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  la coloración predominante es café, mientras que temperaturas más allá de  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  son de un color negro parduzco. La tendencia del color claro a oscuro está relacionada con el incremento en el contenido de carbono y la formación de las estructuras de anillo en forma de escalera, debido al proceso de ciclización y deshidrogenación. Estos cambios cromáticos son consistentes con los mostrados en FTIR.



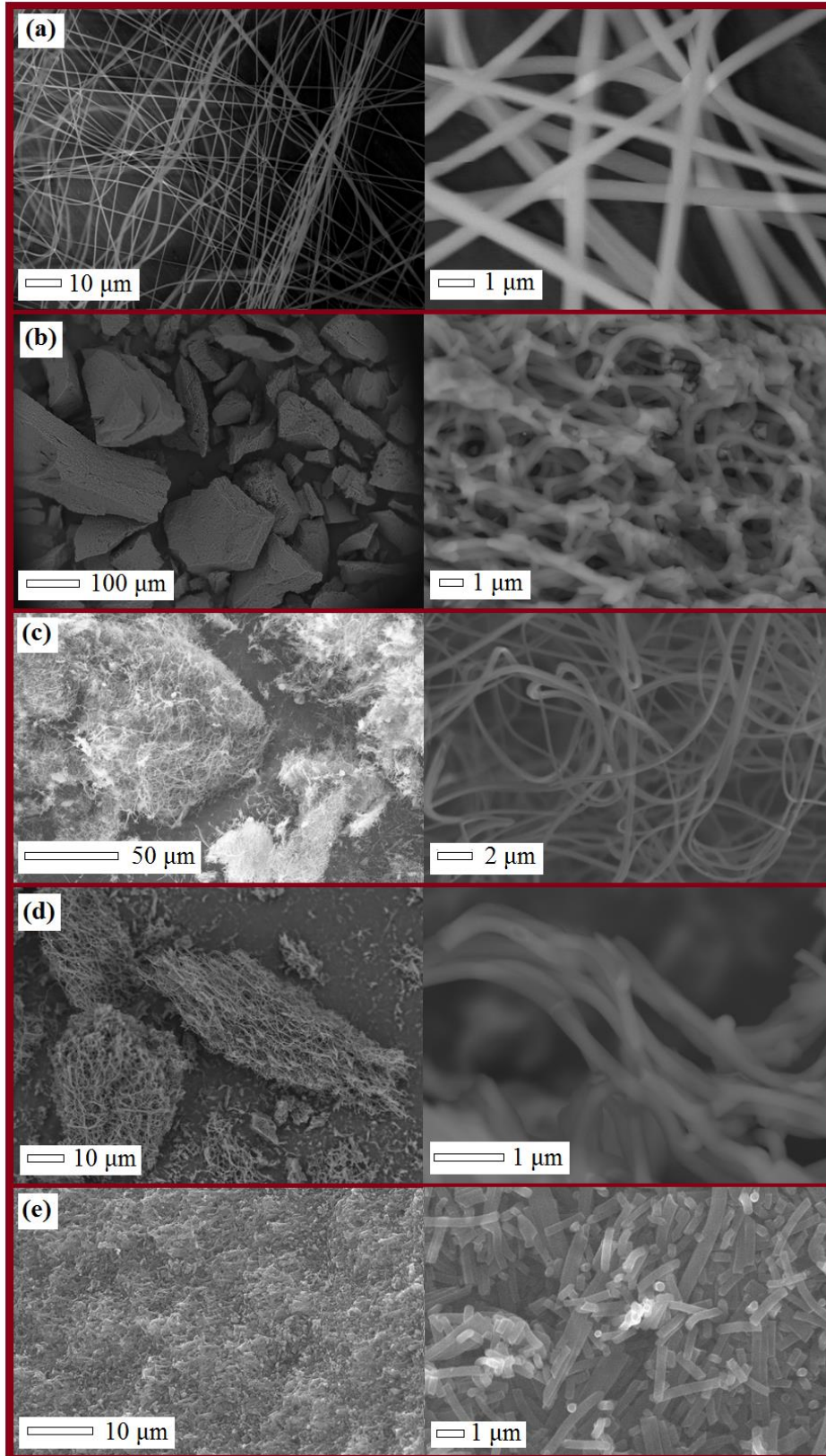
**Figura 3.5** Fotografía digital del color de nanofibras de PAN y nanofibras de PAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C.

Hasta aquí, se han presentado resultados sobre las nanofibras de PAN precursoras y estabilizadas a diferentes temperaturas. Acto continuo se mostrarán los resultados de estas nanofibras de PAN estabilizadas (250, 270, 280 y 300 °C) y carbonizadas a 900 °C. Ello permitirá observar el efecto de la temperatura de estabilización sobre la estructura y morfología de las nanofibras de carbono resultantes.

### 3.2.3 Resultados obtenidos mediante SEM y TEM

La Figura 3.6 muestra imágenes SEM de nanofibras de PAN (Figura 3.6a) y nanofibras de carbono (Figura 3.6b-e). Para el análisis, las NFPAN fueron depositadas en el colector de aluminio y una pequeña proporción fue tomada y colocada sobre cinta de carbón, mientras que las nanofibras de carbono fueron pulverizadas y puestas directamente sobre la cinta carbón. La Figura 3.6a corresponde a nanofibras PAN sin ningún tratamiento térmico. El uso de un colector fijo, genera nanofibras con orientaciones entrecruzadas. La Figura 3.6b presenta el material estabilizado a 250 °C y posteriormente carbonizado a 900 °C. Nótese que bajas temperaturas de estabilización no permiten preservar la estructura fibrosa del material cuando es carbonizado, dando lugar a una compactación de las nanofibras (desaparición de las nanofibras), sin espacios intersticiales entre ellas. Los materiales P10E270C y P10E280C preservan tanto la estructura fibrosa como la longitud de las nanofibras (Figura 3.6c y Figura 3.6d). Finalmente, el material P10E300C, estabilizado a una temperatura cercana a la temperatura de degradación de las nanofibras PAN, presenta un rompimiento en la longitud de las nanofibras; la estructura fibrosa se conserva, pero la reducción de la longitud provoca la aglomeración de nanofibras y como resultado se pierde el espacio intersticial entre ellas.

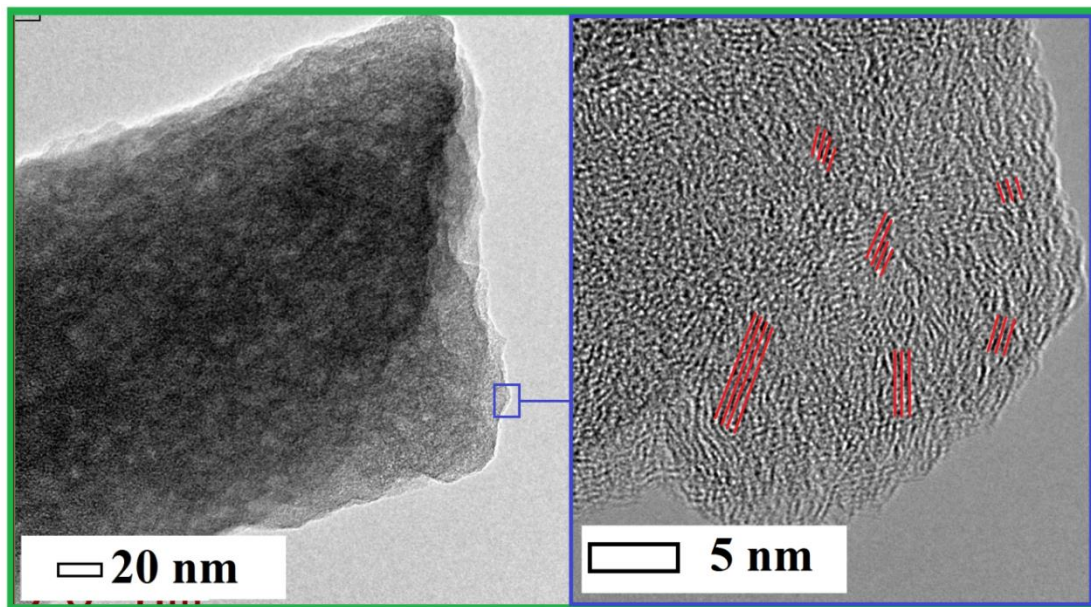




**Figura 3.6** Micrográficas SEM de (a) nanofibras de PAN (NFPAN) y NFC carbonizadas a 900 °C y estabilizadas a (b) 250 °C, (c) 270 °C, (d) 280 °C y (d) 300 °C.



En la Figura 3.7 se muestran imágenes TEM del material estabilizado a 280 °C y carbonizado a 900 °C. En esta imagen se observa un ordenamiento aleatorio de las láminas de carbono que forman la estructura de una nanofibra. La distancia entre las diferentes láminas de carbono fue determinada mediante análisis de imagen, los valores obtenidos oscilan entre 0.4 y 1.0 nm. La distancia entre las láminas de carbonos grafiticos es ~0.4 nm, por lo tanto, los resultados obtenidos dan indicio que las nanofibras de carbono presentan cierto grado de amorficidad.

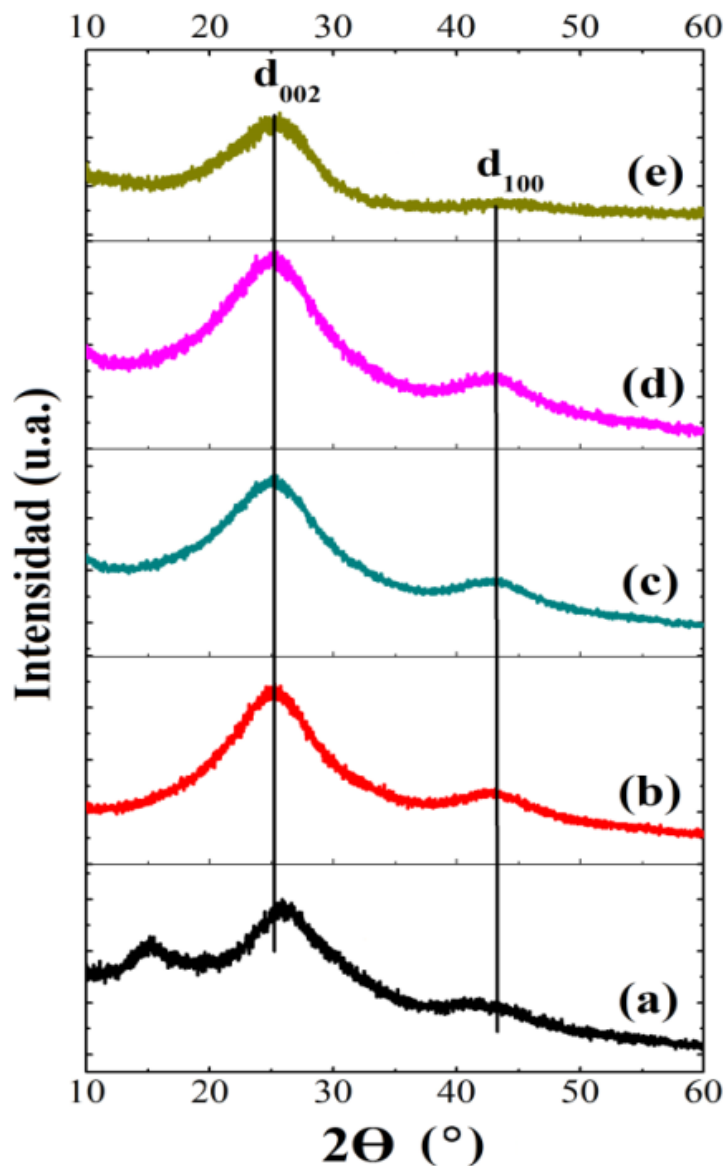


**Figura 3.7** Micrográficas TEM de NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 900 °C.

### 3.2.4 Resultados obtenidos mediante DRX

Para efectos comparativos se preparó una pequeña cantidad de nanofibras de carbono sin ningún tratamiento previo a la carbonización, es decir, fue carbonizada directamente a 900 °C sin el proceso de estabilización y será nombrada como SE-C. Todos los materiales fueron pulverizados utilizando un mortero de ágata, para un mejor manejo de los mismos. La Figura 3.8 muestra los resultados de difracción de Rayos X, predominando dos señales en  $2\theta = 25$  y  $44^\circ$ , correspondientes a los planos grafiticos (002) y (100), respectivamente [51]. La curva de DRX del material SE-C presenta una señal extra, la cual es indicativa de un material con un mayor grado de

amorficidad que los materiales estabilizados, con esto se corrobora que la estabilización promueve la grafitización de las nanofibras de PAN. El incremento en la temperatura de estabilización genera una ligera disminución en el grado de grafitización; esto se observa en la depreciación de la altura de la señal del plano (002) y desaparición del plano (100) para el material P10E300C (Figura 3.8e).

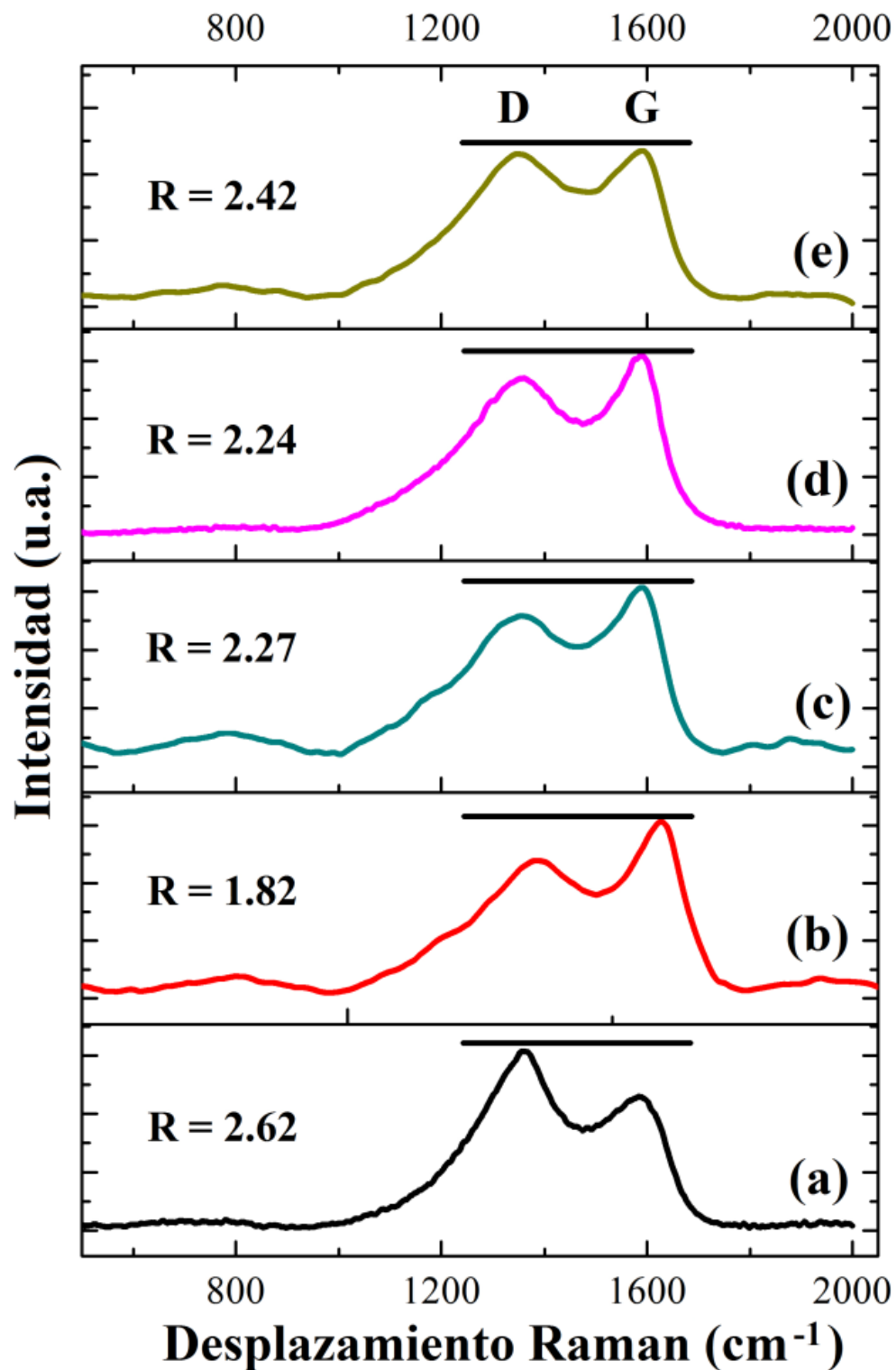


**Figura 3.8** Análisis DRX para NFC. (a) NFPAN carbonizadas a 900 °C sin estabilización previa, (b) P10E250C, (c) P10E270C, (d) P10E280C y (e) P10E300C.

### 3.3.5 Resultados obtenidos mediante Espectroscopía Raman

Los espectros Raman en la Figura 3.9 son característicos de materiales nanoestructurados de carbono, con dos señales predominantes: i) D (disorder) a  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  y ii) G (graphitic) a  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ , ambas atribuidas a enlaces  $\text{sp}^2$  [116,117]. El primer pico, D, está relacionado con el desorden, esto es, la presencia de fragmentos de carbón amorfo; este pico normalmente es asociado a la estructura graffítica imperfecta. El segundo pico, G, es atribuido a la vibración longitudinal C-C de las capas de grafito e indica el grado de grafitización en los materiales de carbono. Obsérvese en la Figura 3.9a que para el material SE-C, la altura del pico D es mayor que la del pico G, esto significa, que se trata de un material bastante amorfo. Para los materiales estabilizados, el pico D disminuye y el pico G aumenta.

Es importante resaltar que el comportamiento es similar al expuesto en DRX, es decir, el incremento en la temperatura de estabilización genera un material con un menor grado de grafitización. Esto es más fácil de interpretar si los espectros se ajustan usando una mezcla de funciones Gaussiana-Lorentziana, para obtener la relación de intensidad relativa entre la banda D y la banda G ( $R=I_D/I_G$ ), calculando el área bajo la curva. El valor de R, es generalmente menor cuanto mayor es el grado de ordenamiento estructural del carbono. El material SE-C es el que presenta un mayor valor de R, 2.62, dicho valor disminuye a 1.82 cuando el material es estabilizado a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo, aumenta ligeramente con respecto al aumento de la temperatura de estabilización; si no se contara con los resultados mediante SEM, la temperatura de estabilización a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  sería la más adecuada, no obstante, si el objetivo es preservar la estructura fibrosa, recordar que esta temperatura genera una compactación en las nanofibras. Las temperaturas de estabilización más recomendables siguen siendo  $270$  y  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ .



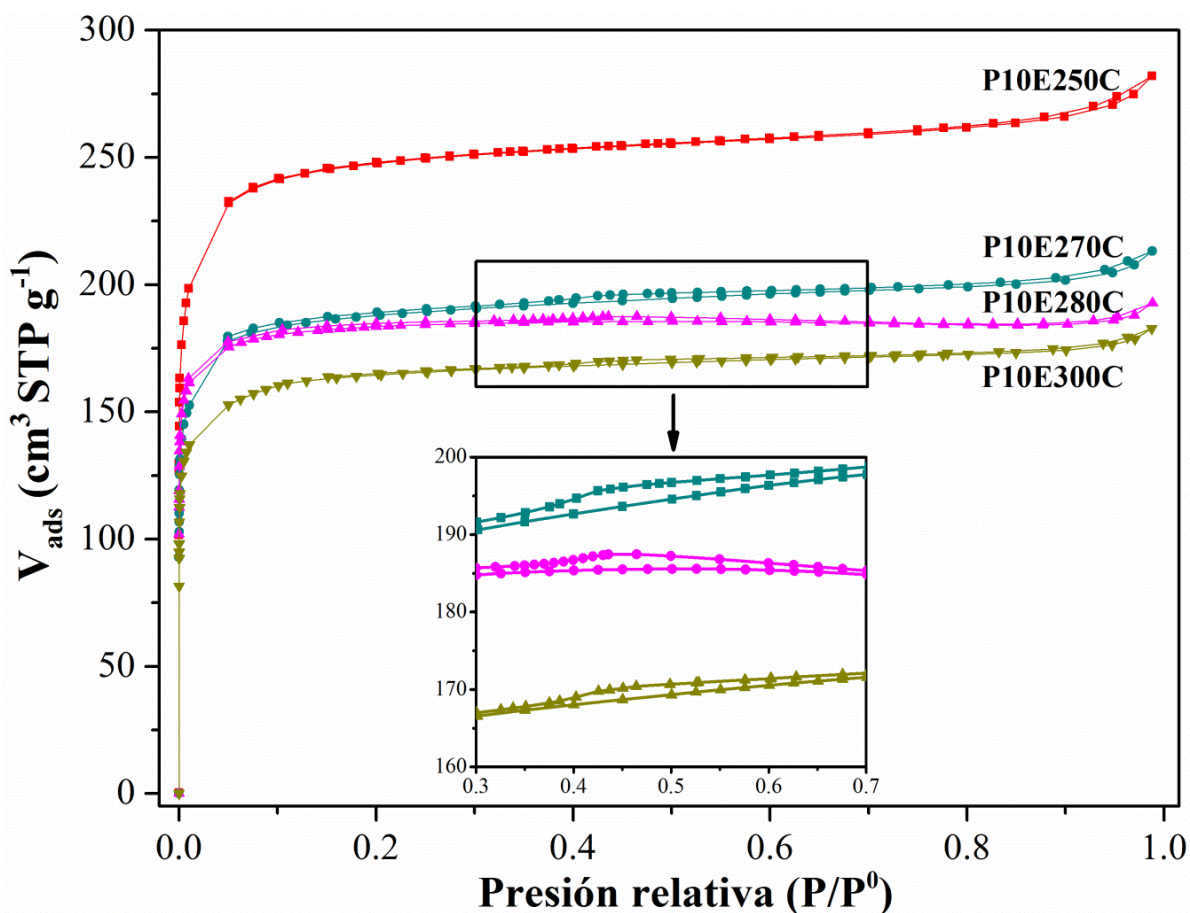
**Figura 3.9** Análisis Raman de NFC. (a) NFPAN carbonizadas a 900 °C sin estabilización previa, (b) P10E250C, (c) P10E270C, (d) P10E280C y (e) P10E300C.

### 3.2.6 Resultados obtenidos mediante adsorción de N<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>

La Figura 3.10 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno de las nanofibras de carbono. Con base en la clasificación de la IUPAC, las isotermas corresponden a una combinación entre Tipo I y Tipo IV. Las primeras debido a la microporosidad y las segundas a la mesoporosidad, presentando un pequeño ciclo de histéresis, el cual corresponde al Tipo H4, característico de carbonos micro-mesoporosos [87]. Nótese que a bajas presiones, la adsorción de nitrógeno es debida principalmente a los microporos. En presiones relativas mayores a 0.35, los materiales P10E270C, P10E280C y P10E300C presentan un ciclo de histéresis a causa de la presencia de mesoporos (zoom en la Figura 3.10); apréciese que esta cantidad resulta ser muy pequeña con respecto a la cantidad de microporos.

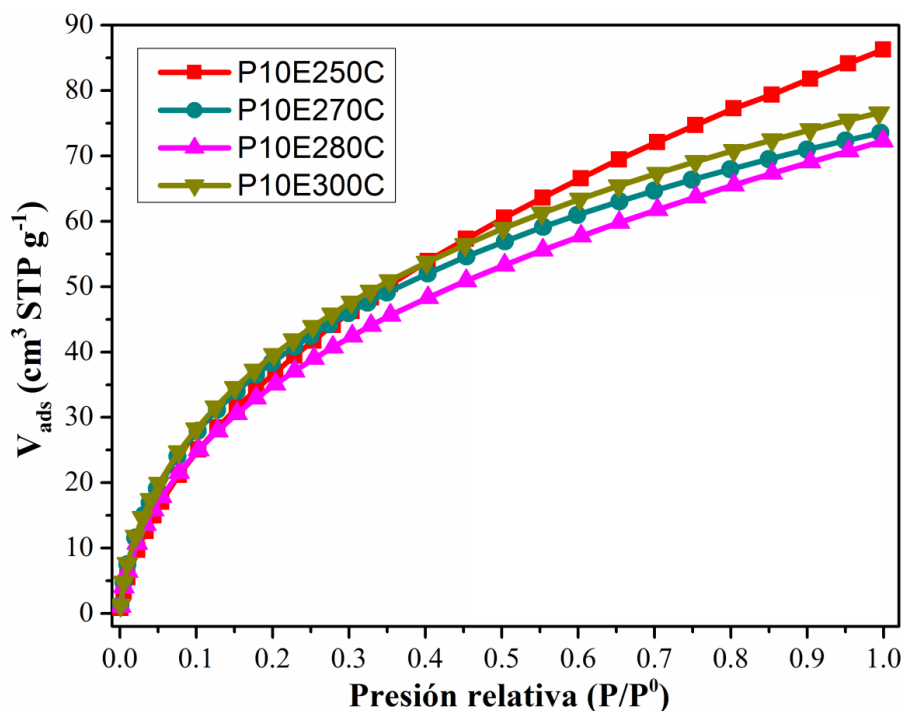
La adsorción en las nanofibras de carbono puede ocurrir en dos espacios: i) entre las láminas de carbono que forman la estructura de una nanofibra, o bien ii) entre los espacios intersticiales que se forman por el arreglo de varias nanofibras. Esto permite explicar porque el material estabilizado a 250 °C (P10E250C) no presenta un ciclo de histéresis; recordar que estos materiales sufrieron una fusión de las nanofibras, formando un sólido sin espacios intersticiales como se mostró en la Figura 3.6, por lo tanto, no hay presencia de mesoporos. Los materiales P10E270C, P10E280C y P10E300C presentan un pequeño ciclo de histéresis (zoom en la parte inferior de la Figura 3.10) que va disminuyendo con el incremento de la temperatura de estabilización. Correlacionando las observaciones realizadas en las micrográficas SEM, el material P10E300C presentó un rompimiento en las nanofibras, lo que ocasionó una aglomeración de las nanofibras y con ello también una reducción en los espacios intersticiales; como resultado de lo anterior, se genera una disminución de la capacidad de adsorción de nitrógeno.





**Figura 3.10** Isothermas de adsorción de nitrógeno de los materiales P10E250C, P10E270C, P10E280C y P10E300C.

Con la finalidad de llegar a poros más pequeños, los cuales no es posible acceder con el nitrógeno, se hace uso de la adsorción de CO<sub>2</sub>, al tratarse de una molécula más pequeña, se puede obtener información más detallada sobre los poros de las nanofibras de carbono. Las curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 3.11, mostrando un comportamiento similar para todos los materiales; adsorbiendo ~3.4 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> a 0 °C, una cantidad aceptable con respecto a las reportadas en la literatura para materiales de carbono [118,119]; sin embargo, en este apartado, las isothermas de adsorción sólo se utilizan para la evaluación del tamaño promedio de poros, en el Capítulo 4 se profundizará más sobre su capacidad de adsorción.



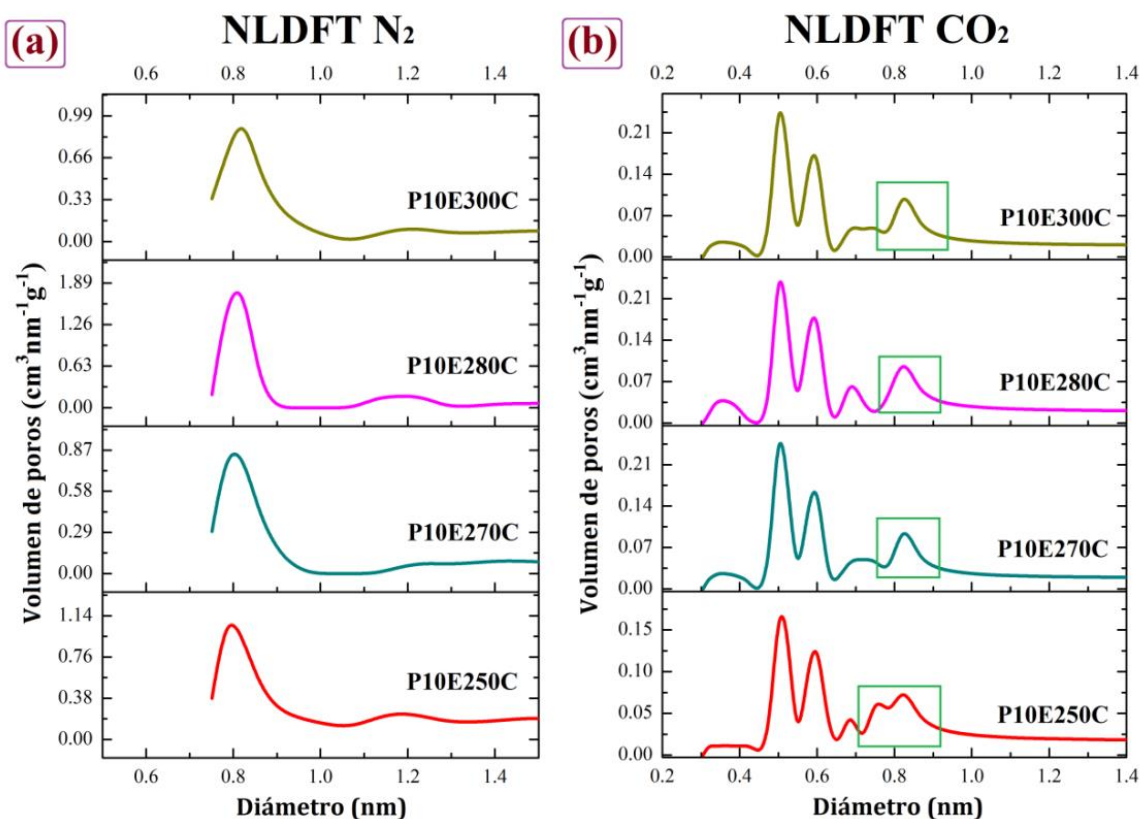
**Figura 3.11** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales P10E250C, P10E270C, P10E280C y P10E300C a 0 °C.

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> permiten el cálculo del área superficial específica y de la distribución de tamaño promedio de poros. Para el área superficial específica se utiliza el método BET, mientras que para los cálculos del tamaño promedio de poros se utiliza el software Autosob 1 del equipo de Quantachrome, considerando el modelo NLDFIT para poros entre placas.

La Figura 3.12 muestra las diferentes curvas de distribución promedio de tamaño de poros, obtenidas de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> usando el modelo NLDFIT. Todos los materiales mediante las isothermas de desorción de N<sub>2</sub>, presentan un diámetro de poro preferencial de ~ 0.8 nm y una pequeña región de microporos en el intervalo de 1.1 y 1.3 nm (Figura 3.12a). Utilizando las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, se distinguen cuatro tamaños preferenciales de poros, uno de los cuales coincide con el diámetro promedio de poro obtenido mediante isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (recuadro de la Figura 3.12b); esto corrobora la correlación entre los resultados de ambas metodologías. Adicionalmente, las adsorción de CO<sub>2</sub> permite determinar tamaños de poros más pequeños que oscilan entre 0.45 y 1.00 nm. Los valores



obtenidos para los diámetros de poro tanto con la adsorción de N<sub>2</sub> como con la adsorción de CO<sub>2</sub>, *viz* Tabla 3.2, son comparables con las distancias entre las láminas de carbono que se muestran las micrografías TEM de la Figura 3.7 de la sección 3.2.3, fluctuando entre 0.4 y 1.0 nm, confirmando que la adsorción se está llevando preferencialmente entre las placas de las nanofibras.



**Figura 3.12** Funciones de distribución de tamaño promedio de poros usando el modelo NLDFT con base en los datos obtenidos de las isothermas de adsorción de (a) N<sub>2</sub> y (b) CO<sub>2</sub>.

Las propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son mostradas en la Tabla 3.1 y 3.2. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de las nanofibras de PAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C y analizadas mediante adsorción de nitrógeno. Todos los materiales presentan áreas superficiales pequeñas; aunque se puede observar que el incremento en la temperatura de estabilización ocasiona una disminución en el área BET, indicando que este procedimiento produce la compactación de las nanofibras. Todos los materiales estabilizados presentan un tamaño promedio de poros de 1.54 nm.

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados para los materiales estabilizados a las cuatro diferentes temperaturas y carbonizados a 900 °C. Como se observó en las isotermas de la Figura 3.10, estos materiales son altamente microporosos, conjetura corroborada con la determinación del área BET y el volumen de microporos y mesoporos. El material estabilizado a 250 °C presenta un área BET de 966 m<sup>2</sup>/g, esta área superficial específica disminuye con respecto al incremento de la temperatura de estabilización, descendiendo hasta 635 m<sup>2</sup>/g para el material que fue estabilizado a 300 °C. Lo anterior permite concluir que la temperatura de estabilización influye significativamente sobre la microporosidad de los materiales, ya que un intervalo de variación de 50 K en la temperatura de estabilización, modifica un 35 % el área BET. Por otra parte, para cada material, considerando el volumen total adsorbido, más del 80 % del volumen corresponde a la presencia de microporos, los cuales van disminuyendo con el incremento en la temperatura de estabilización, ocasionando la disminución en el área superficial específica. Mediante las curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> se determinó la existencia de ultramicroporos y supermicroporos en los materiales, con un diámetro promedio que oscila entre 0.50 y 1.10 nm, valores consistentes con las micrografías TEM presentadas en la Figura 3.7.

**Tabla 3.1** Propiedades estructurales de nanofibras de PAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C.

		<b>P10E250</b>	<b>P10E270</b>	<b>P10E280</b>	<b>P10E300</b>
N <sub>2</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	11	8	7	3
	S <sub>MICRO</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1.6	3.3	3.0	1.1
	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	9.4	4.7	4.0	1.9
	D <sub>NLDF</sub> (nm)	1.54	1.54	1.54	1.54

S<sub>BET</sub>≡área BET considerando efecto de microporos; S<sub>MICRO</sub>≡área de microporos (calculado usando el método t-plot); S<sub>EXT</sub>≡área superficial externa; D<sub>NLDF</sub>≡diámetro preferencial de poro calculados por el modelo NLDF.

**Tabla 3.2** Propiedades estructurales nanofibras de PAN estabilizadas a 250, 270, 280 y 300 °C y carbonizadas a 900 °C.

		<b>P10E250C</b>	<b>P10E270C</b>	<b>P10E280C</b>	<b>P10E300C</b>
N <sub>2</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	966.0	740.0	728.0	635.0
	S <sub>MICRO</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	921.0	699.0	693.0	605.0
	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	45.0	41.0	35.0	30.0
	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.42	0.32	0.29	0.27
	V <sub>MICRO</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.36	0.27	0.26	0.24
	V <sub>MESO</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.06	0.05	0.03	0.03
	D <sub>NLDF</sub> (nm)	0.79	0.80	0.81	0.82
CO <sub>2</sub>	D <sub>NLDF</sub> (nm)	0.51	0.51	0.51	0.51
	D <sub>NLDF</sub> (nm)	0.59	0.59	0.59	0.59
	D <sub>NLDF</sub> (nm)	0.68	0.71	0.69	0.71
	D <sub>NLDF</sub> (nm)	0.82	0.83	0.82	0.83

S<sub>BET</sub>≡área BET considerando efecto de microporos; S<sub>MICRO</sub>≡área de microporos (calculado usando el método t-plot); S<sub>EXT</sub>≡área superficial externa; V<sub>T</sub>≡volumen total; V<sub>MICRO</sub>≡volumen de microporos; V<sub>MESO</sub>≡volumen de mesoporos; D<sub>NLDF</sub>≡diámetro preferencial de poro calculados por el modelo NLDFT. En el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub> se reportan los cuatro tamaños de poro (D<sub>NLDF</sub>) observados en la Figura 3.12b.

### 3.2.7 Conclusiones del efecto de la temperatura de estabilización sobre las propiedades estructurales de las NFC

Los resultados más sobresalientes del efecto de la temperatura de estabilización sobre las propiedades estructurales de las NFC se exponen a continuación:

- La estabilización a temperaturas inferiores a los 250 °C ocasiona una fusión (aglomeración) de las nanofibras, colapsando la estructura fibrilar de los materiales.
- Temperaturas de estabilización entre 270 y 280 °C permiten conservar la estructura fibrosa de las NFC y se favorece el grado de grafitización.
- La estabilización a temperaturas superiores a los 300 °C ocasiona morcelación en las nanofibras.

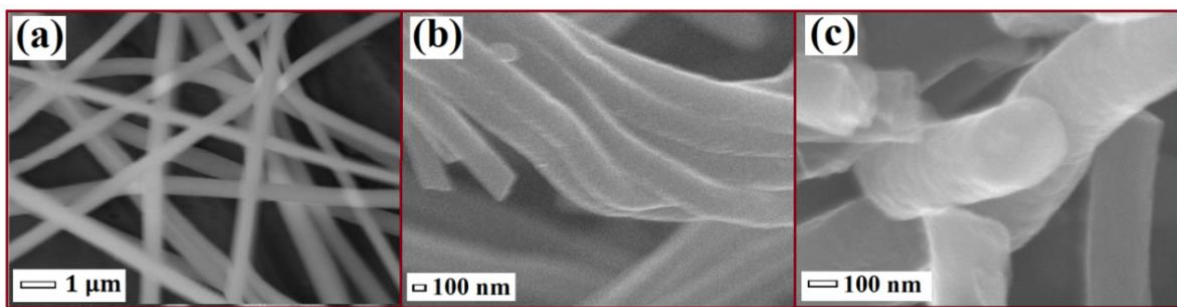
En general, a medida que se incrementa la temperatura de estabilización, disminuye la microporosidad de las NFC. La evaluación de la microporosidad como efecto de la temperatura de estabilización no ha sido un tema muy debatido en el ámbito de investigación. Pero si la importancia de esta etapa en el contexto de la presencia o ausencia de oxígeno. Nunna *et al.* [120] comprobaron que la heterogeneidad estructural de las nanofibras sólo se observa después de un tratamiento con aire, esto significa una mayor proporción de carbonos  $sp^2$  con respecto los carbonos  $sp^3$ ; los carbonos con hibridación  $sp^3$  son favorecidos cuando la estabilización es realizada en vacío. Ellos concluyen que el aumento de las interacciones intermoleculares son facilitadas por la difusión de oxígeno.

### 3.3 Estudio de la temperatura de carbonización

El estudio del efecto de la temperatura de estabilización sobre las propiedades estructurales, permitió discriminar entre las temperaturas evaluadas. Con la finalidad de conservar la estructura fibrosa en las nanofibras de carbono, 270 y 280 °C, parecen ser las más adecuadas; sin embargo, mediante el análisis FTIR, el material estabilizado a 270 °C aún presenta rastros de grupos nitrilo, por lo tanto, recordando que la finalidad de la etapa de estabilización es la eliminación de estos grupos, en este trabajo 280 °C es la temperatura más adecuada y la que se utiliza en la siguiente etapa de este trabajo. En esta etapa, 5 g de NFPAN son estabilizadas a 280 °C y posteriormente divididas en 5 fracciones, cada una carbonizada a 600, 700, 800, 900 y 1000 °C, respectivamente.

#### 3.3.1 Resultados obtenidos mediante SEM

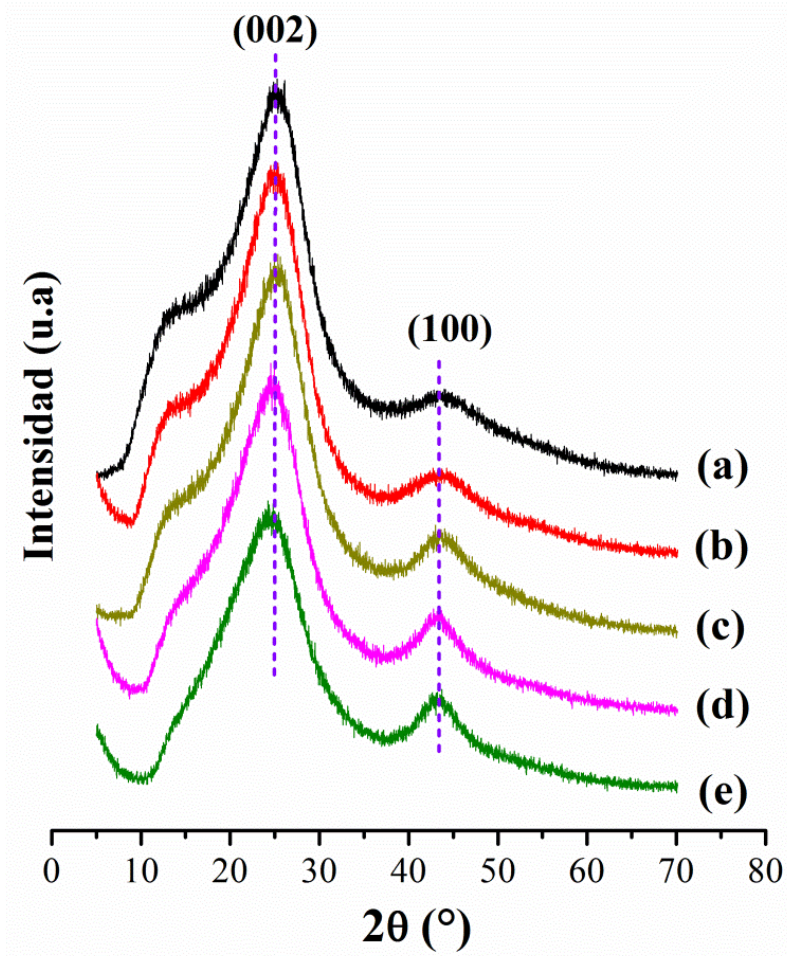
La Figura 3.13 representa micrografías SEM de nanofibras PAN y nanofibras de carbono. Las nanofibras de PAN en la Figura 3.13a muestran una morfología definida, con diámetros que oscilan entre 500 y 600 nm, varios micrómetros de longitud y una estructura entretejida. Después del proceso de carbonización a 1000 °C, ocurre una disminución en el diámetro de las nanofibras, alcanzando diámetros entre 200 y 300 nm (Figura 3.13b y 3.13c), pero conservando su naturaleza fibrosa. En general, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, la longitud y el diámetro de las nanofibras disminuye, lo que parece tener un efecto sobre el área y las propiedades estructurales relacionadas, como se analizará en las secciones siguientes.



**Figura 3.13** Micrografías SEM (a) NFPAN, (b) y (c) NFPAN carbonizadas a 1000 °C.

### 3.3.2 Resultados obtenidos mediante DRX

La Figura 3.14 presenta los difractogramas para las nanofibras de carbono, obtenidas a diferentes temperaturas de carbonización. La señal a  $25^\circ$  en  $2\theta$  corresponde al plano grafítico (002) [116,121], la amplitud entre  $5^\circ$  y  $35^\circ$  en  $2\theta$ , indica que el material presenta una parte amorfa en la estructura de las láminas de carbono. Se puede observar que esta amplitud disminuye al incrementar la temperatura de carbonización, promoviendo la grafitización en las nanofibras de carbono. El incremento del grado de grafitización también se puede observar en el plano (100), el cual a temperaturas altas, muestra una señal más definida y como conclusión de ello, temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$  originan un mejor ordenamiento de las láminas de carbono.



**Figura 3.14** Difractogramas de los materiales: (a) P10C600, (b) P10C700, (c) P10C800, (d) P10C900 y (e) P10E1000.



### 3.3.3 Resultados obtenidos mediante Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las nanofibras de carbono presentados en la Figura 3.15, exhiben los dos picos característicos de los materiales de carbono, centrados en  $1360\text{ cm}^{-1}$  (D) y  $1600\text{ cm}^{-1}$  (G). Recordar que la señal del pico D es atribuida al desorden en las láminas de carbono, mientras que la señal del pico G corresponde al grado de grafitización del material. El aumento en la temperatura de carbonización genera un decremento en la intensidad de la señal del pico D y un incremento en la intensidad de la señal del pico G. Este comportamiento está relacionado con un mejor ordenamiento de las láminas de carbono, es decir, mejor grafitización; ello ratifica los resultados obtenidos mediante DRX, en la sección 3.3.4.

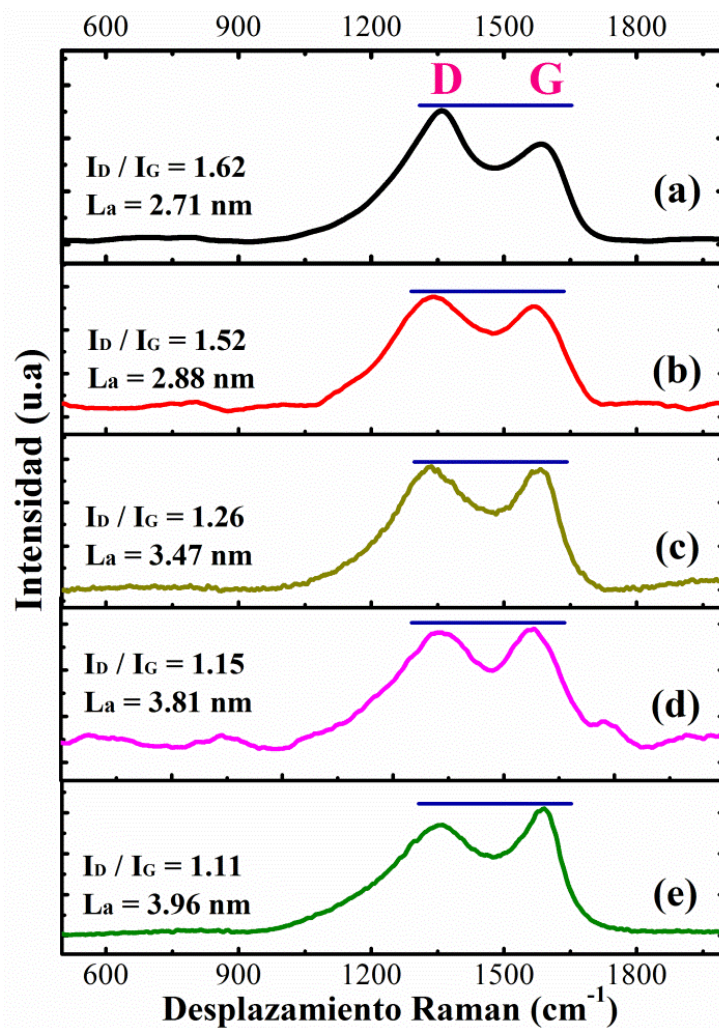


Figura 3.15 Espectros Raman: (a) P10C600, (b) P10C700, (c) P10C800, (d) P10C900 y (e) P10E1000.



Chan Kim *et al.* [116] describieron que la intensidad relativa entre la relación de la banda D y la banda G ( $R = I_D/I_G$ ), depende del grado de grafitización y la alineación de los planos grafiticos; cuanto menor sea el valor R, mayor será la cantidad de agrupaciones  $sp^2$  (grafito) en la muestra. En este trabajo, R se calculó considerando el área bajo la curva de los espectros Raman [116,122]. Para los diferentes materiales, el valor de R disminuye con el incremento en la temperatura de carbonización, representando la transformación de las láminas de carbono desordenadas a láminas con mayor grado de grafitización, esto corrobora cuantitativamente lo que se observa con la disminución e incremento de las señales D y G, respectivamente.

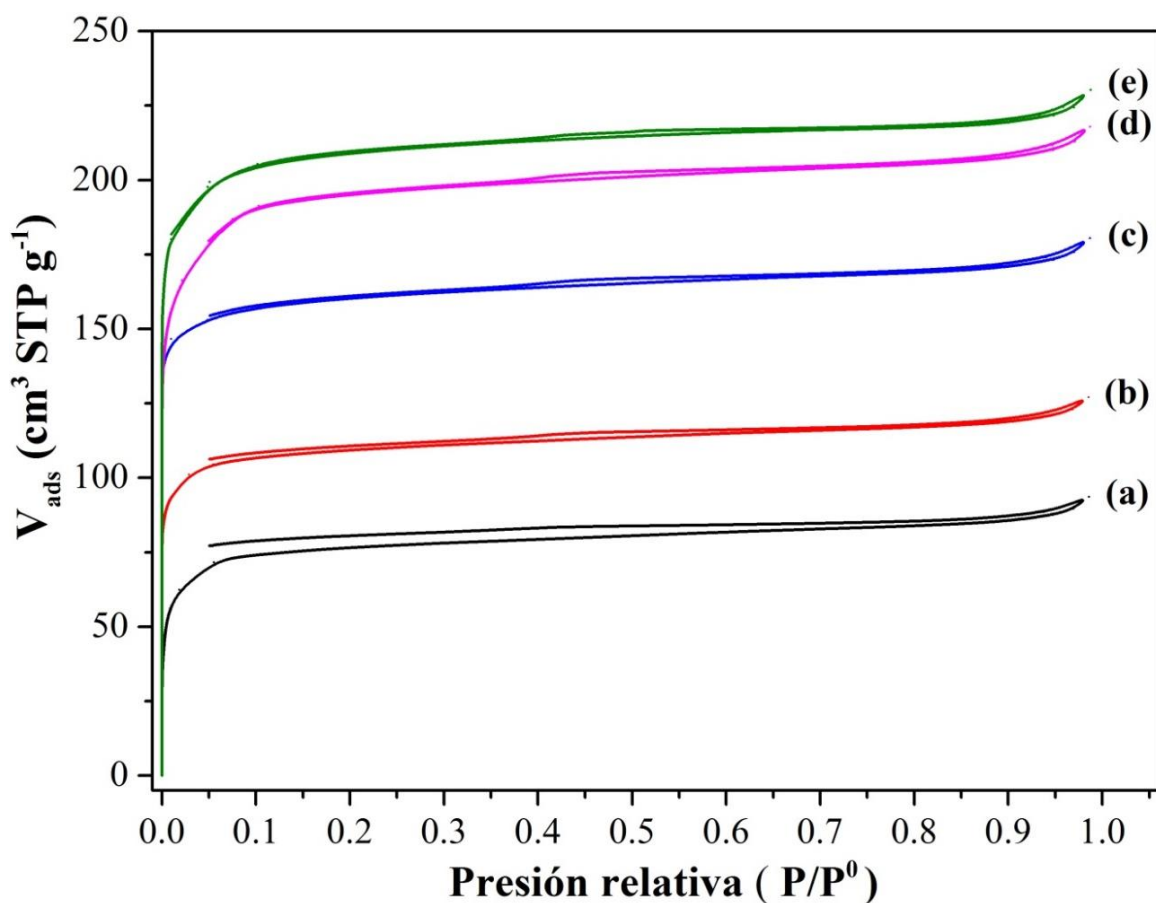
### 3.3.4 Resultados obtenidos mediante adsorción de $N_2$ y de $CO_2$

En la Figura 3.16 se observan las isotermas de adsorción de nitrógeno para los materiales carbonizados a diferentes temperaturas. Con base a la IUPAC, las isotermas presentan una mezcla entre isotermas Tipo II (características de materiales microporosos) e isotermas Tipo IV (características de materiales mesoporosos), para estas últimas con un ciclo de histéresis H4, correspondiente a materiales de carbono micro-meso porosos [87]. Nótese que todos los materiales a presiones relativas menores a 0.1 adsorben más del 80 % del volumen total de nitrógeno adsorbido, este fenómeno es característico de la presencia de microporos estrechos ( $d < \sim 1.0$  nm), debido a las fuertes interacciones adsorbente-adsortivo.

Los ciclos de histéresis de los materiales presentan dos comportamientos: i) los materiales carbonizados a temperaturas superiores a 800 °C muestran un pequeño ciclo de histéresis cerrado, entre 0.35 y 0.70 de presión relativa, asociado a espacios intersticiales de condensación capilar y, ii) los materiales carbonizados a 600 y 700 °C no presenta un ciclo de histéresis cerrado. El primer comportamiento se conoce como fenómeno de fuerza cerrada y ocurre por efecto de red de poros, debido a la presencia de supermicroporos, ultramicroporos, mesoporos e incluso macroporos en nanofibras de carbono, esto conduce a poros interconectados. Cuando la isoterma experimental

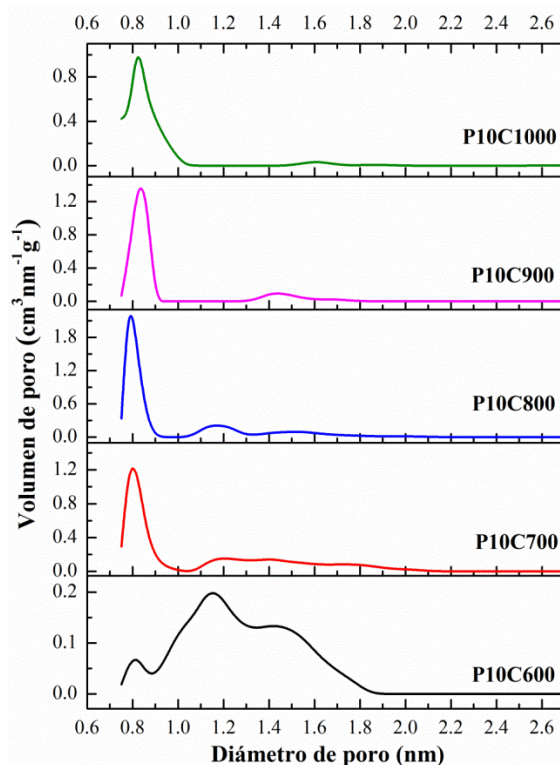
muestra signos de efectos de red de poro, se recomienda utilizar la curva de adsorción para los cálculos de tamaño medio de poro [123]. El ciclo de histéresis no cerrado puede deberse a [94,124–126]:

- i) Una estructura no rígida de las NFC que ocasiona deformación por adsorción o llenado poro.
- ii) El nitrógeno atrapado no se puede liberar porque tiene afinidad por las propiedades heterogéneas de la superficie de las NFC, es decir, el potencial de adsorción de la pared del poro atrapa las moléculas de nitrógeno [127].
- iii) La existencia de los poros en forma de tintero y los posibles residuos de pequeñas cantidades del polímero precursor.



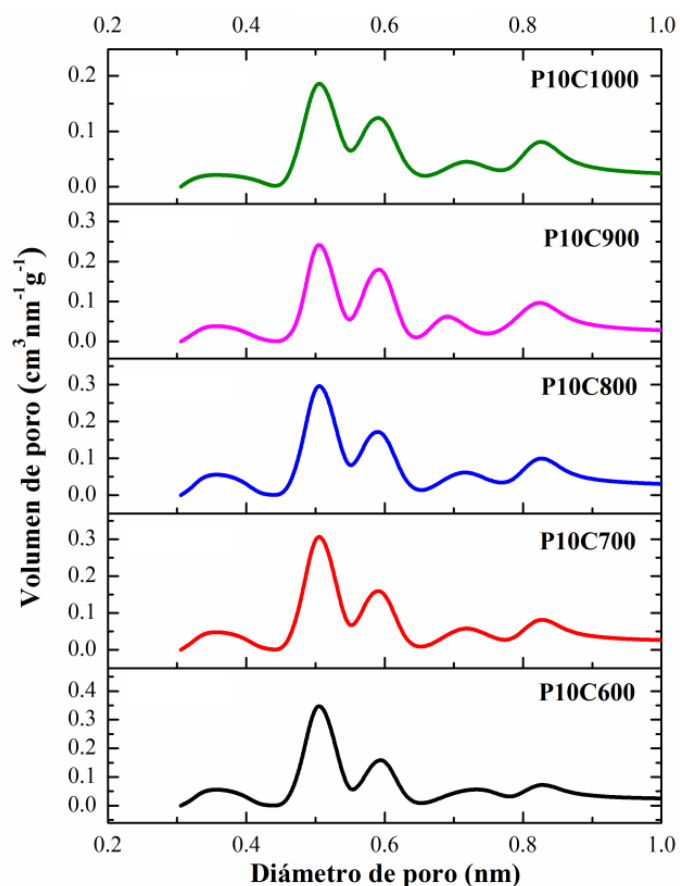
**Figura 3.16** Isotermas de adsorción de nitrógeno de las nanofibras de PAN carbonizadas: (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900 y (e) 1000 °C.

Con base en las isotermas de adsorción de la Figura 3.16, se determinó la función de distribución de tamaño promedio de poro, calculada mediante el modelo NLDFT. En la Figura 3.17 sólo se presentan las curvas correspondientes al intervalo de microporos, diámetros entre 0.7 y 2.0 nm. Debido a que el material es altamente microporoso, la curva correspondiente a mesoporos, diámetros entre 3.0 y 4.0 nm, queda prácticamente imperceptible con respecto a la contribución de la curva de microporos. Observe en la Figura 3.17 que el material P10C600 presenta una curva de distribución de tamaños ancha alrededor de  $\sim 1.3$  nm, lo que significa que la separación entre las diferentes láminas de carbono que forman las nanofibras no es homogénea y van desde 0.7 nm hasta 2.0 nm. A partir del material carbonizado a 700 °C, empieza a predominar una curva con tamaños de poros entre 0.7 y 1.0 nm, aunque aún se puede observar una pequeña proporción correspondiente a tamaños de poros entre 1.0 y 2.0 nm. Cuando se incrementa la temperatura de carbonización, es clara la disminución de los poros mayores a 1.0 nm, por lo tanto, temperaturas de carbonización mayores a 900 °C generan un material con tamaño de poros más uniforme.



**Figura 3.17** NLDFT de nanofibras de carbono obtenidas por la calcinación de NFPAN a diferentes temperaturas.

Con la finalidad de determinar el tamaño promedio de los poros más pequeños (menores a 0.7 nm) se emplean nuevamente isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C. Los resultados obtenidos utilizando el modelo NLDFT se muestran en la Figura 3.18, donde se aprecian distintos tamaños preferenciales de poro en un intervalo de 0.4 a 1.0 nm. A pesar de utilizar el mismo modelo, NLDFT, los resultados utilizando las curvas de adsorción de N<sub>2</sub> no permiten ver tamaños de poros menores a 0.7 nm. Nuevamente es importante destacar que el tamaño de poro de ~0.83 nm, coincide en ambos casos.



**Figura 3.18** NLDFT de las curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> para las nanofibras de carbono.

En la Tabla 3.3 se presentan las propiedades texturales de las nanofibras de carbono. El área superficial específica de los materiales es de 296, 431, 635, 710 y 822 m<sup>2</sup>/g para P10C600, P10C700, P10C800, P10C900 y P10C1000, respectivamente. Como ha ocurrido en las técnicas de caracterización anteriores, el incremento en la temperatura de carbonización genera un aumento en el área superficial específica. Lo

mismo ocurre con el volumen total adsorbido de nitrógeno, en un intervalo de 0.14 a 0.34 cm<sup>3</sup>/g para P10C600 y P10C1000, respectivamente. Reiteradamente, más del 80 % del volumen total adsorbido, corresponde al volumen de microporos presentes en las nanofibras de carbono, estos resultados concuerdan a los reportados en la literatura [62,128,129]. Referente a los valores determinados por las curvas de distribución de tamaño promedio de poros, el uso de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> permite determinar supermicroporos (0.7 a 2.0 nm) y las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> permiten determinar incluso ultramicroporos (<0.7 nm).

**Tabla 3.3** Propiedades texturales de las NFC carbonizadas a diferentes temperaturas.

ADSORBATO	PROPIEDADES TEXTURALES	P10C600	P10C700	P10C800	P10C900	P10C1000
N <sub>2</sub>	S <sub>BET-M</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	296	431	635	710	822
	S <sub>MICRO</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	266	398	597	665	779
	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	30	33	38	45	43
	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.14	0.19	0.27	0.33	0.34
	V <sub>MICRO</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.11	0.16	0.24	0.29	0.30
	V <sub>MESO</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
	D <sub>NLDF</sub> (nm)	1.15	0.80	0.80	0.83	0.83
CO <sub>2</sub>	D <sub>NLDF</sub> (nm) C1	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
	D <sub>NLDF</sub> (nm) C2	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
	D <sub>NLDF</sub> (nm) C3	0.73	0.72	0.72	0.70	0.72
	D <sub>NLDF</sub> (nm) C4	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83

S<sub>BET</sub>≡área BET considerando efecto de microporos; S<sub>MICRO</sub>≡área de microporos (calculado usando el método t-plot); S<sub>EXT</sub>≡área superficial externa; V<sub>T</sub>≡volumen total; V<sub>MICRO</sub>≡volumen de microporos; V<sub>MESO</sub>≡volumen de mesoporos; D<sub>NLDF</sub>≡diámetro preferencial de poro calculados por el modelo NLDFT. En el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub> se reportan los cuatro tamaños de poro (D<sub>NLDF</sub>) observados en la Figura 3.18.

### 3.3.5 Resultados obtenidos mediante XPS

La composición superficial elemental de NFC y PAN fue estudiada mediante un análisis XPS que se muestra en la Figura 3.19. En los espectros mostrados se pueden identificar principalmente tres elementos: carbono, nitrógeno y oxígeno. La composición de C, O y N (% en peso) se calculó a partir del área bajo la curva de cada una de las señales (Tabla 3.4). Con el incremento en la temperatura de carbonización: i) el O 1s tiene una variación pequeña, ii) el C 1s presenta un aumento gradual de 73 a 91 % y iii) el N 1s disminuye de 25 a 5 %. Nótese que la señal de N 1s para el PAN presenta el valor más alto con respecto a todos los materiales carbonizados; este comportamiento está relacionado con la falta de tratamiento térmico y se toma como referencia para comparar los cambios en la concentración de nitrógeno de los materiales carbonizados.

**Tabla 3.4** Análisis elemental de C, N y O mediante XPS (% peso).

Material	C 1s	N 1s	O 1s
PAN	73	25	2
P10C600	78	16	6
P10C700	82	13	5
P10C800	85	9	6
P10C900	90	5	5
P10C1000	91	5	4



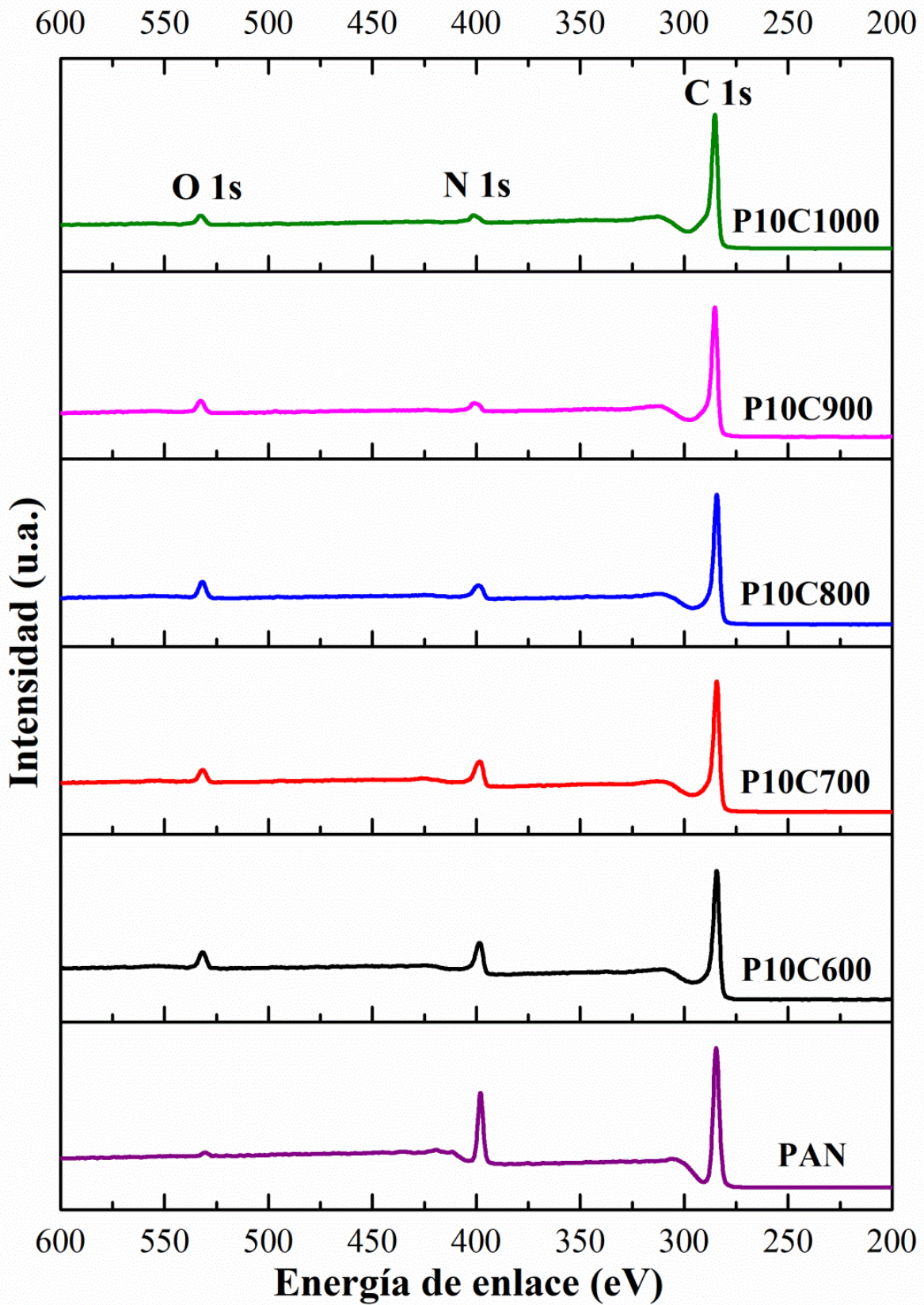
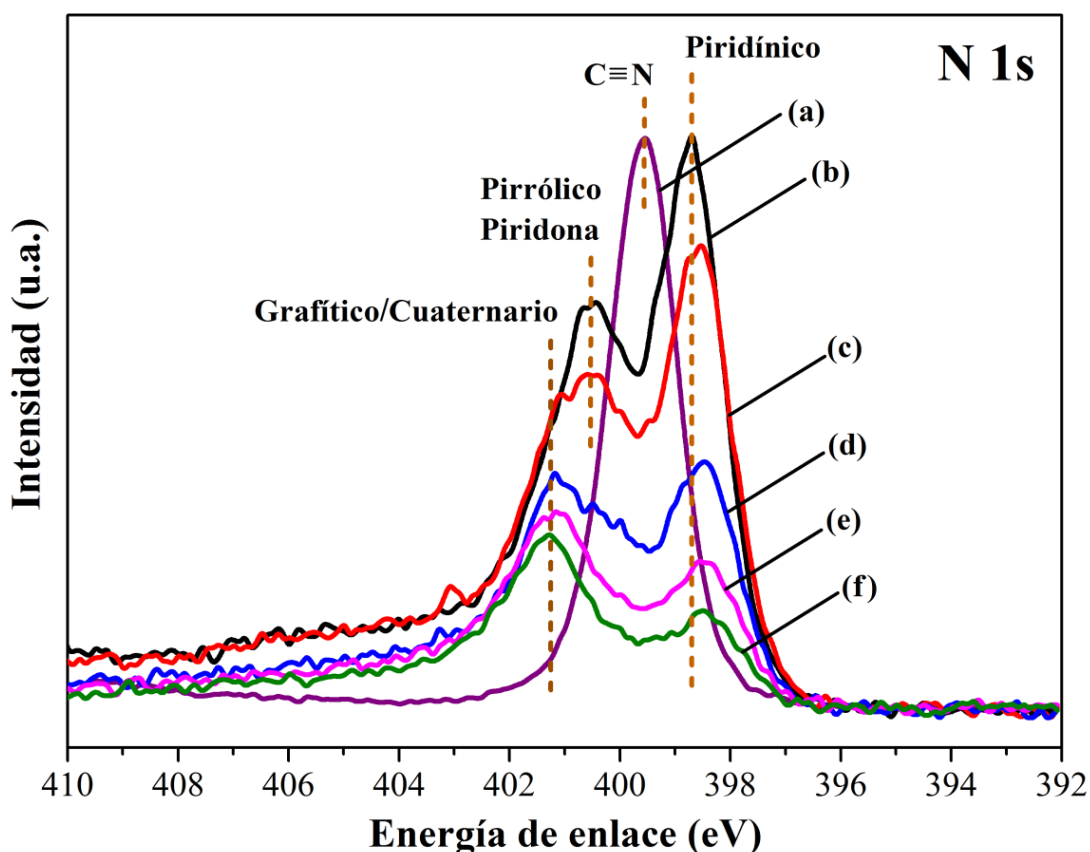


Figura 3.19 Espectros generales XPS para el material precursor (PAN) y los materiales carbonizados.



Los espectros generales de XPS permiten identificar los elementos presentes en los materiales; sin embargo, para obtener un estudio más específico sobre alguno de los elementos, es necesario recurrir a los espectros de alta resolución, enfocando el análisis en el elemento en cuestión. En este trabajo, el interés está enfocado en las diferentes especies de nitrógeno presentes en las nanofibras de carbono. En la Figura 3.20 se muestran los espectros de alta resolución para N 1s. Observe que para el PAN, el espectro presenta un sólo máximo, centrado en 399.5 eV, característico de los enlaces nitrilo ( $C \equiv N$ ). En los espectros de la Figura 3.11 se aprecian principalmente tres especies de nitrógeno predominantes, piridínicos, pirrólicos/piridona y grafíticos/cuaternarios.



**Figura 3.20** XPS de alta resolución de N 1s en (a) NFPAN y NFPAN carbonizadas a diferentes temperaturas (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C y (f) 1000 °C.

La cuantificación de las diferentes especies de nitrógeno se realizó mediante la desconvolución de cada uno de los espectros mostrados en la Figura 3.20. En la Figura 3.21 se presenta la desconvolución de uno de ellos con las diferentes especies de nitrógeno, asignando principalmente siete señales: i) residuos de PAN (397.8 eV), ii) nitrógeno piridínico (398.8 eV), iii) grupos nitrilos  $C\equiv N$  (399.5 eV), iv) nitrógeno pirrólico/piridona (400.5 eV), v) nitrógeno cuaternario/grafítico (401.8 eV), vi) nitrógeno piridínico con especies oxidadas (403.1 eV) y vii) nitrógeno quimisorbido/transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  (405.12 eV). Pels *et al.* mencionaron que el entorno químico del átomo en la estructura de piridona es similar al nitrógeno pirrólico, en ambos, el átomo de nitrógeno contribuye con dos electrones “p” al sistema, mientras que el átomo de hidrógeno está unido en el plano del anillo; por lo tanto, en las mediciones XPS, la piridona no se puede distinguir del nitrógeno pirrólico [130].

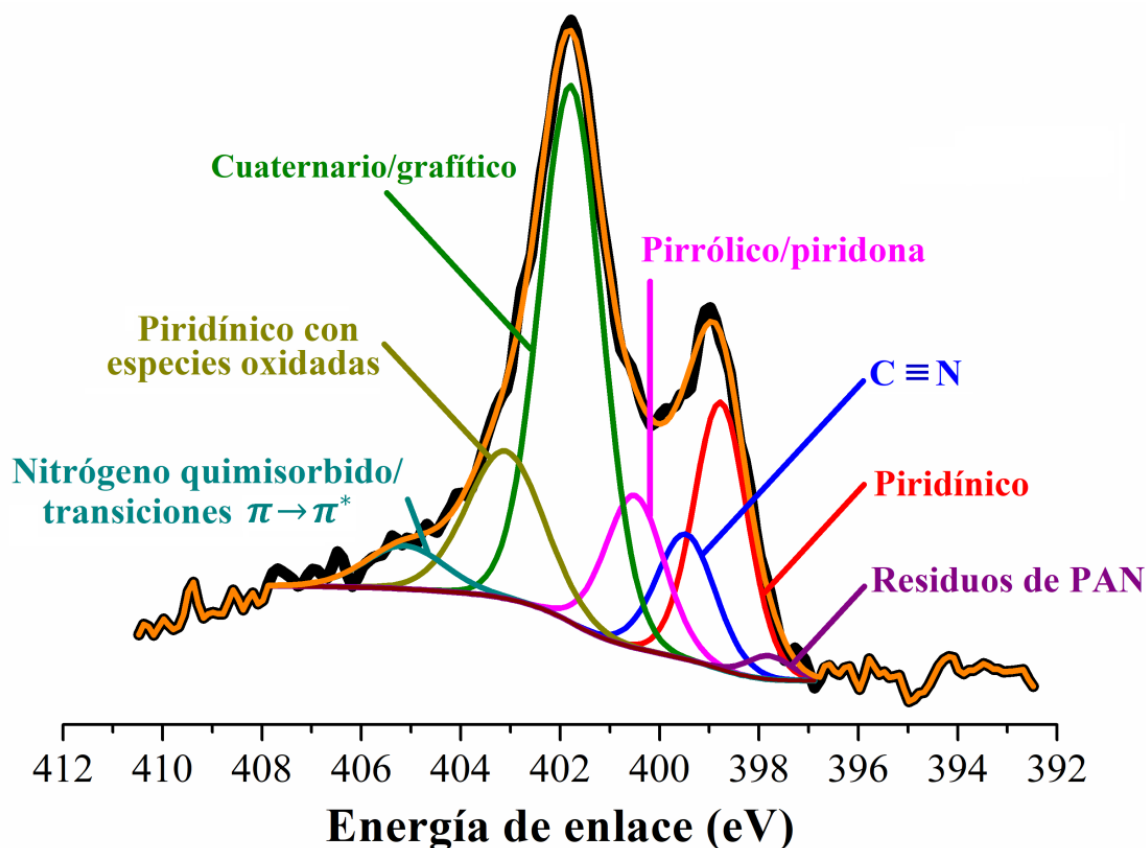
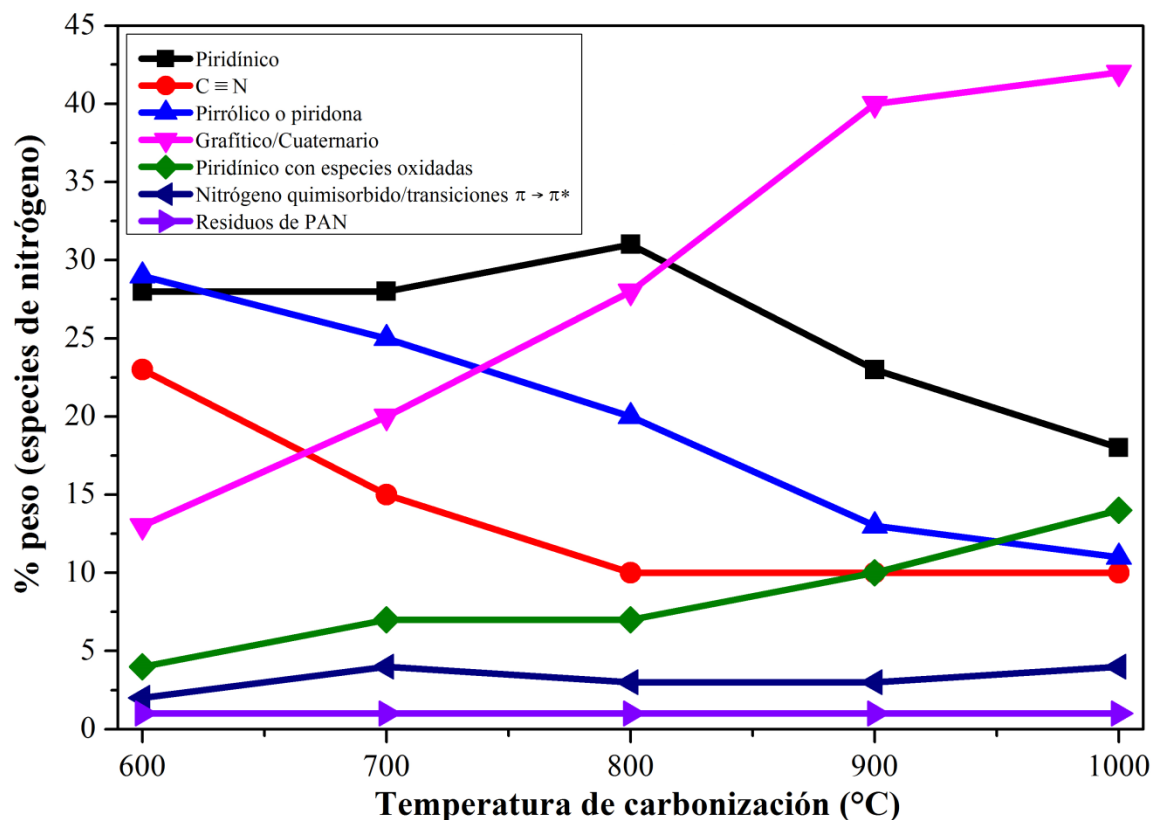


Figura 3.21 Desconvolución de un espectro de alta resolución de XPS para N 1s del material P10C900.

La Tabla 3.5 y Figura 3.22 muestran la contribución de las especies de nitrógeno para todos los materiales, obtenidas a través de la desconvolución de los espectros XPS de alta resolución para N1s. En los materiales carbonizados a 600 y 700 °C predominan los nitrógenos piridínicos y nitrógenos pirrólicos; temperaturas superiores a 800 °C muestran una disminución en ambas especies, y ahora los grupos dominantes son los nitrógenos cuaternarios. Todos los materiales presentan una pequeña proporción de grupos funcionales ciano ( $C\equiv N$ ) procedentes del polímero utilizado para la síntesis de nanofibras de carbono; la cantidad de estos grupos disminuye a medida que aumenta la temperatura de carbonización.

**Tabla 3.5** Especies de nitrógeno encontradas por la desconvolución de los espectros de alta resolución de XPS para N 1s (% peso).

Nombre	P10C600	P10C700	P10C800	P10C900	P10C1000
Piridínico	28	28	31	23	18
$C \equiv N$	23	15	10	10	10
Pirrólico o piridona	29	25	20	13	11
Cuaternario o grafitico	13	20	28	40	42
Piridínico con especies oxidadas	4	7	7	10	14
Nitrógeno quimisorbido y transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$	2	4	3	3	4
Residuos de PAN	1	1	1	1	1



**Figura 3.22** Diferentes especies de nitrógeno presentes en las NFC carbonizadas a diferentes temperaturas (% peso).

### 3.3.6 Conclusiones del efecto de la temperatura de carbonización sobre las propiedades estructurales de NFC

Para el grupo de materiales de las NFPAN estabilizadas a 280 °C y carbonizadas a 600, 700, 800, 900 y 1000 °C, el incremento en la temperatura de carbonización ocasiona diferentes cambios estructurales y químicos, como los que exponen continuación:

- i) aumento en el grado de grafitización.
- ii) aumento en la microporosidad y el área superficial específica.
- iii) aumento en el contenido de carbono y disminución en el contenido de nitrógeno.

La presencia o ausencia de las diferentes especies de nitrógeno, favorecen el campo de aplicación de NFC. La temperatura de carbonización delimita la cantidad de las diferentes especies de nitrógeno tales como: piridínico, pirrólico, piridona, cuaternario o grafito, piridínico con especies oxidadas y nitrógeno quimisorbido [60,61,67,130,131]. Temperaturas de carbonización inferiores a los 800 °C favorecen la presencia de nitrógenos piridínicos y temperaturas de carbonización superiores a los 800 °C favorecen la presencia de nitrógenos cuaternarios/grafíticos. La influencia de estos grupos se corrobora en el siguiente capítulo, donde se realizan diferentes experimentos electroquímicos para la evaluación de NFC en la electrorreducción de oxígeno y pruebas de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub>.

Las NFC sintetizadas en este trabajo, además de la ventaja de una síntesis directa, conservan la estructura fibrilar (microporos) libre de aglomerados, lo que no ocurre en materiales que son dopados post-síntesis, ya que en estas nanofibras se generan cambios estructurales. Por ejemplo, Panomsuwan *et al.* [64] dopan nanofibras de carbono con 2-cianopiridina y sus micrografías muestran la formación de aglomerados alrededor de las NFC, asimismo una disminución en el grado de grafitización (ordenamiento de las láminas de carbono). Lo mismo ocurre con las NFC dopadas con polipirrol del grupo de Chen *et al.* [62]. Ellos además de adicionar grupos pirrólicos, polimerizan las nanofibras en un flujo controlado de nitrógeno a diferentes temperaturas, un procedimiento similar al realizado en este trabajo; sin embargo, los aglomerados que se forman alrededor de las nanofibras impiden incrementar el área superficial a valores superiores a los 550 m<sup>2</sup>/g, puesto que los aglomerados formados crean un bloqueo de poros. En general, en la mayoría de los casos de dopajes post-síntesis de materiales de carbono surge este problema, es decir, los grupos funcionales que se adicionan no necesariamente pasan a formar enlaces químicos conservando la morfología de los materiales de partida, si no que adicionalmente se forman aglomerados independientes de las estructuras pristine, lo cual puede impedir una adecuada difusión.

## **CAPÍTULO IV. UTILIZACIÓN DE LAS NFC EN DIFERENTES PROCESOS FISICOQUÍMICOS**

Las grandes mentes discuten ideas; las mentes promedio discuten acontecimientos; las mentes pequeñas discuten con la gente.

*Eleanor Roosevelt*

El control de las propiedades estructurales (microporosidad) y químicas (presencia de diferentes especies de nitrógeno) de las NFC mediante la modificación en la temperatura de calcinación, permite seleccionar diferentes campos de aplicación como: catalizadores en celdas de combustible y adsorbentes en la captura de vapores de CO<sub>2</sub>. A continuación, se presentan algunos resultados importantes de pruebas electroquímicas para la aplicación de NFC como catalizadores en la electroreducción del oxígeno y pruebas de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub>.

## 4.1 Actividad electrocatalítica en NFC: Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

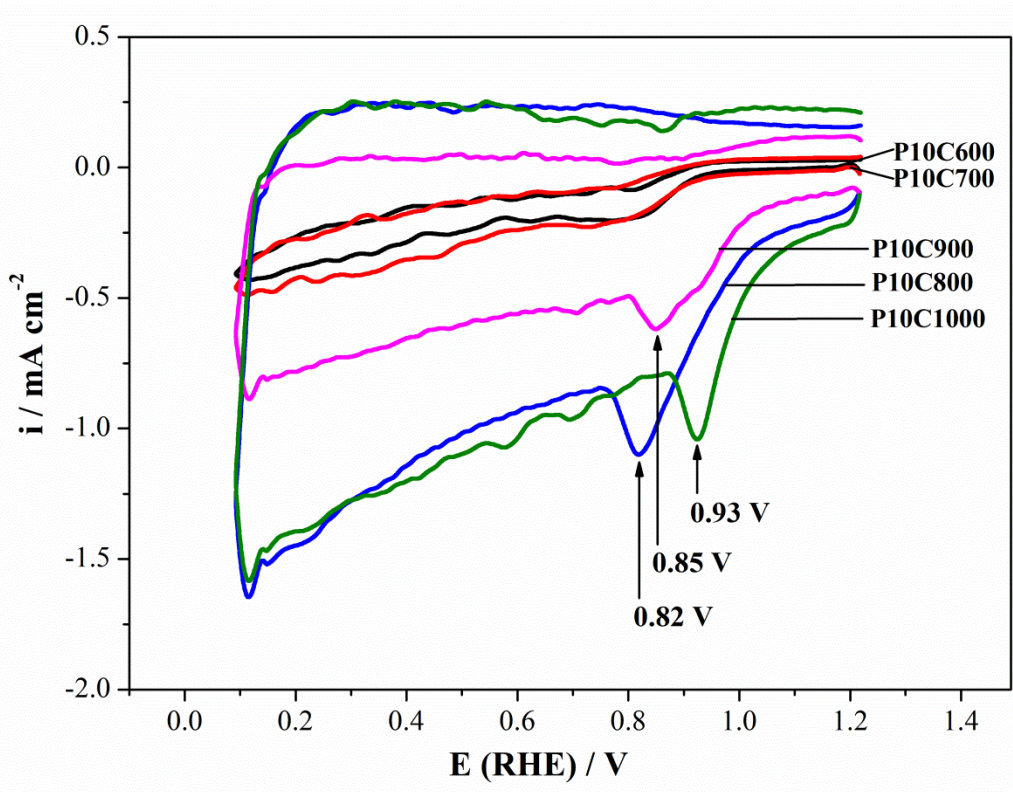
La primera técnica electroquímica utilizada en este trabajo es la voltamperometría cíclica. La Figura 4.1 muestra las curvas CV de las NFC en electrolito saturado de  $O_2$ . Cuando los materiales se analizan en presencia de  $N_2$ , sólo se observa un comportamiento capacitivo; sin embargo, cuando el experimento se realiza en electrolito saturado con oxígeno, se observa la presencia de un pico de reducción bien definido a potenciales entre 0.8 y 1.0 V vs RHE<sup>18</sup>, para los materiales carbonizados a temperaturas superiores a 800 °C, esto indica actividad para la reducción de oxígeno. Por otro lado, las muestras carbonizadas a temperaturas inferiores a 800 °C no presentan un pico de reducción bien definido, pero sí un ligero incremento en la corriente, indicativo de una actividad mucho más baja hacia la RRO.

Comparando estos resultados con los resultados obtenidos mediante los experimentos de XPS, es evidente que aunque la cantidad de especies de nitrógeno encontradas en las nanofibras carbonizadas a 600 y 700 °C es mayor, la falta de nitrógeno cuaternario (o la menor cantidad de ellas) es la principal causa de una pobre actividad electrocatalítica; además, estos materiales presentan un menor grado de grafitización, como se mostró con los resultados obtenidos mediante los espectros Raman, lo que influye significativamente en la conductividad del material. La posición de los picos asociados a la RRO (pico de reducción de  $OH_{ads}$ ) en los experimentos de CV, se desplazan positivamente como consecuencia del incremento en la temperatura de carbonización, por lo que se observa directamente el efecto catalítico de tales grupos de nitrógeno, es decir, cuanto mayor es la temperatura de carbonización menor es el sobrepotencial de la RRO.

---

<sup>18</sup> RHE → Electrodo Estándar de Hidrógeno también llamado Electrodo Normal de Hidrógeno.

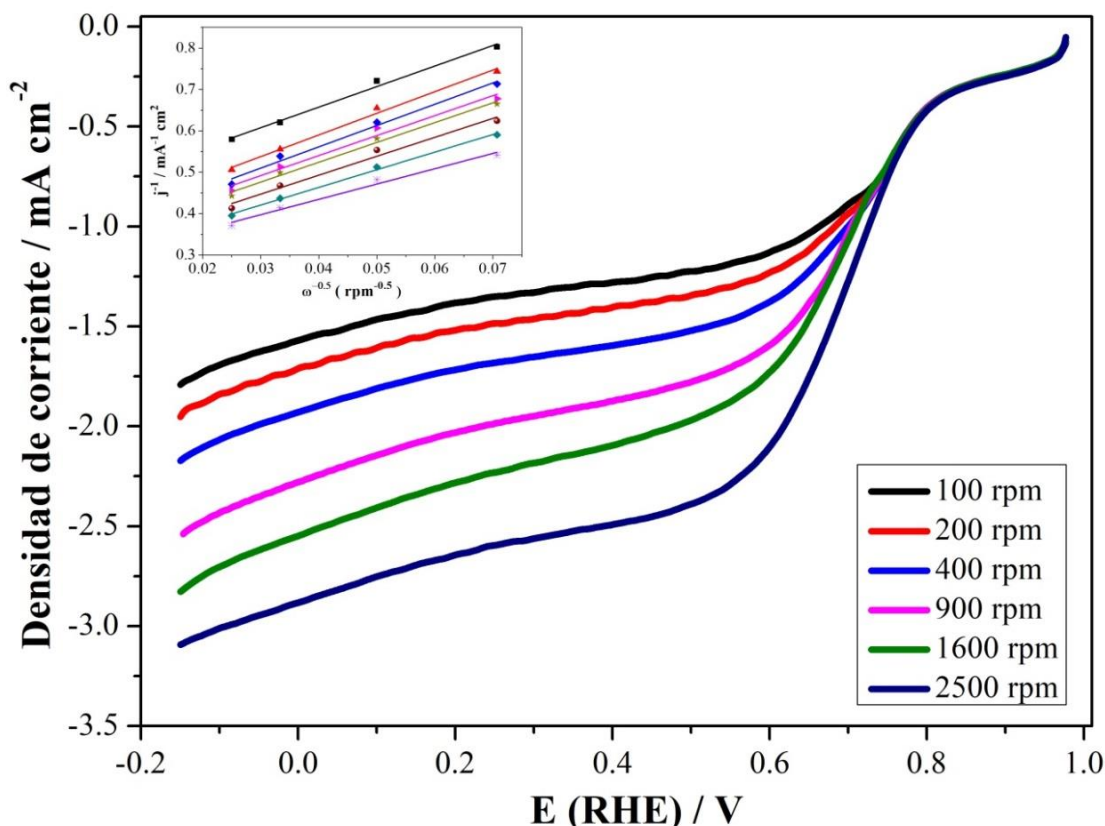




**Figura 4.1** Voltamperograma de NFC en solución 0.1 M KOH saturada con oxígeno,  $v=5$  mV/s.

A continuación, se representan las curvas de polarización de las nanofibras de carbono, obtenidas mediante el uso de un electrodo de carbón vítreo en un disco rotario a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm), en un medio alcalino 0.1 M KOH. En la Figura 4.2 se muestran las curvas de polarización para el material carbonizado a 900 °C. Los materiales carbonizados a 600, 700, 800 y 1000 °C también cuentan con sus respectivas curvas de polarización (sólo se muestra para un material con fines ilustrativos), la finalidad de ello es poder determinar los gráficos tipo Tafel<sup>19</sup> para cada uno de los materiales, lo cual proporcionará información con mayor precisión sobre la actividad catalítica de los materiales. Los resultados indican un alto potencial de circuito abierto (OCP) para todas las muestras; además, el OCP se desplaza hacia potenciales más positivos a medida que aumenta la temperatura de carbonización (Tabla 4.1).

<sup>19</sup> Los cálculos realizados para la obtención de los gráficos de Tafel consideraron los procedimientos establecidos por Bard *et al.* en *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*.



**Figura 4.2** Curvas de polarización de EDR a diferentes velocidades de rotación,  $v=5$  mV/s, obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, para el material carbonizado a 900 °C. Figura de la parte superior izquierda: pendientes Koutecky-Levich de RRO a diferentes potenciales (0.6 a 0.3 V) para las NFC.

A partir del uso de las curvas de polarización de la Figura 4.2 a diferentes potenciales y la ecuación 4.1 de Koutecky-Levich, se pueden calcular las corrientes cinéticas ( $j_k$ ). Todos los términos en la ecuación de Koutecky-Levich son constantes a excepción de la velocidad de rotación; por lo tanto, es posible graficar  $J^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  [110,112,113].

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{0.62 * n * F * C_0 * D_0^{2/3} * v^{-1/6} * \omega^{1/2}} + \frac{1}{n * F * k * C_0} = \frac{1}{B * \omega^{1/2}} + \frac{1}{j_k} \quad (4.1)$$

Donde,  $j$  es la densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>),  $\omega$  es la velocidad de rotación del electrodo de trabajo (rpm),  $j_k$  es la densidad de corriente cinética límite (mA/cm<sup>2</sup>),  $k$  = constante de velocidad de transferencia de electrones,  $B$  es la pendiente de la ecuación y engloba  $n$  = número de electrones transferidos,  $C_0$  = concentration de la especie

activa,  $D_0$  = coeficiente de difusión de  $O_2$  en el electrolito,  $\nu$  = viscosidad cinemática del electrolito.

Debido a que las corrientes no alcanzan un valor límite, se calcula la corriente límite a través de la obtención de pendientes promedio experimentales ( $B$  de la Ecuación 4.1). Las pendientes de la Ecuación 4.2 se muestran en la parte superior izquierda de la Figura 4.2.

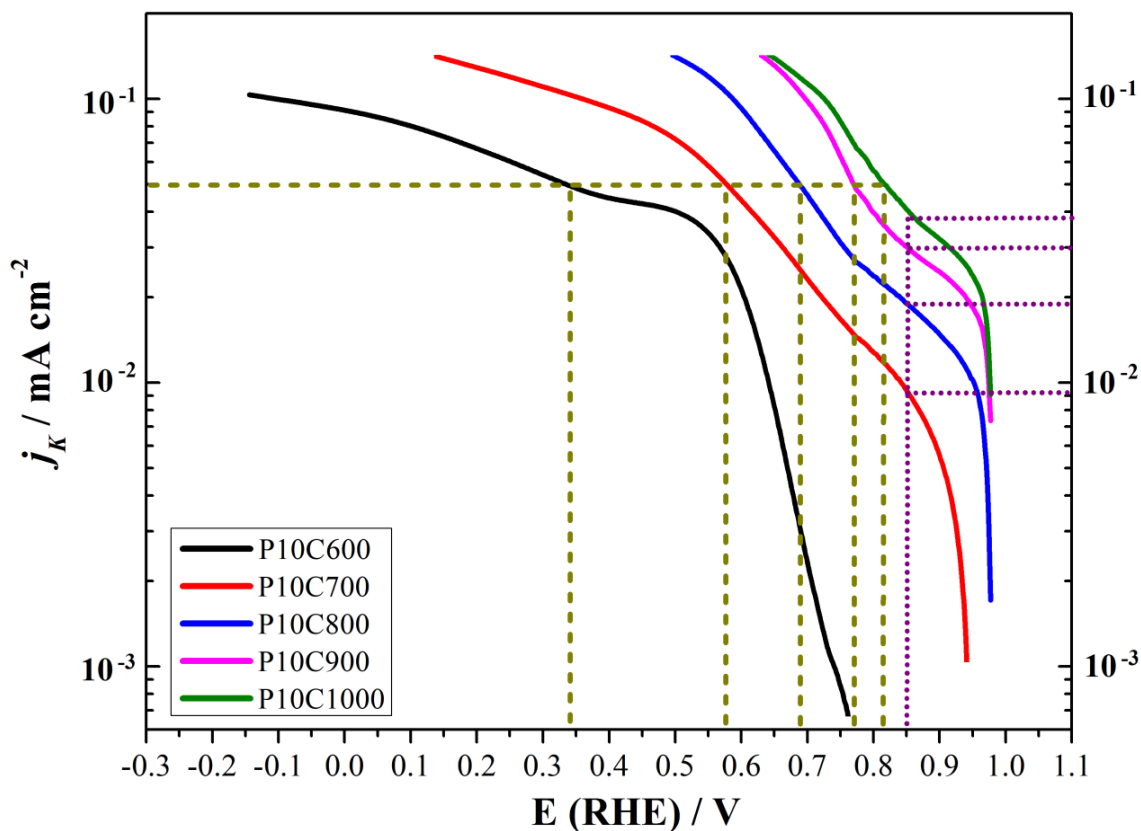
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{B * \omega^{1/2}} \quad (4.2)$$

Por lo tanto, una vez conocida la corriente límite se determina la contribución cinética a la corriente total por medio de la Ecuación 4.3. Esta corriente se conoce como corriente cinética corregida por transporte de masa.

$$j_k = \frac{j * B * \omega^{0.5}}{(B * \omega^{0.5}) - j} \quad (4.3)$$

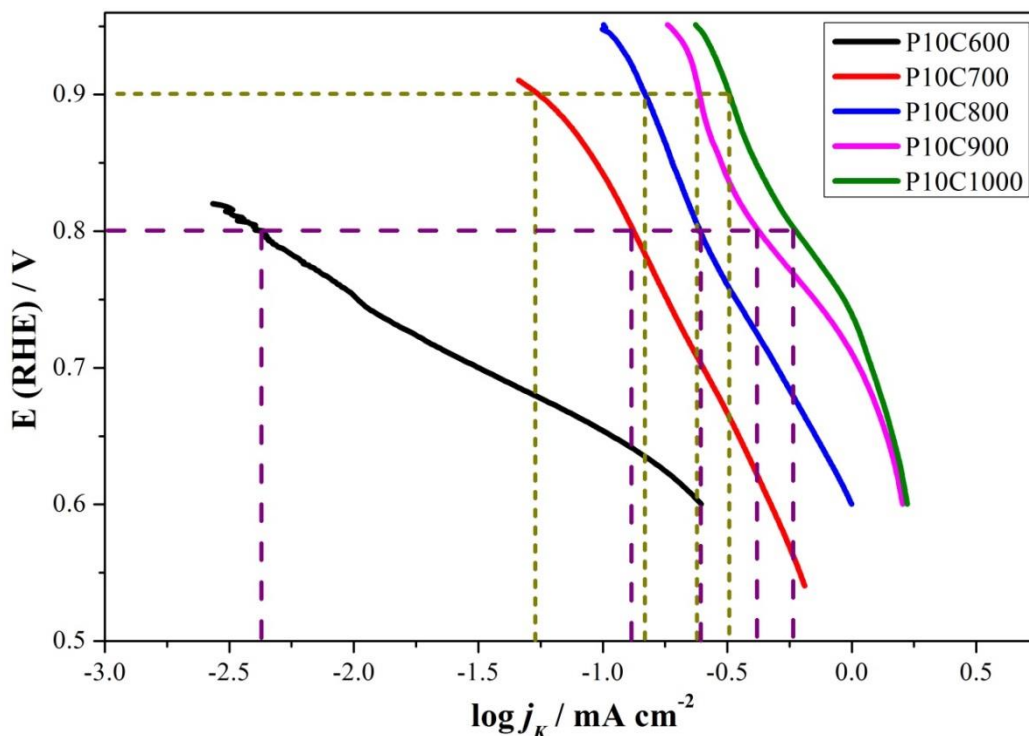
Los gráficos obtenidos a partir del procesamiento de datos se presentan en la Figura 4.3 y 4.4. Las líneas punteadas permiten una evaluación más detallada de la actividad electrocatalítica. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de una comparación del potencial alcanzado a 0.5 y 0.1 mA/cm<sup>2</sup> y la variación de la densidad de corriente a potenciales de 0.65, 0.75 y 0.85 V (RHE). El incremento en la temperatura de carbonización genera una mayor densidad corriente al mismo potencial, lo que resulta en una mayor actividad catalítica (líneas punteadas de color purpura). Por otro lado, a una densidad de corriente constante de 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, el potencial se desplaza hacia valores más positivos, lo que implica un menor sobrepotencial para alcanzar la misma corriente (líneas punteadas de color verde militar). Por lo tanto, el material P10C1000 tiene una mayor actividad catalítica para la RRO en comparación con el material P10C600. Lo anterior permite concluir que el proceso de carbonización de NFPAN (uso de diferentes temperaturas), puede usarse para controlar la cantidad y tipo de especies de nitrógeno, así como el grado de grafitización y el área superficial

específica; las cuales influyen en las propiedades electrocatalíticas en la RRO. Destacando estos materiales sobre los materiales gráfiticos no dopados y, lo que es más importante, sin el uso de electrocatalizadores de metales nobles.



**Figura 4.3** Gráfica tipo Tafel corregida por transferencia de masa para la RRO<sup>20</sup>, obtenida a partir de las curvas de polarización de los experimentos de RDE de la Figura 4.2 y de la ecuación 4.3.

<sup>20</sup> Las líneas punteadas de color verde militar ubican la diferencia en potencial para obtener la misma densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) y las líneas punteadas de color púrpura indican la variación de la densidad de corriente a un potencial (V) constante.



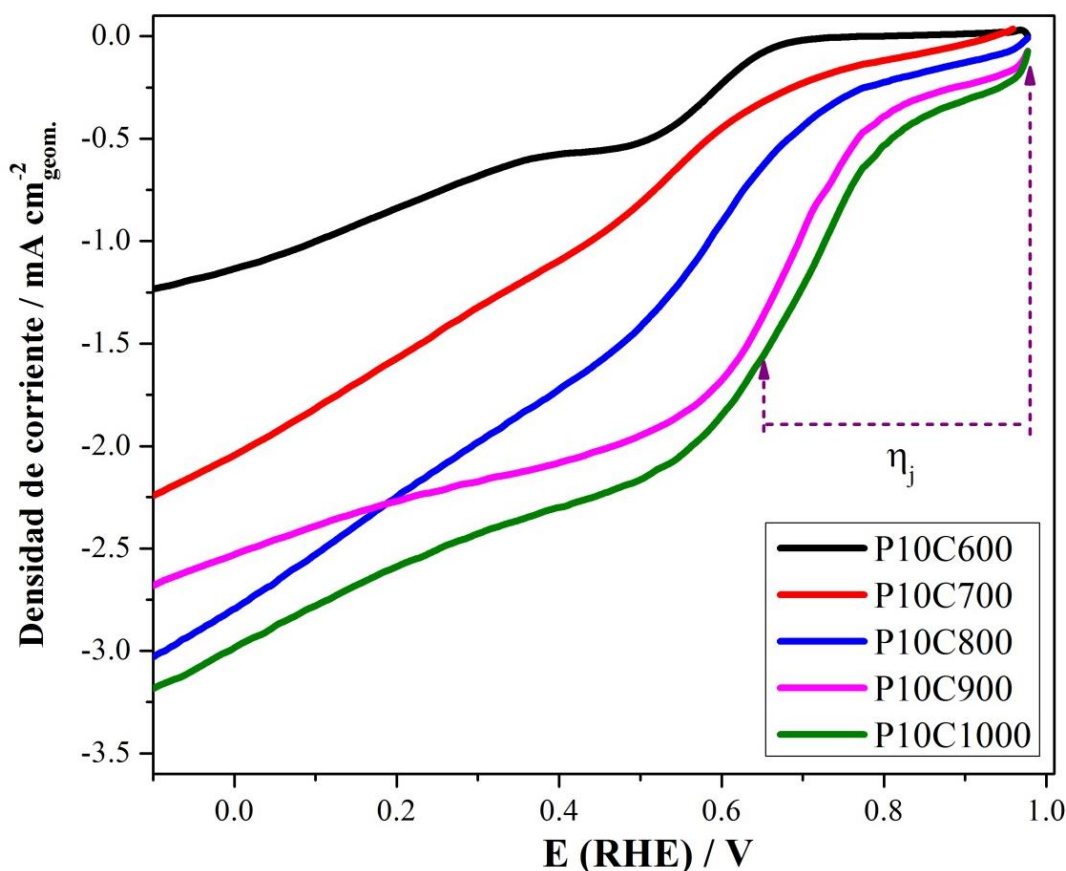
**Figura 4.4** Gráfica tipo Tafel corregida por transferencia de masa para la RRO.

**Tabla 4.1** Propiedades electroquímicas de las nanofibras de carbono.

	E (RHE) @ $j_k=0.5\text{mA}/\text{cm}^2$	E (RHE) @ $j_k=0.1\text{mA}/\text{cm}^2$	$j_k$ (mAcm <sup>-2</sup> ) @ 0.65 V (RHE)	$j_k$ (mAcm <sup>-2</sup> ) @ 0.75 V (RHE)	$j_k$ (mAcm <sup>-2</sup> ) @ 0.85 V (RHE)
P10C600	0.34	0.64	0.07	0.01	0.00
P10C700	0.58	0.84	0.32	0.17	0.09
P10C800	0.69	0.95	0.64	0.32	0.19
P10C900	0.77	0.97	1.29	0.64	0.30
P10C1000	0.82	0.98	1.38	0.85	1.40

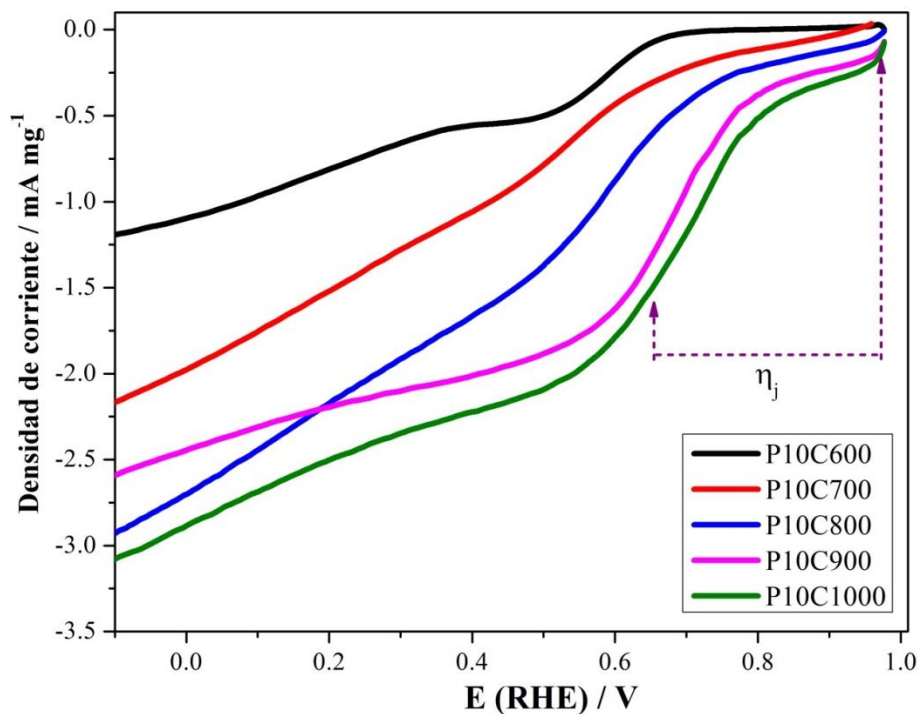
Con la finalidad de determinar que propiedad influye en mayor proporción para mejorar la actividad electrocatalítica hacia la RRO en las NFC, las curvas de polarización de los experimentos EDR representados en las Figura 4.5-4.7, muestran los cambios asociados a cada material a 1600 rpm con base en el área geométrica (cm<sup>2</sup>), la cantidad de material activo (mg) y el área BET (m<sup>2</sup>/g). Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran un comportamiento muy similar, una disminución del sobrepotencial ( $\eta_j$ )

para alcanzar la misma densidad de corriente con respecto al incremento de la temperatura de carbonización (predominación de las especies cuaternarias/gráficas). Sin embargo, como el área BET de las muestras se incrementa a medida que aumenta la temperatura de calcinación, el incremento en la actividad catalítica también podría estar relacionado con un incremento en el área superficial. Por lo tanto, para determinar si el aumento de la densidad de corriente se debe a la cantidad de nitrógeno cuaternario o al incremento del área superficial específica, las curvas de polarización se normalizaron al área superficial específica (Figura 4.7). En esta gráfica se observa que la corriente límite es similar para todos los materiales, pero el sobrepotencial para la RRO sigue las mismas tendencias previamente discutidas; por lo tanto, el incremento en la actividad catalítica se debe principalmente a una mayor predominación de las especies de nitrógeno gráfico/cuaternario en la superficie de los electrocatalizadores.

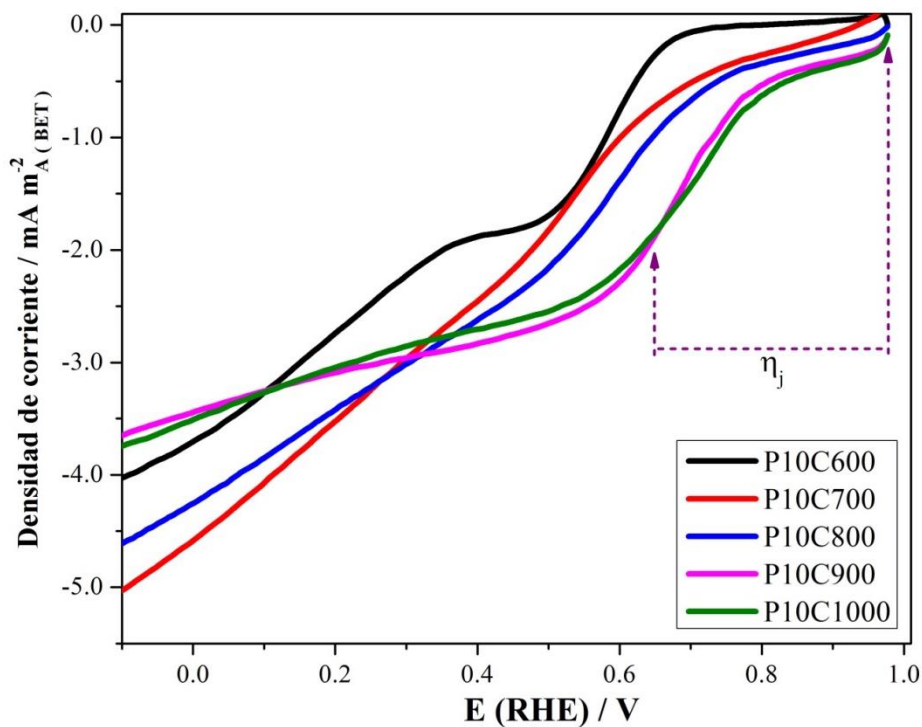


**Figura 4.5** Curvas de polarización ( $v=5$  mV/s), obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, a una velocidades de rotación de 1600 rpm. Densidad de corriente por área geométrica (Área = 0.125 cm<sup>2</sup>).





**Figura 4.6** Curvas de polarización ( $v=5$  mV/s), obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, a una velocidades de rotación de 1600 rpm. Densidad de corriente gravimétrica (material activo = 0.13 mg).



**Figura 4.7** Curvas de polarización ( $v=5$  mV/s), obtenidas en una solución acuosa 1 M KOH, saturada con oxígeno, a una velocidades de rotación de 1600 rpm. Densidad de corriente por área BET (Datos del área BET obtenidos de Tabla 3.3).

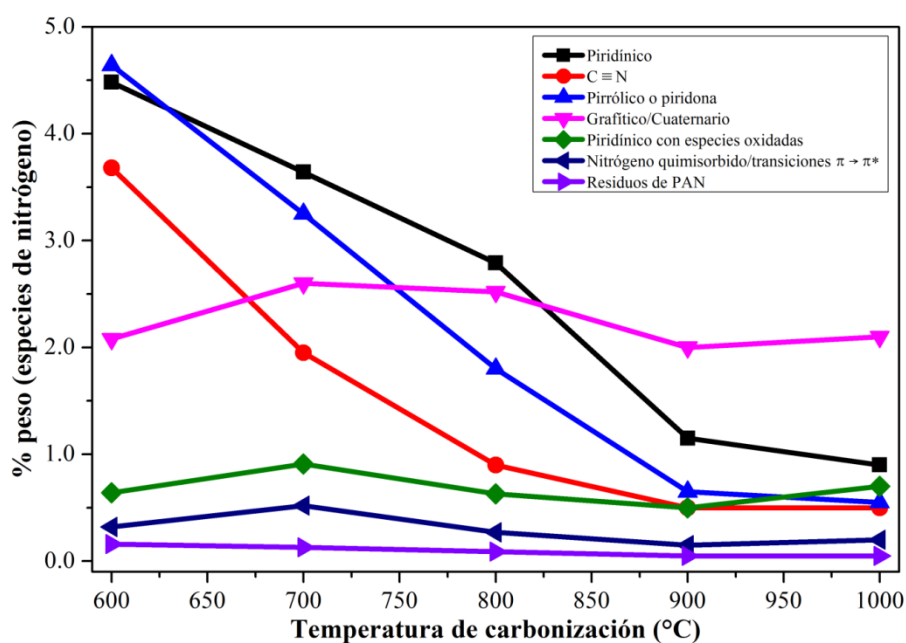


Con base a la literatura, la cantidad óptima de nitrógeno como dopante, que conduce a una mayor actividad catalítica en RRO en materiales grafiticos, sigue siendo un tema debatible; sin embargo, algunos autores han acordado que la cantidad total de nitrógeno no es muy importante, sino la cantidad de nitrógenos cuaternarios o grafiticos, y estos grupos deben estar presentes en una proporción alrededor del 3 % a fin de presentar ventajas para la RRO [9,132]. Los materiales carbonizados a 900 y 1000 °C presentan ~5 % de nitrógeno total, del cual ~2 % corresponde a nitrógenos cuaternarios/grafiticos; ambos son los materiales que presentan un efecto positivo sobre las propiedades catalíticas hacia la RRO; sin embargo, los materiales carbonizados a temperaturas inferiores a los 900 °C también presentan una proporción aproximada del ~2 % de nitrógenos grafiticos/cuaternarios (viz Tabla 4.2). En la Figura 4.8 se muestra el comportamiento de las diferentes especies de nitrógeno presentes en cada una de las NFC, considerando la contribución individual de cada especie en el contenido total del material.

Las especies de nitrógenos piridínico, pirrólico, piridona y grupos funcionales ( $C \equiv N$ ) descienden con el incremento en la temperatura de carbonización, mientras que el contenido de los nitrógenos grafitico/cuaternarios se mantienen prácticamente constante. Esto permite elucidar que el contenido total de nitrógeno o la abundancia de las otras especies de nitrógeno (piridínico, pirrólico, piridona), afecta significativamente la actividad electrocatalítica hacia la RRO de las NFC. Por lo tanto, lo que importa en estos materiales es que la proporción de especies grafiticas/cuaternarias sea mayor que todas las demás especies presentes. La temperatura de carbonización que se recomienda utilizar es 900 °C, ya que el incremento en la temperatura de carbonización a 1000 °C, no representó aumentos sustanciales en la actividad catalítica de los materiales.

**Tabla 4.2** Contenido total porcentual de las diferentes especies de nitrógeno presente en las NFC carbonizadas a diferentes temperaturas<sup>21</sup>.

Nombre	P10C600	P10C700	P10C800	P10C900	P10C1000
Piridínico	4.48	3.64	2.79	1.15	0.9
C $\equiv$ N	3.68	1.95	0.9	0.5	0.5
Pirrónico o piridona	4.64	3.25	1.8	0.65	0.55
Grafitico/Cuaternario	2.08	2.6	2.52	2.0	2.1
Piridínico con especies oxidadas	0.64	0.91	0.63	0.5	0.7
Nitrógeno quimisorbido/transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$	0.32	0.52	0.27	0.15	0.2
Residuos de PAN	0.16	0.13	0.09	0.05	0.05



**Figura 4.8** Contenido total de las especies de nitrógeno presentes en las nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de carbonización.

La temperatura de carbonización más adecuada para la aplicación de NFC en la electroreducción de oxígeno es 900 °C, temperatura en la que existe una mayor cantidad de las especies de nitrógeno grafitico/cuaternario. A continuación, se evalúa el efecto de estas especies sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en las NFC.

<sup>21</sup> Los resultados presentados en la Tabla 4.2 consideran el porcentaje total de nitrógeno en cada uno de los materiales (Tabla 3.4) y el porcentaje correspondiente para cada especie de nitrógeno (Tabla 3.5). Por ejemplo, el material P10C600 presenta un 16 % de nitrógeno total; por lo tanto, de este total, 28 % corresponden a las especies de nitrógeno piridínico, es decir, 4.48 % (de todo el material) son contribuciones de nitrógenos piridínicos.

## 4.2 Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en NFC

El diseño de experimentos, considerando como variables la temperatura de carbonización y la concentración de la solución polimérica se muestra en las tres primeras columnas de la Tabla 4.3. Los resultados experimentales para la construcción de superficies de respuesta sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub><sup>22</sup>, diámetro<sup>23</sup> y área BET<sup>24</sup> de las NFC, son mostrados en las siguientes columnas de la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C, diámetro y área BET de NFC.

	x <sub>1</sub> (% PAN)	x <sub>2</sub> (°C)	Nombre de la muestra	Adsorción CO <sub>2</sub>			Diámetro (nm)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
				cm <sup>3</sup> STP g <sup>-1</sup>	mmol CO <sub>2</sub> /g adsorbente	mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente		
1	5	800	P5C800	45.3	2.03	89.34	150	474
2	6	700	P6C700	42.1	1.88	82.74	250	324
3	6	900	P6C900	43.3	1.94	85.38	150	485
4	8	659	P8C659	42.7	1.91	84.06	280	355
5	8	800	P8C801	51.8	2.32	102.10	220	531
6	8	800	P8C802	51.9	2.32	102.10	210	528
7	8	800	P8C803	51.6	2.31	101.66	215	533
8	8	941	P8C941	51.1	2.28	100.34	160	726
9	10	700	P10C700	41.4	1.85	81.42	280	431
10	10	900	P10C900	52.1	2.32	102.10	240	710
11	11	800	P11C800	52.4	2.34	102.99	300	570

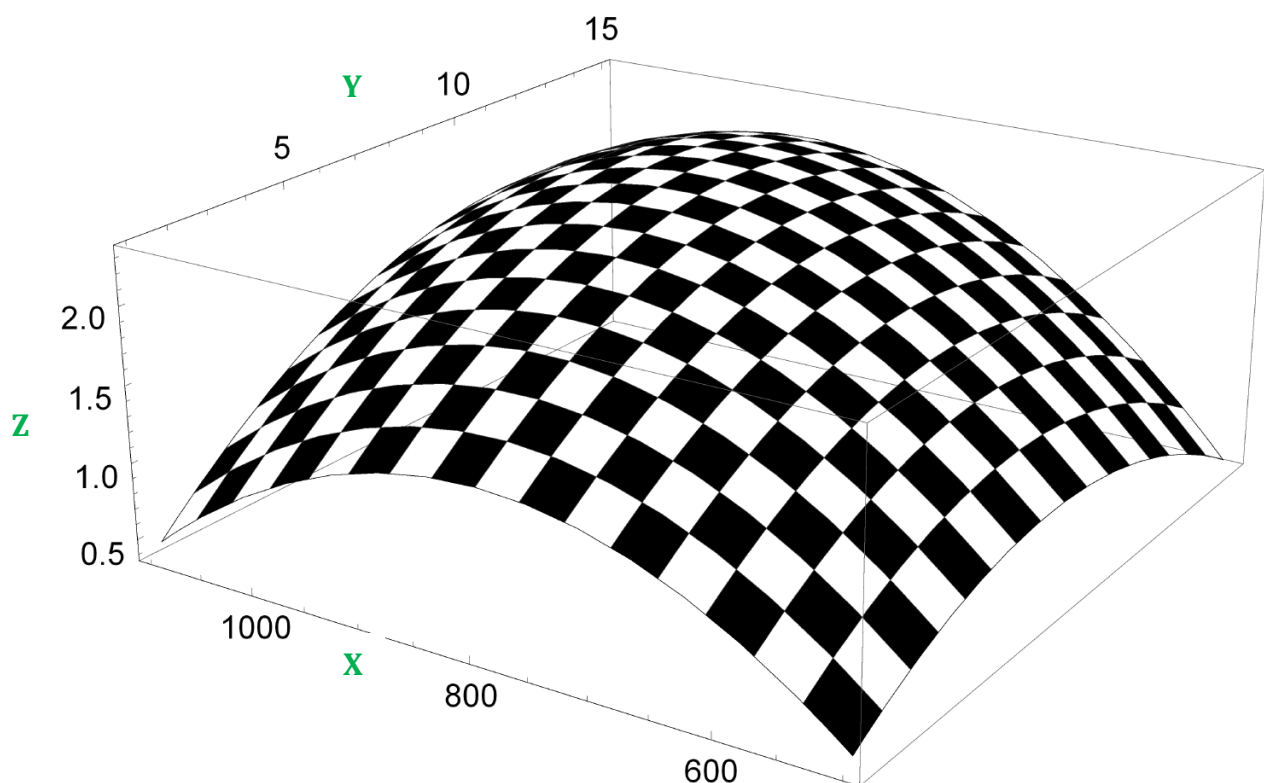
La superficie de respuesta de la Figura 4.9 muestra un comportamiento con respecto a un punto máximo en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Esto significa que tiene un punto máximo tanto en la concentración como en la temperatura de carbonización, es decir, la adsorción de CO<sub>2</sub> aumenta con el incremento de ambas variables, pero a concentraciones mayores al 8 % y temperaturas de carbonización superiores a 850 °C, la capacidad de adsorción disminuye. Para una fácil interpretación de estos resultados se presenta la Figura 4.10 y Figura 4.11, donde se hacen diferentes cortes

<sup>22</sup> Las isotermas de adsorción se obtuvieron de un equipo de adsorción marca Quantachrome. Los materiales fueron desgasificados a 200 °C por 8 h previo a su análisis. El volumen que se reporta en la Tabla 4.3 es a 1 bar.

<sup>23</sup> El diámetro se calculó a partir de un promedio de diferentes micrográficas SEM.

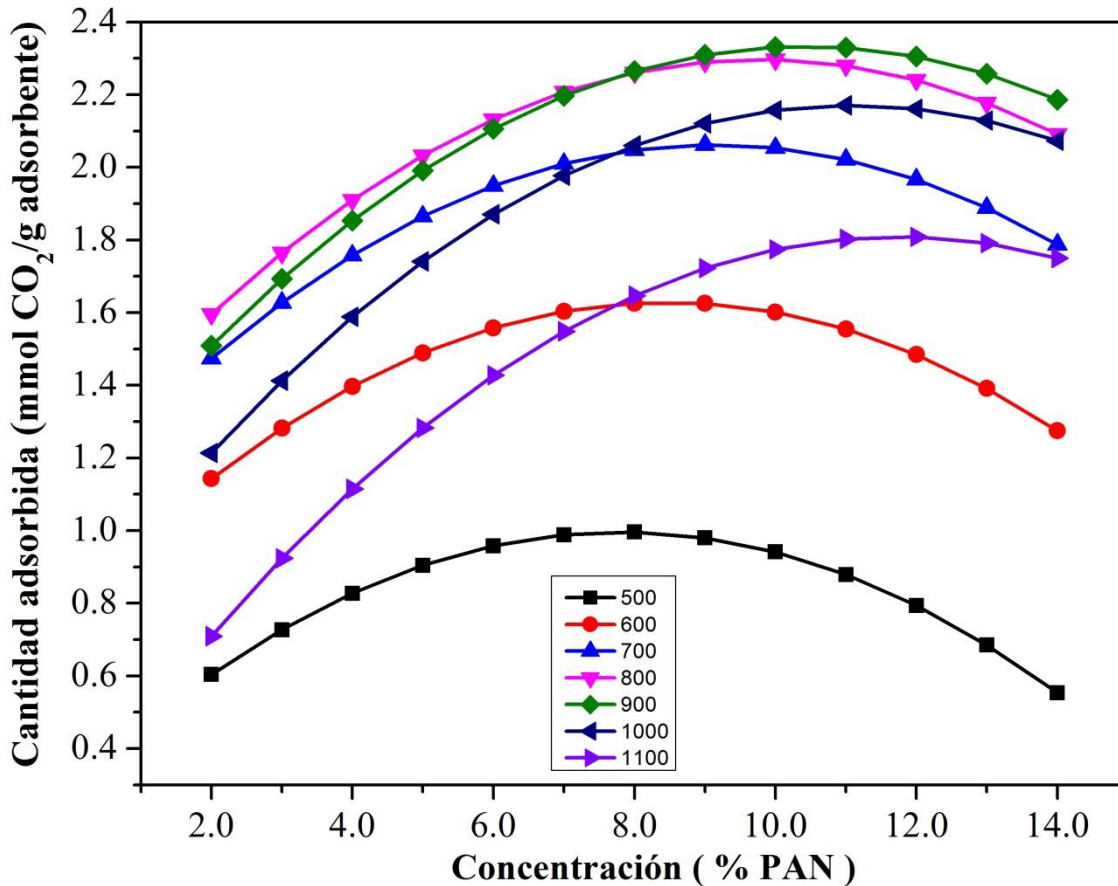
<sup>24</sup> El área superficial específica se determinó a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, utilizando el modelo BET. Las muestras fueron desgasificadas a 200 °C por 12 h previo al análisis de adsorción. El intervalo de presión relativa va desde  $1 \times 10^{-5}$  a 1.0.

manteniendo constante la temperatura de carbonización (Figura 4.10) y la concentración de la solución polimérica (Figura 4.11).



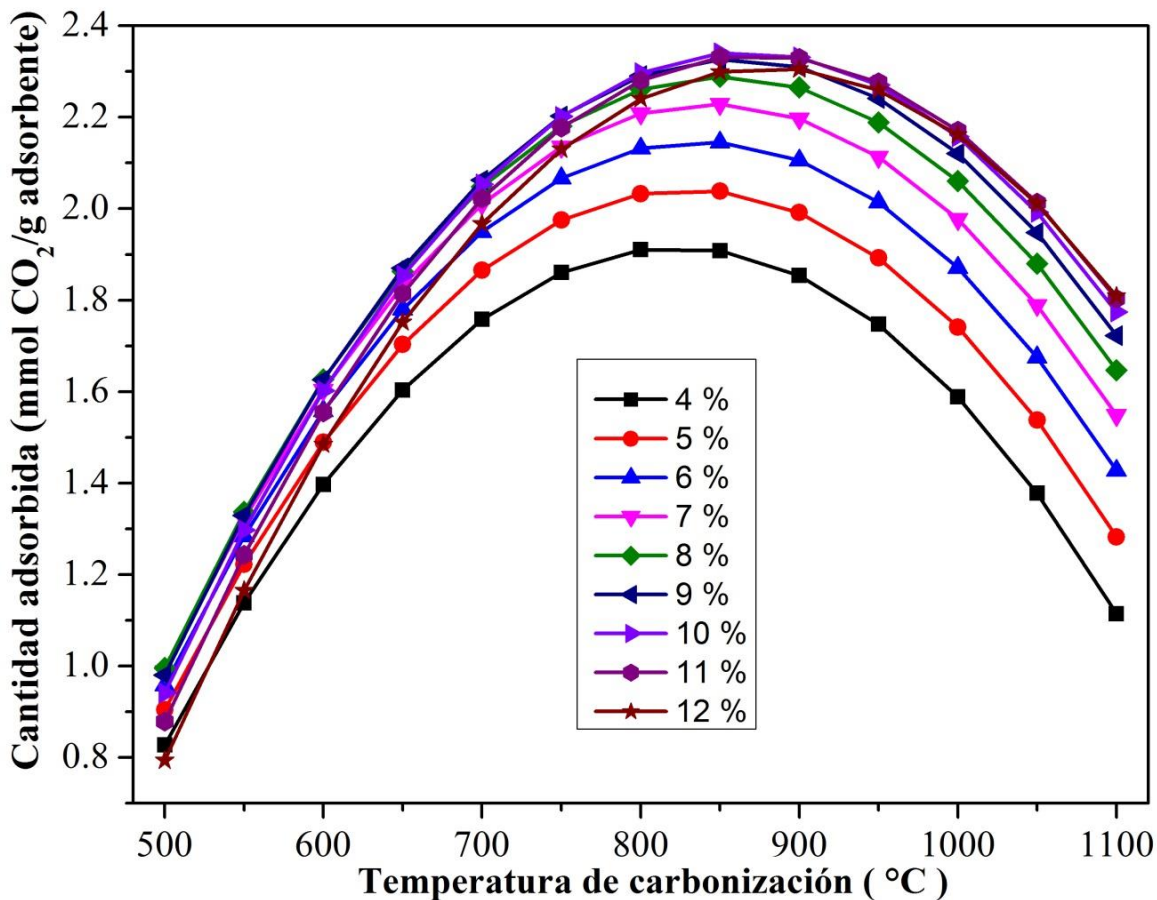
**Figura 4.9** Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en NFC (Z - mmol CO<sub>2</sub>/g adsorbente): concentración de la solución (Y - % masa) versus temperatura de carbonización (X - °C).

Las curvas de la Figura 4.10 presentan un comportamiento cóncavo, característico de la existencia de un máximo. La capacidad de adsorción de los materiales va aumentando gradualmente hasta una temperatura de carbonización de 800 °C. Para la curva a 900 °C, concentraciones mayores al 8 % presentan un ligero aumento en la adsorción de CO<sub>2</sub> con respecto al material carbonizado a 800 °C, pero concentraciones menores al 8 %, descienden en la capacidad de adsorción comparada con el material carbonizado a 800 °C. Temperaturas superiores a 900 °C empiezan a disminuir su capacidad de adsorción con respecto a los materiales carbonizados a 800 °C, pero la disminución es más abrupta en los materiales con concentraciones menores al 8 % PAN.



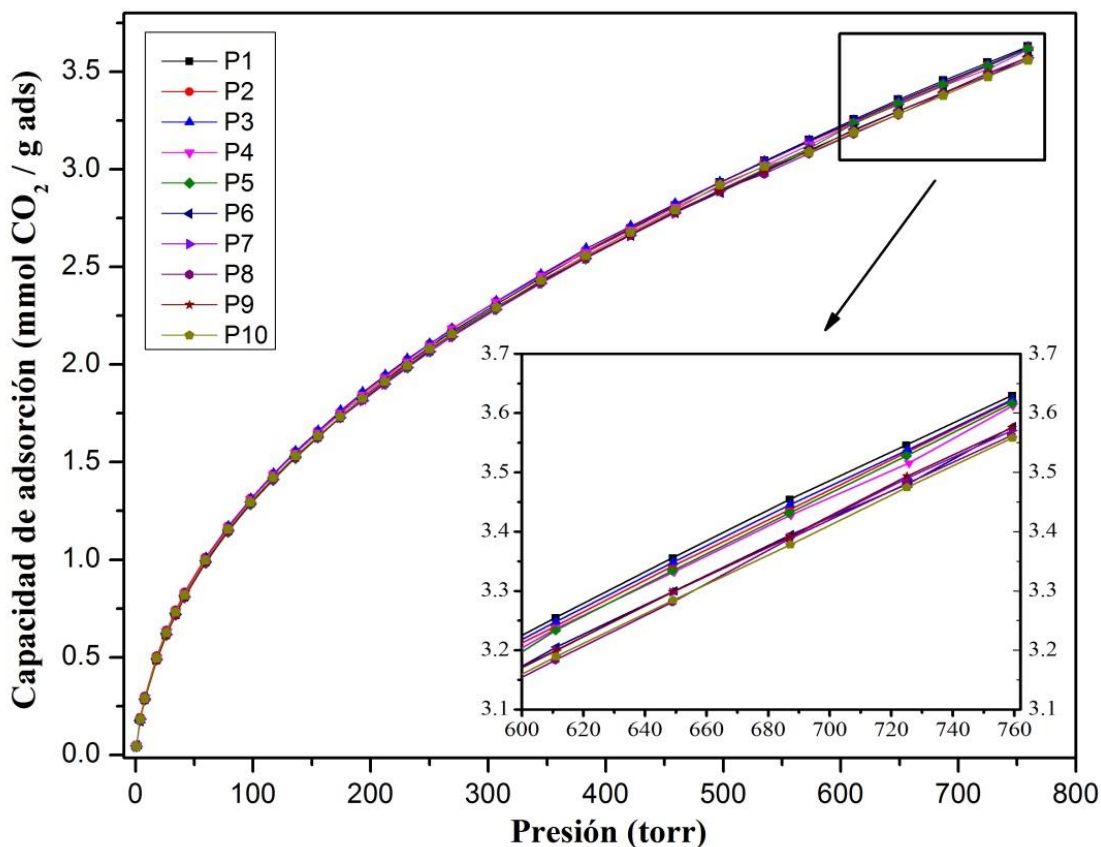
**Figura 4.10** Curvas de la variación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en NFC versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante la temperatura de carbonización.

En la Figura 4.11 se muestran las diferentes curvas obtenidas manteniendo constante la concentración de la solución. En ellas se observa claramente que la capacidad de adsorción va aumentando proporcionalmente al aumento de la temperatura de carbonización, hasta una temperatura de 850 °C, a partir de la cual la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> disminuye significativamente. De igual forma, para las concentraciones superiores al 8 % de PAN, empieza a observarse un entrecruzamiento con las curvas a concentraciones menores, señal de que también a partir de esta concentración la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se ve afectada.



**Figura 4.11** Curvas de la variación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en NFC versus temperatura de carbonización, manteniendo constante la concentración de la solución polimérica.

Los materiales para captura de CO<sub>2</sub> no sólo deben ser buenos adsorbentes, también es importante la regenerabilidad. En la Figura 4.12 se muestra una colección de isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C y se puede observar que después de diez análisis, las NFC conservan su capacidad de adsorción. Para el primer experimento, las NFC fueron desgasificadas a 200 °C por 8 h, posteriormente el análisis de adsorción de CO<sub>2</sub> se realizó a 0 °C. Para el segundo análisis, la misma muestra se desgasificó a 200 °C por 2 h y nuevamente analizada. Los siguientes análisis siguieron este parámetro.



**Figura 4.12** Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a 0 °C para NFCAN estabilizadas a 280 °C e carbonizadas a 900 °C.

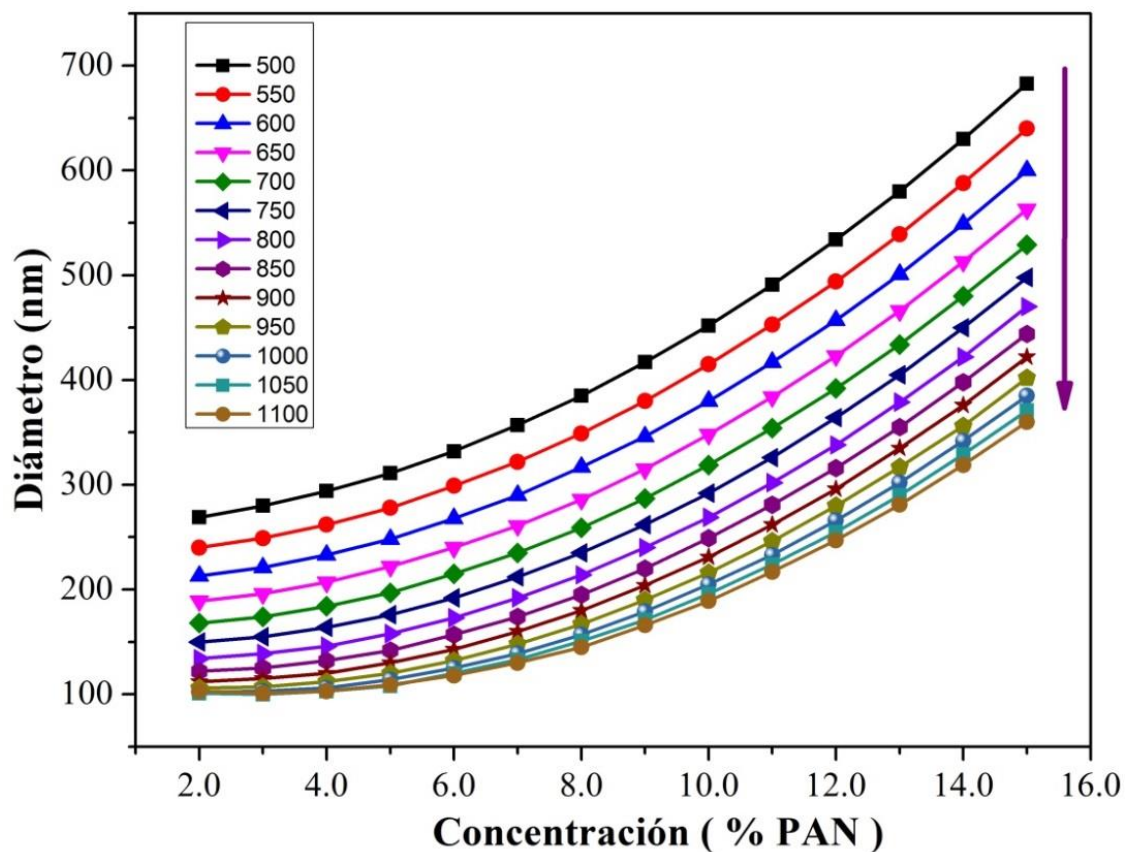
La capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las NFC oscila en ~2.3 mmol de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente (~100 mg de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente). Este valor es comparable con los reportados en la literatura sobre materiales de carbono, específicamente materiales que son modificados químicamente para aumentar el área superficial específica o la cantidad de nitrógeno. Por ejemplo, Kim *et al.* [133] obtienen capacidades de 2.5 mmol de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente para nanofibras de carbono activadas con urea. Meng *et al.* [17] capturan entre 50 y 150 mg de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente en carbones activados, con tratamientos de KOH para incrementar el área superficial específica. Shafeeyan *et al.* [134] modificaron químicamente carbones activados con amonio, los resultados que obtienen fluctúan entre 40 y 80 mg de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente, valores inferiores a los obtenidos por las NFC. Las sílices SBA-15 son materiales ampliamente utilizados para la captura de CO<sub>2</sub>, debido a su alta área superficial y su superficie química que



facilita el anclaje de diversos grupos funcionales para aumentar la capacidad de adsorción. Comparando las NFC con SBA-15 funcionalizado con APTES, Wang *et al.* [135] obtienen capacidades de adsorción de  $\sim 60$  mg de  $\text{CO}_2/\text{g}$  de adsorbente y los materiales sintetizados por Ojeda *et al.* [136] adsorben  $\sim 2.0$  mmol de  $\text{CO}_2/\text{g}$  de adsorbente. A pesar de que los carbones activados presentan mayores áreas BET que las NFC y los materiales SBA-15 APTES áreas similares, las NFC adsorben igual o mayores cantidades de  $\text{CO}_2$ , esto puede deberse a que la naturaleza fibrilar de las NFC favorece la difusión de las moléculas de  $\text{CO}_2$  para ser absorbidas.

Pero ¿son las especies de nitrógeno las únicas responsables de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ ? Para responder a este cuestionamiento, también se evalúa el diámetro y área BET en las NFC. A partir de las superficies de respuesta, considerando los resultados experimentales mostrados en la Tabla 4.3, se obtuvieron las Figuras 4.13 y 4.14.

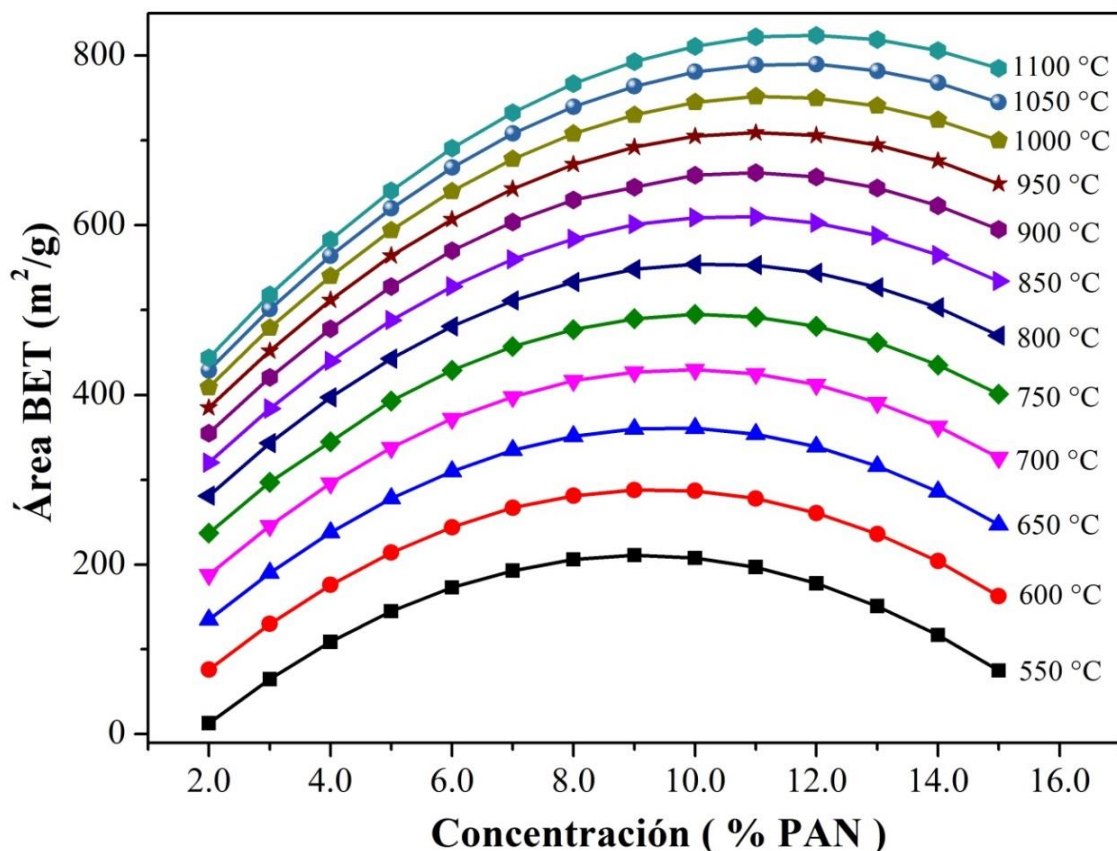
En la Figura 4.13 se presentan diferentes curvas, manteniendo constante la temperatura de carbonización, ello con la finalidad de evaluar el impacto de la concentración de la solución polimérica sobre el diámetro de las nanofibras de carbono. El diámetro de las NFC se incrementa al aumentar la concentración de la solución y disminuye con el aumento en la temperatura de carbonización; a partir de una temperatura de  $900$  °C, la disminución del diámetro de las nanofibras presentan un comportamiento pausado, es decir, la temperatura de carbonización disminuye su influencia sobre esta propiedad. Sin embargo, no hay indicios de un comportamiento similar al observado para la captura de  $\text{CO}_2$ , por lo tanto, se descarta que el diámetro influya sobre la capacidad de adsorción de las NFC.



**Figura 4.13** Curvas de la variación del diámetro de las NFC versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante la temperatura de carbonización.

Con respecto al área BET de las NFC, en la Figura 4.14 se aprecia un punto máximo a partir del cual el área BET empieza a descender con respecto a la concentración de la solución, este punto está localizado en concentraciones entre 9 y 11 % de PAN, dependiendo de la temperatura de carbonización:

- 9 % PAN →  $T < 700\text{ °C}$
- 10 % PAN →  $700\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$
- 11 % PAN →  $T > 800\text{ °C}$



**Figura 4.14** Curvas de la variación del área BET en las NFC versus concentración de la solución polimérica, manteniendo constante la temperatura de carbonización.

Considerando el material preparado con 10 % PAN, a medida que se incrementa la temperatura de carbonización también aumenta el área BET, esto significa que tampoco el área BET es responsable de una mejor captura de CO<sub>2</sub>, ya que los materiales carbonizados a una temperatura superior a 850 °C presentan una mayor área BET, pero una menor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. En la Figura 4.8 se observó que en el material carbonizado a 825 °C existe la misma cantidad de nitrógeno piridínico y grafitico, esto da la pauta a concluir que una cantidad en proporciones similares de estas dos especies mejora el rendimiento de los materiales.

### 4.3 Conclusiones sobre las aplicaciones de NFC en procesos fisicoquímicos

Los resultados mediante las técnicas electroquímicas corroboran que la presencia en mayor proporción de las especies de nitrógeno grafítico/cuaternario son las responsables del incremento de la actividad electrocatalítica de las NFC y dichos resultados son comparables con los reportados en la literatura. Lo anterior hace de estos materiales una opción interesante, no sólo por el ahorro del gasto energético al trabajar con temperaturas inferiores a los 1000 °C, también por ahorrar tiempo en el proceso de dopaje (posterior a la síntesis de las NFC), ya que la etapa de carbonización de los materiales sintetizados en este trabajo, permite conservar un porcentaje de nitrógeno y la influencia de las diferentes especies de nitrógeno sobre el mecanismo y la energía de interacción con el oxígeno es de fundamental importancia en las RRO.

Referente a la captura de CO<sub>2</sub>, al parecer debe coexistir una proporción equivalente de nitrógeno piridínicos y grafíticos/cuaternarios para mejorar la capacidad de adsorción de las nanofibras de carbono. El diámetro y el área BET no desempeñan un papel significativo para tal propósito. Mediante las superficies de respuesta, los comportamientos más destacables se exponen a continuación:

- i) La capacidad de adsorción de los materiales aumenta monótonamente hasta una temperatura de carbonización de 850 °C y una concentración del 8 % de PAN. A partir de estos valores, la adsorción de CO<sub>2</sub> disminuye significativamente.
- ii) El diámetro de las NFC se incrementa al aumentar la concentración de la solución y disminuye con el aumento de la temperatura de carbonización.
- iii) El incremento en la temperatura de carbonización y de la concentración de la solución, aumenta el área superficial específica de los materiales; sin embargo, a partir de una concentración del 9 % de PAN, el área empieza a descender, especialmente en temperaturas de carbonización inferiores a 900 °C.

Una comparación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las NFC con otros materiales de carbono y sílices SBA-15 permite concluir que las NFC son materiales eficientes para la captura de CO<sub>2</sub>. Con una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de ~2.3 mmol de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente (~100 mg de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente), las NFC sobresalen de materiales de carbón activado y sílices con tratamientos químicos. Tal es el caso de los materiales sintetizados por i) Kim *et al.* [133] con capacidades de 2.5 mmol de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente para nanofibras de carbono activadas con urea (adicionada para incrementar las especies de nitrógeno), ii) Meng *et al.* [17] capturan entre 50 y 150 mg de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente en carbones activados, con tratamientos de KOH para incrementar el área superficial específica entre 800 y 2200 m<sup>2</sup>/g, iii) Shafeeyan *et al.* [134] modificaron químicamente carbones activados con amonio, los resultados que obtienen fluctúan entre 40 y 80 mg de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente, iv) Wang *et al.* [135] obtienen capacidades de adsorción de ~60 mg de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente en materiales SBA-15 funcionalizado con APTES y v) los materiales sintetizados por Ojeda *et al.* [136] adsorben ~2.0 mmol de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente (SBA-15 APTES).

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusiones generales

Las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno y alta área superficial, están siendo ampliamente estudiadas como potenciales electrocatalizadores en la electroreducción de oxígeno para celdas de combustible y como adsorbentes en la captura de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la adición de los grupos funcionales de nitrógeno o el aumento del área superficial específica son realizados post síntesis, lo que ocasiona cambios estructurales y morfológicos en las nanofibras. Por este motivo, en la investigación consignada en esta tesis, se empleó una estrategia experimental de una sola etapa, aprovechando los materiales de partida para la NFC. Esto se logró mediante el uso de poliacrilonitrilo (PAN) como polímero precursor y electrohilado para el proceso de generación de nanofibras.

Estrictamente hablando del dopaje con nitrógeno, del contenido total de la molécula de PAN, una proporción de aproximadamente 25 % corresponde a nitrógeno (presente como grupo funcional (C ≡ N)) y mediante un tratamiento térmico adecuado es posible preservar un porcentaje, transformado en diferentes especies de nitrógeno: piridínico, pirrólico, piridona, cuaternario/grafítico. Estas especies son las responsables de mejorar la actividad electrocatalítica de las nanofibras. Un tratamiento térmico adecuado para las nanofibras de PAN no sólo contribuye en el contenido de nitrógeno, también mejora el área superficial específica.

En primer lugar, mediante un análisis adimensional y superficies de respuesta, se eligieron los valores de los parámetros que influyen en el proceso de electrohilado de las nanofibras de PAN como son: concentración de la solución polimérica (10 % PAN), distancia entre la punta de la aguja y el colector de aluminio (10 cm), velocidad de flujo (0.5 mL/h) y voltaje de trabajo (15 kV). Posteriormente se seleccionó la temperatura de estabilización de las NFPAN que conserva la estructura y morfología de las NFC, siendo 280 °C la temperatura adecuada.

Finalmente, se evaluó el efecto de la temperatura de carbonización sobre la microporosidad y la presencia o ausencia de las diferentes especies de nitrógeno para su aplicación en dos procesos fisicoquímicos: electrorreducción de oxígeno y adsorción de CO<sub>2</sub>. Para ello, se propusieron cinco temperaturas, 600, 700, 800, 900 y 1000 °C. El incremento en la temperatura de carbonización aumentó: i) el grado de grafitización, ii) la microporosidad, iii) el área superficial específica y iv) el contenido de carbono en las NFC. Simultáneamente, la modificación de la temperatura de carbonización favorece la presencia de algunas especies de nitrógeno. Por ejemplo, temperaturas menores a 800 °C predominan los nitrógenos piridínicos y a temperaturas superiores a los 800 °C predominan los nitrógenos cuaternarios/grafíticos. Los materiales carbonizados a 900 y 1000 °C presentan una mayor cantidad de nitrógenos cuaternarios/grafíticos, responsables de mejorar la actividad electrocatalítica en la RRO para celdas de combustible.

En el caso de la electrorreducción de oxígeno, es importante el contenido porcentual de las especies grafítico/cuaternarias, pero es más importante que estas especies se encuentren en una cantidad mayor con respecto a las otras, ya que esto promueve una actividad electrocatalítica superior en las nanofibras. Mientras que para la captura de CO<sub>2</sub>, los materiales carbonizados a temperaturas entre 850 y 900 °C son los que presentan una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>; en estos materiales existe un proporción equivalente entre nitrógenos piridínicos y cuaternarios/grafíticos.



## 5.2 Perspectivas

Con base a los resultados mostrados a lo largo de este trabajo, se pueden formular algunas perspectivas interesantes:

- 1) Utilizar el material con las mejores propiedades electrocatalíticas, estabilizado a 280 °C y carbonizado a 900 °C, para realizar un ensamble en una celda de combustible.
- 2) Las NFC fueron probadas preliminarmente como material anódico en baterías ión Litio, ensambladas en celdas moneda. Los resultados muestran un interesante comportamiento, obteniendo una mayor capacidad que el grafito convencional utilizado (450 vs 370 mAh/g), en los primeros ciclos de carga/descarga de la batería; sin embargo, después del tercer ciclo la capacidad empieza a decaer desde 300 a 200 mAh/g. Un futuro trabajo incluye un estudio detallado sobre como preservar la estabilidad en el material y mantener la capacidad inicial durante un mayor número de ciclos carga/descarga.
- 3) Realizar un estudio detallado para demostrar las diferentes causas por la cual no ocurre un cierre de la curva limite descendente en las isothermas de adsorción de los materiales carbonizados a 600 y 700 °C. Para ello, retomar las conjeturas planteadas como: i) la afinidad de la molécula del nitrógeno con una superficie heterogénea de las nanofibras de carbono, ii) los diferentes tipos de poros presentes en estos materiales, debido a acomodo desordenado de las láminas de carbono.

## CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zhang, L.; Aboagye, A.; Kelkar, A.; Lai, C.; Fong, H. A Review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49* (2), 463–480.
- [2] Mottaghitalab, V.; Haghi, A. K. A Study on Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28* (1), 114–118.
- [3] Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (15), 2223–2253.
- [4] Ouyang, W.; Zeng, D.; Yu, X.; Xie, F.; Zhang, W.; Chen, J.; Yan, J.; Xie, F.; Wang, L.; Meng, H.; Yuan, D. Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (28), 15996–16005.
- [5] Ratso, S.; Kruusenberg, I.; Joost, U.; Saar, R.; Tammeveski, K. Enhanced oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped graphene/multi-walled carbon nanotube catalysts in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (47), 22510–22519.
- [6] Stephan, O.; Ajayan, P. M.; Colliex, C.; Redlich, P.; Lambert, J. M.; Bernier, P.; Lefin, P. Doping Graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science* **1994**, *266* (5191), 1683–1685.
- [7] Kim, J.; Lim, S.; Kim, S.-K.; Peck, D.-H.; Lee, B.; Yoon, S.-H.; Jung, D. Electrochemical catalytic activity for oxygen reduction reaction of nitrogen-doped carbon nanofibers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11* (7), 6350–6358.
- [8] Rao, C. V.; Cabrera, C. R.; Ishikawa, Y. In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (18), 2622–2627.
- [9] Vazquez-Arenas, J.; Ramos-Sanchez, G.; Franco, A. A. A multi-scale model of the oxygen reduction reaction on highly active graphene nanosheets in alkaline conditions. *J. Power Sources* **2016**, *328*, 492–502.
- [10] Gu, S. Y.; Ren, J.; Wu, Q. L. Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers. *Synth. Met.* **2005**, *155* (1), 157–161.
- [11] Shu-ying, G. U.; Qi-lin, W. U.; Jie, R. E. N.; Gu, S.-Y.; Wu, Q.-L.; Ren, J. Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursors. *Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Mater.* **2008**, *23* (2), 171–175.
- [12] Spender, J.; Demers, A. L.; Xie, X.; Cline, A. E.; Earle, M. A.; Ellis, L. D.; Neivandt, D. J. Method for production of polymer and carbon nanofibers from water-soluble polymers. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3857–3860.
- [13] Li, R.; Shao, X.; Li, S.; Cheng, P.; Hu, Z.; Yuan, D. Metal-free N-doped carbon nanofibers as an efficient catalyst for oxygen reduction reactions in alkaline and acid media. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 505402-505410.
- [14] Qiu, Y.; Yu, J.; Shi, T.; Zhou, X.; Bai, X.; Huang, J. Y. Nitrogen-doped ultrathin carbon nanofibers derived from electrospinning: large-scale production, unique structure, and application as electrocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources* **2011**, *196* (23), 9862–9867.
- [15] Maldonado, S.; Stevenson, K. J. Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (10), 4707–4716.
- [16] Liu, D.; Zhang, X.; Sun, Z.; You, T. Free-standing nitrogen-doped carbon nanofiber films as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction. *Nanoscale* **2013**, *5* (20), 9528–9531.
- [17] Meng, L. Y.; Park, S. J. One-pot synthetic method to prepare highly N-doped

- nanoporous carbons for CO<sub>2</sub> adsorption. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *143* (3), 1158–1163.
- [18] Park, S.J. Carbon fibers. *Springer*. Vol. 210. New York, London, **2015**.
- [19] Minagawa, M.; Kanoh, H.; Tanno, S.; Nishimoto, Y. Glass-transition temperature ( $T_g$ ) of free-radically prepared polyacrylonitrile by inverse gas. A study on  $T_g$  of atactic monodisperse polystyrenes. **2002**, *17*, 2475–2480.
- [20] Beevers, R. B. The physical properties of polyacrylonitrile and its copolymers. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1968**, *3* (1), 113–254.
- [21] Eom, Y.; Kim, B. C. Solubility parameter-based analysis of polyacrylonitrile solutions in N,N-dimethylformamide and dimethyl sulfoxide. *Polymer* **2014**, *55* (10), 2570–2577.
- [22] Iovleva, M. M.; Smirnova, V. N.; Budnitskii, G. A. The solubility of polyacrylonitrile. *Fibre Chem.* **2001**, *33* (4), 262–264.
- [23] Wu, Q. Y.; Chen, X. N.; Wan, L. S.; Xu, Z. K. Interactions between polyacrylonitrile and solvents: Density Functional Theory Study and two-dimensional infrared correlation analysis. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (28), 8321–8330.
- [24] Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.-E.; Lim, T.-C.; Ma, Z. An introduction to electrospinning and nanofibers. *World Scientific*. 1st edition. Singapore, **2005**.
- [25] Wang, T.; Kumar, S. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (2), 1023–1029.
- [26] Subbiah, T.; Bhat, G. S.; Tock, R. W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S. S. Electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96* (2), 557–569.
- [27] Yu, D. G.; Branford-White, C. J.; Chatterton, N. P.; White, K.; Zhu, L. M.; Shen, X. X.; Nie, W. Electrospinning of concentrated polymer solutions. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10743–10746.
- [28] Yördem, O. S.; Papila, M.; Menciloğlu, Y. Z. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: an investigation by response surface methodology. *Mater. Des.* **2008**, *29* (1), 34–44.
- [29] Wang, C.; Chien, H. S.; Hsu, C. H.; Wang, Y. C.; Wang, C. T.; Lu, H. A. Electrospinning of polyacrylonitrile solutions at elevated temperatures. *Macromolecules* **2007**, *40* (22), 7973–7983.
- [30] Theron, S. A.; Zussman, E.; Yarin, A. L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer* **2004**, *45*, 2017–2030.
- [31] Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P.; Rutledge, G. C. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer* **2001**, *42* (25), 9955–9967.
- [32] Jalili, R.; Morshed, M.; Ravandi, S. A. H. Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101* (6), 4350–4357.
- [33] He, J. H.; Wan, Y. Q.; Yu, J. Y. Effect of concentration on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. *Fibers Polym.* **2008**, *9* (2), 140–142.
- [34] Beachley, V.; Wen, X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29* (3), 663–668.
- [35] Gomes, D. S.; Silva, A. N. R. da; Morimoto, N. I.; Mendes, L. T. F.; Furlan, R.; Ramos, I. Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations. *Polymer* **2007**, *17* (3), 206–211.
- [36] He, J.-H.; Wan, Y.-Q.; Yu, J.-Y. Effect of concentration on polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. *Fibers Polym.* **2008**, *9* (2), 140–142.
- [37] Panapoy, M.; Dankeaw, A.; Ksapabutr, B.; Technology, I.; Campus, S. P. Electrical Conductivity of PAN-based carbon nanofibers prepared by electrospinning method. *Mater. Sci.* **2008**, *13*, 11–17.
- [38] Heikkilä, P.; Harlin, A. Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: effect of

- conductive additive and filler on the process. *Express Polym. Lett.* **2009**, *3* (7), 437–445.
- [39] Kaerkitcha, N.; Chuangchote, S.; Hachiya, K.; Sagawa, T. Influence of the viscosity ratio of polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate) solutions on core-shell fibers prepared by coaxial electrospinning. *Polymer Journal* **2017**, *49*, 497–502.
- [40] Eleyas A.; Shahnaz, S.; Binti, N.; Binti, S. The effect of flow rate, concentration, and voltage on diameter of pan precursor fiber by electrospinning technique. *Journal of Built Environment, Technology and Engineering* 2017, *2*, 71–78.
- [41] Guo, C.; Zhou, L.; Lv, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.* **2013**, *21* (7), 449–456.
- [42] De Vrieze, S.; Van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagström, B.; Westbroek, P.; De Clerck, K. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44* (5), 1357–1362.
- [43] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Compendium of chemical terminology “Gold Book”. *Blackwell Sci. Publ.* 2nd Edición. Oxford, **2014**.
- [44] Chand, S. Carbon fibers for composites. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (6), 1303–1313.
- [45] Rodriguez, N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *J. Mater. Res.* **1993**, *8* (12), 3233–3250.
- [46] Zheng, J. S.; Zhang, X. S.; Li, P.; Zhou, X. G.; Yuan, W. K. Microstructure effect of carbon nanofiber on electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Catal. Today* **2008**, *131* (1–4), 270–277.
- [47] Jiménez, V. Síntesis, activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono. *Tesis de doctorado*. Ciudad Real, España, **2011**.
- [48] Kim, Y.; Hayashi, T.; Endo, M.; Dresselhaus, M. Handbook of nanomaterials. Carbon nanofibers. *Springer*. Houston, USA, **2013**.
- [49] Edie, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon* **1998**, *36* (4), 345–362.
- [50] Hameed, N.; Sharp, J.; Nunna, S.; Creighton, C.; Magniez, K.; Jyotishkumar, P.; Salim, N. V.; Fox, B. Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *128*, 39–45.
- [51] Lee, S.; Kim, J.; Ku, B.C.; Kim, J.; Joh, H.I. Structural evolution of polyacrylonitrile fibers in stabilization and carbonization. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2012**, *2* (02), 275–282.
- [52] Everett, D. H.; Rojas, F. Preparation of model mesoporous carbons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1988**, *84* (5), 1455–1464.
- [53] Wangxi, Z.; Jie, L.; Gang, W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon* **2003**, *41* (14), 2805–2812.
- [54] Liu, J.; Wang, P. H.; Li, R. Y. Continuous carbonization of polyacrylonitrile-based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *52* (7), 945–950.
- [55] Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92* (8), 1421–1432.
- [56] Wu, M.; Wang, Q.; Li, K.; Wu, Y.; Liu, H. Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (8), 1511–1519.
- [57] Xue, Y.; Liu, J.; Liang, J. Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (1), 219–229.
- [58] Dalton, S.; Heatley, F.; Budd, P. M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. *Polymer* **1999**, *40* (20), 5531–5543.
- [59] Ko, T.H. The influence of pyrolysis properties and microstructure of modified PAN fiber during carbonization. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 589–600.

- [60] Laffont, L.; Monthieux, M.; Serin, V.; Mathur, R. B.; Guimon, C.; Guimon, M. F. An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon. *Carbon* **2004**, *42* (12–13), 2485–2494.
- [61] Kumar, A.; Ganguly, A.; Papakonstantinou, P. Thermal stability study of nitrogen functionalities in a graphene network. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 235503–235508.
- [62] Chen, L. F.; Zhang, X. D.; Liang, H. W.; Kong, M.; Guan, Q. F.; Chen, P.; Wu, Z. Y.; Yu, S. H. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 7092–7102.
- [63] Ismagilov, Z. R.; Shalagina, A. E.; Podyacheva, O. Y.; Ischenko, A. V.; Kibis, L. S.; Boronin, A. I.; Chesalov, Y. A.; Kochubey, D. I.; Romanenko, A. I.; Anikeeva, O. B.; Buryakov, T.I.; Tkachev, E.N. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon* **2009**, *47* (8), 1922–1929.
- [64] Panomsuwan, G.; Saito, N.; Ishizaki, T. Nitrogen-doped carbon nanoparticle-carbon nanofiber composite as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (11), 6962–6971.
- [65] Kumar, B.; Asadi, M.; Pisasale, D.; Sinha-Ray, S.; Rosen, B. A.; Haasch, R.; Abiade, J.; Yarin, A. L.; Salehi-Khojin, A. Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8.
- [66] Zhang, J.; Xia, Z.; Dai, L. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. *Science Advances* **2015**, *1* (7), 1–19.
- [67] Roldán, L.; Armenise, S.; Marco, Y.; García-Bordejé, E. Control of nitrogen insertion during the growth of nitrogen-containing carbon nanofibers on cordierite monolith walls. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (10), 3568–3575.
- [68] Kundu, S.; Nagaiah, T. C.; Xia, W.; Wang, Y.; Dommele, S. Van; Bitter, J. H.; Santa, M.; Grundmeier, G.; Bron, M.; Schuhmann, W.; Muhler, M. Electrocatalytic activity and stability of nitrogen-containing carbon nanotubes in the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (32), 14302–14310.
- [69] Wang, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Zhang, L.; Ma, H.; Yao, N. Controllable growth, structure, and low field emission of well-aligned CN<sub>x</sub> nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (100), 2186–2190.
- [70] Lee, M. S.; Park, M.; Kim, H. Y.; Park, S. J. Effects of microporosity and surface chemistry on separation performances of N-containing pitch-based activated carbons for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixture. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–11.
- [71] Liu, G.; Li, X.; Ganesan, P.; Popov, B. N. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *93* (1–2), 156–165.
- [72] Mcgann, J. P.; Zhong, M.; Kim, E. K.; Natesakhawat, S.; Jaroniec, M.; Whitacre, J. F.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Block copolymer templating as a path to porous nanostructured carbons with highly accessible nitrogens for enhanced (electro) chemical performance. *Chem. Synth. Appl. graphene carbon Mater.* **2016**, 1–19.
- [73] Hulicova-Jurcakova, D.; Kodama, M.; Shiraishi, S.; Hatori, H.; Zhu, Z. H.; Lu, G. Q. Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (11), 1800–1809.
- [74] Kondo, T.; Casolo, S.; Suzuki, T.; Shikano, T.; Sakurai, M.; Harada, Y.; Saito, M.; Oshima, M.; Trioni, M.I.; Tantardini, G.F.; Nakamura, J. Atomic scale characterization of nitrogen-doped graphite: effects of the dopant nitrogen on the electronic structure of the surrounding carbon atoms. *Toyota Motor. Corporation*, 1200, Mishuku, Susono, Shizuoka, 410-11 Japan, 1–37.
- [75] Hueso, J. L.; Espinós, J. P.; Caballero, A.; Cotrino, J.; González-Elipé, A. R. XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O plasmas. *Carbon* **2007**, *45*



- (1), 89–96.
- [76] Boutchich, M.; Arezki, H.; Alamarguy, D.; Ho, K. I.; Sediri, H.; Güneş, F.; Alvarez, J.; Kleider, J. P.; Lai, C. S.; Ouerghi, A. Atmospheric pressure route to epitaxial nitrogen-doped trilayer graphene on 4H-SiC (0001) substrate. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (23), 233111–233115.
- [77] Sun, Q.; Kim, S. Synthesis of nitrogen-doped graphene supported Pt nanoparticles catalysts and their catalytic activity for fuel cells. *Electrochim. Acta* **2015**, *153*, 566–573.
- [78] Feng, J. J. The stretching of an electrified non-newtonian jet: a model for electrospinning. *Phys. Fluids* **2002**, *14* (11), 3912–3926.
- [79] Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87* (9), 4531–4547.
- [80] Angammana, C. J.; Jayaram, S. H. A theoretical understanding of the physical mechanisms of electrospinning. *ESA Annu. Meet. Electrostat.* **2011**, 1–9.
- [81] Rafiei, S.; Maghsoodloo, S.; Noroozi, B.; Mottaghitlab, V.; Haghi, a K. Mathematical modeling in electrospinning process of nanofibers: a detailed review. *Cellul. Chem. Technol.* **2013**, *47*, 323–338.
- [82] Box, G. E. P.; Wilson, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. *Breakthroughs in Statistics. Springer Series in Statistics (Perspectives in Statistics)*. New York **1992**, 270–310.
- [83] Box, G. E. P.; Wilson, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of Royal Statistics Society B* **1951**, *13* (1), 1–45.
- [84] Palasota, J. A.; Deming, S. N. Central composite experimental designs: applied to chemical systems. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69* (7), 560–563.
- [85] Choktaweessap, N.; Arayanarakul, K.; Aht-ong, D.; Meechaisue, C.; Supaphol, P. Electrospun gelatin fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameters. *Polym. J.* **2007**, *39* (6), 622–631.
- [86] Everett, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31* (4), 578–638.
- [87] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- [88] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis* **2007**, *160*, 49–56.
- [89] Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- [90] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (1), 309–319.
- [91] Keii, T.; Takagi, T.; Kanetaka, S. A new plotting of the BET method. *Anal. Chem.* **1961**, *33* (13), 1965–1965.
- [92] Parra, J. B.; de Sousa, J. C.; Bansal, R. C.; Pis, J. J.; Pajares, J. A. Characterization of activated carbons by the BET equation – an alternative approach. *Adsorpt. Sci. Technol.* **1995**, *12* (1), 51–66.
- [93] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. *Elsevier*. Second edition, Amsterdam, The Netherlands, **2014**.
- [94] Thommes, M.; Cychosz, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous

- materials: progress and challenges. *Adsorption* **2014**, *20* (2–3), 233–250.
- [95] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Kluwer Academic Publishers*. Netherlands, **2004**.
- [96] Bagotsky, V. S. Fuel cells: problems and solutions. *John Wiley & Sons, Inc.* Second edition. New Jersey, USA, **2012**.
- [97] Maass, S.; Finsterwalder, F.; Frank, G.; Hartmann, R.; Merten, C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J. Power Sources* **2008**, *176* (2), 444–451.
- [98] Su, F.; Tian, Z.; Poh, C. K.; Wang, Z.; Lim, S. H.; Liu, Z.; Lin, J. Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanospheres as an electrocatalyst for fuel cells. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 832–839.
- [99] Barbir, F. PEM fuel cells – theory and practice. *Academic Press*. Second edition. San Diego, California, USA, **2013**.
- [100] Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells* **2005**, *5* (2), 187–200.
- [101] Gangeri, M.; Centi, G.; La Malfa, A.; Perathoner, S.; Vieira, R.; Pham-Huu, C.; Ledoux, M. J. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 50–57.
- [102] Yuan, F.; Ryu, H. The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibres with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Nanotechnology* **2004**, *15* (10), 596–602.
- [103] Ochoa-Fernández, E.; Chen, D.; Yu, Z.; Tøtdal, B.; Rønning, M.; Holmen, A. Carbon nanofiber supported Ni catalyst: effects of nanostructure of supports and catalyst preparation. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 45–49.
- [104] Ismagilov, Z. R.; Kerzhentsev, M. A.; Shikina, N. V.; Lisitsyn, A. S.; Okhlopko, L. B.; Barnakov, C. N.; Sakashita, M.; Iijima, T.; Tadokoro, K. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 58–66.
- [105] Wang, M.; Zhang, W.; Wang, J.; Wexler, D.; Poynton, S. D.; Slade, R. C. T.; Liu, H.; Winther-Jensen, B.; Kerr, R.; Shi, D.; Chen, J. PdNi hollow nanoparticles for improved electrocatalytic oxygen reduction in alkaline environments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (23), 12708–12715.
- [106] Martínez-Huerta, M. V.; Lázaro, M. J. Electrocatalysts for low temperature fuel cells. *Catal. Today* **2017**, *285*, 3–12.
- [107] Wang, D. C.; Huang, N. B.; Sun, Y.; Zhan, S.; Zhang, J. J. GO clad  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Co}_3\text{O}_4@\text{GO})$  as ORR catalyst of anion exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (31), 20216–20223.
- [108] Bockris, J. O. M.; Khan, S. U. M. Surface electrochemistry. A molecular level approach. *Springer Science, Business Media*. New York, **1993**.
- [109] Yeager, E. Electrocatalysts for  $\text{O}_2$  reduction. *Electrochim. Acta* **1984**, *29* (11), 1527–1537.
- [110] Ramos-Sánchez, G. Estudio teórico-experimental de electrocatalizadores en base a paladio: avances en el diseño de catalizadores para celdas de combustible. *Tesis de doctorado*. Ciudad de México, **2011**.
- [111] Zhang, J. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. *Springer*, Vancouver, Canada, **2008**.
- [112] Ge, X.; Sumboja, A.; Wu, D.; An, T.; Li, B.; Goh, F. W. T.; Hor, T. S. A.; Zong, Y.; Liu, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (8), 4643–4667.



- [113] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. John Wiley & Song, Inc. USA, **1944**.
- [114] Yu, X.; Xiang, H.; Long, Y.; Zhao, N.; Zhang, X.; Xu, J. Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H<sub>2</sub>O. *Mater. Lett.* **2010**, *64* (22), 2407–2409.
- [115] Li, D. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Springer Science & Business Media, Vol. 1, USA, **2008**.
- [116] Kim, C.; Park, S. H.; Cho, J. I.; Lee, D. Y.; Park, T. J.; Lee, W. J.; Yang, K. S. Raman Spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35* (11), 928–933.
- [117] Wang, Y.; Serrano, S.; Santiago-Avilés, J. J. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *Synthetic Metals* **2003**, *138*, 423–427.
- [118] Wickramaratne, N. P.; Xu, J.; Wang, M.; Zhu, L.; Dai, L.; Jaroniec, M. Nitrogen enriched porous carbon spheres: attractive materials for supercapacitor electrodes and CO<sub>2</sub> adsorption. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (9), 2820–2828.
- [119] Cinke, M.; Li, J.; Bauschlicher, C. W.; Ricca, A.; Meyyappan, M. CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376* (5–6), 761–766.
- [120] Nunna, S.; Creighton, C.; Hameed, N.; Naebe, M.; Henderson, L. C.; Setty, M.; Fox, B. L. Radial structure and property relationship in the thermal stabilization of PAN precursor fibres. *Polym. Test.* **2017**, *59*, 203–211.
- [121] Zussman, E.; Chen, X.; Ding, W.; Calabri, L.; Dikin, D. A.; Quintana, J. P.; Ruoff, R. S. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon* **2005**, *43* (10), 2175–2185.
- [122] Wang, Y.; Serrano, S.; Santiago-Avilés, J. J. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *Synth. Met.* **2003**, *138* (3), 423–427.
- [123] Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Pérez-Ramírez, J. Pore size determination in modified micro and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Materials* **2003**, *60* (1–3), 1–17.
- [124] Qi, L.; Tang, X.; Wang, Z.; Peng, X. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2017**, *27* (2), 371–377.
- [125] Monson, P. A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous Mesoporous Materials* **2012**, *160*, 47–66.
- [126] Mastalerz, M.; He, L.; Melnichenko, Y. B.; Rupp, J. A. Porosity of coal and shale: insights from gas adsorption and SANS/USANS techniques. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (8), 5109–5120.
- [127] Tang, X.; Wang, Z.; Ripepi, N.; Kang, B.; Yue, G. Adsorption affinity of different types of coal: mean isosteric heat of adsorption. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (6), 3609–3615.
- [128] Lee, H.-M.; Kang, H.-R.; An, K.-H.; Kim, H.-G.; Kim, B.-J. Comparative studies of porous carbon nanofibers by various activation methods. *Carbon Lett.* **2013**, *14* (3), 180–185.
- [129] Wang, M. X.; Guo, Z. Y.; Huang, Z. H.; Kang, F. Y. Preparation of porous carbon nanofibers with controllable pore structures for low-concentration NO removal at room temperature. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* **2016**, *31* (3), 277–286.
- [130] Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon* **1995**, *33* (11), 1641–1653.
- [131] Fitzer, E.; Müller, D. J. The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor. *Carbon* **1975**, *13* (1), 63–69.
- [132] Lai, L.; Potts, J. R.; Zhan, D.; Wang, L.; Poh, C. K.; Tang, C.; Gong, H.; Shen, Z.; Lin, J.; Ruoff,

- R. S. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (7), 7936–7942.
- [133] Kim, D. W.; Jung, D. W.; Adelodun, A. A.; Jo, Y. M. Evaluation of CO<sub>2</sub> adsorption capacity of electrospun carbon fibers with thermal and chemical activation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (47), 45534–45541.
- [134] Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Arami-Niya, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: effect of pre-oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (9), 3936–3942.
- [135] Wang, L.; Ma, L.; Wang, A.; Liu, Q.; Zhang, T. CO<sub>2</sub> Adsorption on SBA-15 modified by aminosilane. *Chinese J. Catal.* **2007**, 28 (9), 805–810.
- [136] Ojeda-López, R.; Pérez-Hermosillo, I. J.; Marcos Esparza-Schulz, J.; Cervantes-Urbe, A.; Domínguez-Ortiz, A. SBA-15 Materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. *Adsorption* **2015**, 21 (8), 659–669.
- [137] Lyman, C. E.; Newbury, D. E.; Goldstein, J. I.; Williams, D. B.; Romig, A.D.; Armstrong, J. T.; Echlin, P.; Fiori, C. E.; Joy, D. C.; Lifshin, E.; Peters, K.R. Scanning electron microscopy, X-Ray microanalysis and analytical electron microscopy. A laboratory workbook. *Plenum Press*, New York and London, **1990**.
- [138] Fultz, B.; Howe, J. M. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. *Springer*. 3rd Edition, Pasadena, USA, **2008**.
- [139] Duval, C. Inorganic thermogravimetric analysis. *Elsevier Inc.* Amsterdam, London, New York, **1963**.
- [140] Leng, Y. Materials characterisation: introduction to microscopic and spectroscopic methods. *John Wiley & Sons*. Singapore, **2008**.
- [141] Mayo, D.W.; Miller, F.A.; Hannah, R.W. Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra. *John Wiley & Sons Publication*. New Jersey, **2003**.
- [142] Wagner, J. M. X-Ray photoelectron spectroscopy. Chemical engineering methods and technology. *Nova Science Publishers*, USA, **2010**.
- [143] Gosser Jr., D. K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. Vol. 24, New York, **1994**.
- [144] Mao, S.; Wen, Z.; Huang, T.; Hou, Y.; Chen, J. High-performance bi-functional electrocatalysts of 3D crumpled graphene-cobalt oxide nanohybrids for oxygen reduction and evolution reactions. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (2), 609–616.
- [145] Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 437, 3–32.

## ANEXOS

### ANEXO A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### A.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas [137]. Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre una cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 2000X y 10000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al SEM para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScope™.

#### A.2 Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite estudiar todo tipo de materiales siempre y cuando cuenten con la preparación adecuada y tengan dimensiones nanométricas o incluso sub-micrométricas [138]. Por sus características, es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nano-estructurados, de los cuales se puede obtener no sólo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de la espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS). Para la preparación de la muestra, 1 µg de NFC fue disuelto en 1 mL 2-propanol y sumergida en un baño de ultrasonido (sonicador Branson 2800) durante 15 min para lograr una mejor dispersión del material. Finalmente, una gota de esta dispersión es colocada sobre una rejilla filmada con carbono y se deja secar durante 24 horas para su posterior análisis. Los análisis TEM fueron realizados en un equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión de Resolución Atómica, JEOL modelo JEM-ARM200CF, con voltajes de aceleración de 80 – 200kV, utilizando un cañón de electrones de cátodo frío (Cold

Field Emission Gun, CFEG) y un corrector de aberración esférica CEOS para el modo STEM, lo que permitió obtener imágenes de alta resolución.

### A.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica proporciona información acerca de los procesos de degradación térmica de las muestras. La cantidad de masa perdida, la temperatura a la que se produce dicha degradación, así como la entalpía de reacción producida dependen de las moléculas presentes en el soporte [139,140]. El equipo utilizado fue Diamond TG/DTA *Thermogravimetric Differential Thermal Analyzer*, PerkinElmer con una rampa de calefacción de 5 °C/min en un intervalo de 40 a 900 °C, utilizando flujo de nitrógeno y flujo de aire.

### A.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales, permitiendo estudiar estructuras periódicamente ordenadas a escala atómica. Las señales de difracción obtenidas se obtienen en forma de picos con una determinada posición, anchura y área. La intensidad de cada una de estas señales dependerá de la concentración que exista de la fase cristalina a la que corresponde, ya que ésta genera la reflexión. La técnica se basa en la Ley de Bragg que permite calcular los espaciados interplanares de las caras del material asociadas a los principales picos de difracción detectados [140]. Los difractogramas de Rayos X de las fibras de carbono se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Advance del laboratorio de Ingeniería Química, empleando radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , con una longitud de onda de 1.54 Å, en la región de altos ángulos (5.0° a 70.0° 2 $\theta$ ).

### A.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta estándar no destructiva en la caracterización de carbono cristalino y amorfo. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja [141]. Los espectros Raman fueron obtenidos de un equipo con triple

monocromador T64000 de Horiba Jobin Yvon, a una potencia de 20 mW a la salida del láser, longitud de onda 532.1 nm, objetivo x100, 15 acumulaciones de 60 s en la región de 50 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ .

#### A.6 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de absorción infrarroja (IR) consiste en medir la respuesta de un material (sólido, líquido o gaseoso) cuando se hace incidir una radiación electromagnética, la cual al ser absorbida excita el estado basal del material a niveles vibracionales superiores. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800–10  $\text{cm}^{-1}$ . Es dividida en tres zonas: IR cercano (NIR): 12800–4000  $\text{cm}^{-1}$ ; IR medio: 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ; IR lejano: 400–10  $\text{cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se llevan a cabo la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. En espectroscopia infrarroja, se presentan dos tipos de vibraciones: stretching y bending [140]. Los FTIR se realizaron en un equipo Perkin Elmer Paragon 1000.

#### A.7 Adsorción de vapores

La adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  permite medir algunas de las propiedades estructurales de las nanofibras de carbono, como: área superficial específica, volumen total de adsorción y diámetro promedio de poros [87]. La adsorción de nitrógeno se realizó en el equipo Micromeritics ASAP 2020 *Surface Area and Porosity Analyzer*. La adsorción de  $\text{CO}_2$  fue realizada en un equipo de Quantachrome *Autosorb 1*, con la adaptación de un refrigerante re-circulador para controlar la temperatura de 0 °C. Ambos equipos ubicados en el área de Fisicoquímica de Superficies de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Para la determinación del área superficial específica se utilizará el método BET, siguiendo las consideraciones hechas por Rouquerol [88]. Para el cálculo de la distribución de tamaño promedio de poros se hará uso de los modelos con los que cuenta el software Autosorb 1: Teoría de los Funcionales de la Densidad No Localizada (NLDFT) y Monte Carlo, ambos modelos son descritos por Lowell *et al.* [95].

## A.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X es una de las técnicas de caracterización de superficie más poderosas que existen. Esta técnica espectroscópica permite detectar cualquier elemento, a excepción del H y el He, presente en la superficie a una profundidad no mayor a 8 a 10 capas atómicas con una resolución espacial  $\leq 6$  nm. Los límites mínimos de detección se encuentran en el intervalo de 0.1 a 0.5 por ciento en peso dependiendo del elemento. Cuenta con un sistema de compensación de carga por flujo de argón para analizar muestras no conductoras y una platina para análisis angular en el intervalo de  $\pm 60^\circ$  con respecto a la superficie de análisis. Proporciona información cualitativa y/o cuantitativa de los estados de oxidación de las capas más externas de un sólido [142]. El análisis XPS se realizó con un espectrómetro Thermo Scientific K-alpha usando fuente de radiación monocromática AlK $\alpha$  (1487 eV). La presión de la base del instrumento fue de  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Los espectros de alta resolución de los elementos objetivo se coleccionaron usando un área de análisis de  $400 \mu\text{m}^2$  a una energía de 20 eV, con una resolución de 0.6 eV. El análisis cuantitativo se llevó a cabo utilizando espectros promedio acumulados de diferentes regiones de muestra. Los datos se analizaron utilizando Thermo Advantage v5.932. Los espectros de alta resolución se desconvolucionaron usando una combinación de Gaussiana-Lorentziana.

## A.9 Voltamperometría cíclica y de barrido lineal

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo. La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente. Esta técnica permite el estudio de las reacciones catalíticas, parámetros de reversibilidad de los sistemas, cálculo de la cantidad de especies que se oxidan o reducen, entre otros. Según el tipo de barrido que se realice se distinguen varias técnicas, dentro de las más usuales

voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal [143]. Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, con tres componentes que consisten en: un electrodo de trabajo (carbón vítreo), una barra de grafito y un electrodo de referencia (electrodo calomelano saturado, SCE); como electrolito se utilizó una solución de 0.1 M KOH. Todos los experimentos se realizaron en un potenciostato/galvanostato PARSTAT modelo 2273.

El electrodo de trabajo, una varilla de carbón vítreo con 4 mm de diámetro, fue montado en un soporte intercambiable en un equipo Pine Instruments, revestido con la pintura preparada del catalizador. La pintura se preparó con base al siguiente procedimiento: 1.0 mg de NFCs se dispersaron ultrasónicamente durante 30 minutos en 20  $\mu\text{L}$  de una solución LIQUION (Nafion 4.95-5.05 % en peso, agua 20 % en peso y alcohol 75 % en peso) y 130  $\mu\text{L}$  de alcohol isopropílico para obtener una suspensión homogénea de color negro. De esta mezcla se tomaron 20  $\mu\text{L}$  y fueron adicionados gota a gota sobre la superficie del carbón vítreo, el cual previo a cada experimento fue limpiado utilizando polvo de alúmina 0.05  $\mu\text{m}$  de diámetro y lavado con una mezcla de alcohol absoluto y agua desionizada. Para todos los experimentos, la masa del catalizador fue de aproximadamente 0.13 mg.

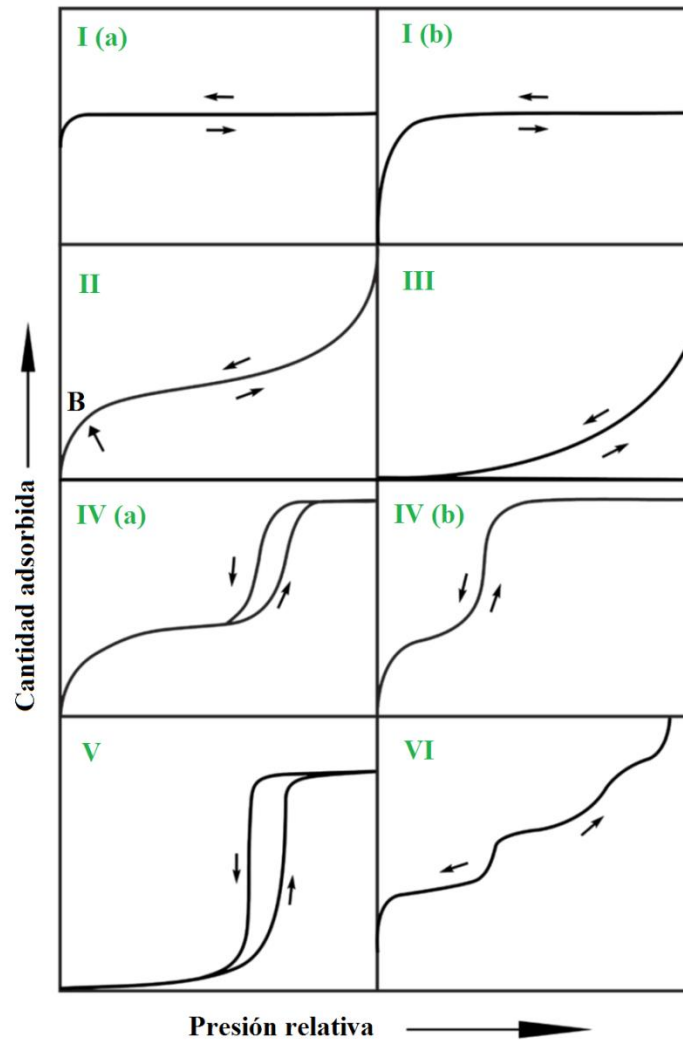
Antes de cada experimento de voltamperometría, el electrolito fue burbujeadado con nitrógeno durante 15 min, con el fin de eliminar el oxígeno en la solución. Posteriormente se realizó una curva de potencial a circuito abierto (OCP - Open Circuit Potential) en presencia de nitrógeno y consecutivamente en presencia de oxígeno, hasta que la curva de OCP alcanzó el equilibrio. La reacción de reducción de oxígeno se evaluó con un electrodo de disco rotatorio (RDE - Rotating Disk Electrode) a diferentes velocidades de giro (100 - 1600 rpm) mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV - Linear Sweep Voltammetry) con una velocidad de barrido de 5 mV/s en una solución de KOH 0.1 M, saturada en oxígeno. Para todas las mediciones, el potencial fue convertido al potencial del electrodo de hidrógeno reversible (RHE - Reversible Hydrogen Electrode) [144].



## ANEXO B. Clasificación de las isothermas de fisorción y de ciclos de histéresis

### B.1 Isothermas de fisorción

Las isothermas de adsorción se clasifican principalmente en seis tipos, con subdivisiones en las isothermas Tipo II y IV como se ilustran en la Figura B.1. Esta clasificación permite definir si un material es microporoso, mesoporoso o macroporoso, así como también si la interacción entre el adsorbato y adsorbente es débil o fuerte. A continuación se muestran los seis tipos de isothermas aceptadas por la IUPAC y una breve descripción de cada una [87].



**Figura B.1** Clasificación de las isothermas de fisorción. Fuente: Thommes *et al.* [87].

### **Isoterma Tipo I: Sólidos microporosos.**

Las isothermas reversibles Tipo I están dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas, por ejemplo, algunos carbonos activados, zeolitas de tamiz molecular y algunos óxidos porosos. La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $P/P^0$ ), aumenta rápidamente a bajas presiones ( $P/P^0 < 1 \times 10^{-3}$ ) y posteriormente se aproxima a un valor límite  $P/P^0 \rightarrow 1$ . El aumento abrupto en la capacidad de adsorción a bajas presiones se debe a las interacciones adsorbente-adsorbido en microporos estrechos (microporos de dimensiones moleculares), esto da como resultado el llenado de microporos. Para la adsorción de Nitrógeno (77 K) y Argón (87 K), las isothermas Tipo I (a) están dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos ( $d < \sim 1.0$  nm) y las isothermas Tipo I (b) se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un intervalo más amplio que incluye microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ( $d < \sim 2.5$  nm).

### **2) Isoterma Tipo II: Sólidos macroporosos o no porosos.**

Las isothermas reversibles Tipo II se obtienen mediante la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción mono-multicapa ilimitada hasta una alta presión relativa. La rodilla de la isoterma, Punto B, presenta un comportamiento prácticamente lineal y cuando este se vuelve convexo, se dice que la cobertura de la monocapa ha finalizado. Una curvatura más gradual, es decir, un Punto B menos distintivo, indica un solapamiento de la cobertura de monocapa y el inicio de la adsorción de multicapas.

### **3) Isoterma Tipo III: Interacción débil entre gas y sólido no poroso.**

En el caso de una isoterma Tipo III, no hay Punto B y, por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbido son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. Es convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el intervalo de presión.

#### **4) Isotherma Tipo IV: Sólidos mesoporosos.**

Las isothermas Tipo IV son características de adsorbentes mesoporosos, por ejemplo, geles de óxido, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos. El comportamiento de adsorción en mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorptivo y por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción mono-multicapa inicial en las paredes de mesoporos, toma la misma ruta que la parte correspondiente de una isoterma Tipo II, seguida de la condensación de poros. La condensación de poros es el fenómeno por el cual un gas se condensa a una fase líquida, en un poro a una presión “P” menor que la presión de saturación “P<sup>0</sup>” del líquido [94,125].

En el caso de una isoterma Tipo IVa, el ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. Esto ocurre cuando el ancho del poro excede el ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura, por ejemplo, para la adsorción de Nitrógeno y Argón en los poros cilíndricos, la histéresis comienza a ocurrir en poros más amplios que ~ 4 nm [94,95,145]. Con los adsorbentes que tienen mesoporos de menor tamaño, se observan isothermas del Tipo IVb completamente reversibles. En principio, las isothermas de Tipo IVb también vienen dadas por mesoporos cónicos y cilíndricos que se cierran en el extremo cónico.

#### **5) Isotherma Tipo V: Interacción débil entre gas y sólido mesoporoso.**

A bajas presiones relativas, la forma de la isoterma Tipo V es muy similar a la isoterma Tipo III y esto puede atribuirse a interacciones adsorbato-adsorbente relativamente débiles. La presencia del ciclo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. Por ejemplo, se observan isothermas Tipo V para la adsorción de agua sobre adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos.

#### **6) Isotherma Tipo VI: Isotherma escalonada.**

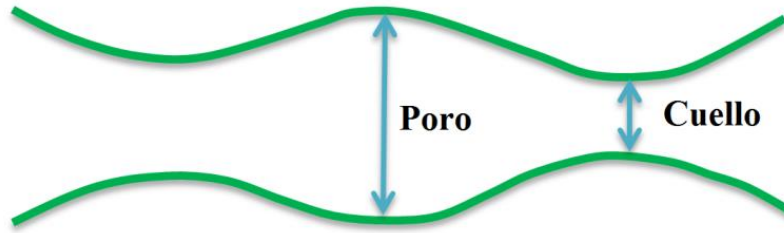
La isoterma escalonada reversible Tipo VI es representativa de la adsorción capa por capa sobre superficies no porosas altamente uniformes (homogeneas). La altura de

cada etapa representa la capacidad adsorbida, mientras que la intensidad de la etapa depende del sistema y la temperatura. Entre los mejores ejemplos de isothermas de Tipo VI son las obtenidas con Argón o Kriptón a bajas temperatura en carbones negros grafitizables.

## **B.2 Histéresis de adsorción**

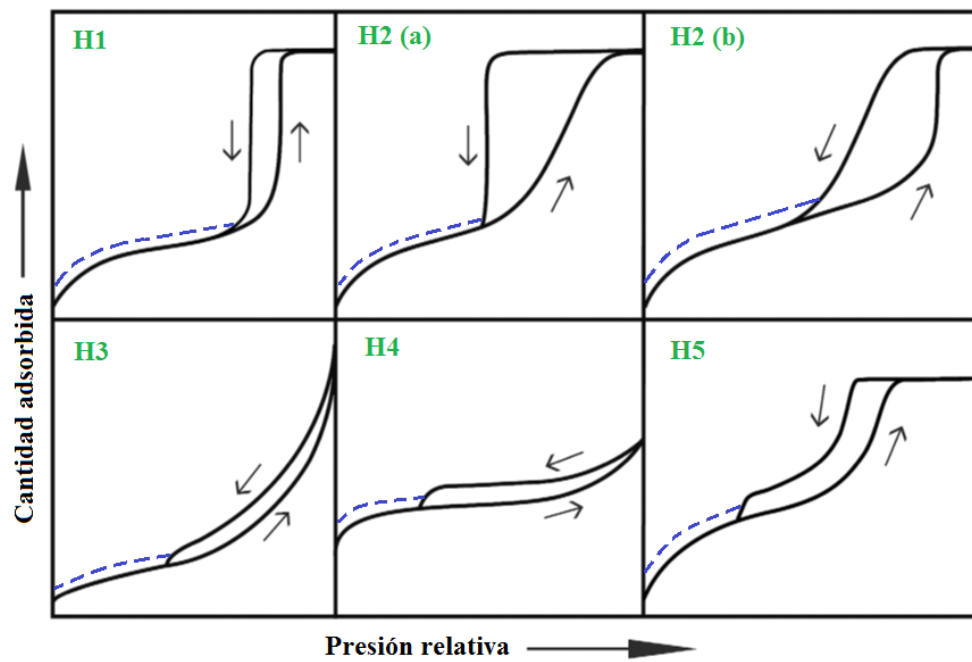
Los ciclos de histéresis que se encuentran en el intervalo de la multicapa de las isothermas de fisorción mostradas en el apartado B.1, generalmente están asociados con la condensación capilar. Esta forma de histéresis se puede atribuir a la adsorción metaestable y/o efectos de la red. En un poro cilíndrico, abierto en ambos extremos, la condensación retardada es el resultado de la metaestabilidad de la multicapa adsorbida; por lo tanto, se dice que en el conjunto de tales poros, la curva de adsorción del ciclo de histéresis no está en equilibrio termodinámico. Como la evaporación no implica nucleación, la etapa de desorción es equivalente a una transición reversible de líquido a vapor. Por lo tanto, si los poros se llenan de líquido condensado, el equilibrio termodinámico se establece en la rama de desorción [94,125,145].

En estructuras más complejas, la curva de desorción a menudo depende de los efectos de red y diversas formas de bloqueo de poro. Estos fenómenos ocurren si los poros abiertos tienen acceso a la superficie externa solo a través de cuellos estrechos, como se muestra en la Figura B.2, sobre un capilar de diámetro variable. Durante el proceso de adsorción, los poros más anchos se llenan primero y permanecen llenos durante la desorción hasta que los poros pequeños (cuellos) se vacían a presiones más bajas. En una red de poros, la presión de desorción depende del tamaño y la distribución espacial de los cuellos. Si los diámetros del cuello no son tan pequeños, la red puede vaciarse a una presión relativa correspondiente a un umbral de percolación característico. Posteriormente, se puede obtener información útil sobre el tamaño del cuello a partir de la curva de desorción de la isoterma.



**Figura B.2** Capilar de diámetro variable.

En general, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño del cuello. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis. La IUPAC ha definido cinco tipos de ciclos de histéresis, los cuales se presentan en la Figura B.3, la línea punteada significa que los ciclos de histéresis, a bajas presiones, no necesariamente tienen que coincidir la CLA con la CLD, esto dependerá de cada material y gas utilizado para la adsorción. Dependiendo del tipo de histéresis que presente la isoterma, este da una idea de qué tipo de poros presenta el material evaluado.



**Figura B.3** Clasificación de los tipos de histéresis. Fuente: Thommes *et al.* [87].

### **Tipo H1**

El ciclo de histéresis Tipo H1 es característico de materiales que exhiben un intervalo estrecho de mesoporos uniformes, tal es el caso de materiales de silicio como MCM-41, MCM-48 y SBA-15, de algunos poros controlados y de carbones mesoporosos ordenados. Por lo general, los efectos de red son mínimos y el ciclo estrecho e inclinado (curvas de adsorción y de desorción prácticamente verticales y paralelas), es debido a la condensación retardada en la curva de adsorción.

### **Tipo H2**

Los ciclos de histéresis Tipo H2 están dados por estructuras de poro más complejas, en las que los efectos de red son importantes. La curva de desorción muy inclinada, que es un rasgo característico de los ciclos Tipo H2(a), puede atribuirse a la obstrucción/percolación de poros en un intervalo estrecho de cuellos de poros, dando lugar a la evaporación inducida por cavitación, *e.g.*, geles de sílice, vidrios porosos y algunos materiales mesoporosos ordenados como SBA-16 y KIT-5. El ciclo Tipo H2 (b) también está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de tamaños del ancho del cuello es ahora mucho mayor. Se han observado ejemplos de este tipo de ciclos de histéresis con espumas de sílice meso-celulares y ciertas sílices mesoporosas ordenadas después del tratamiento hidrotérmico.

### **Tipo H3**

Hay dos características distintivas del ciclo de histéresis Tipo H3: (i) la curva de adsorción se asemeja a una isoterma de tipo II y (ii) el límite inferior de la curva de desorción normalmente se encuentra en la  $P/P^0$  inducida por la cavitación. Los ciclos de este tipo están dados por agregados no rígidos de partículas similares a placas, por ejemplo, ciertas arcillas; aunque también pueden tener su origen en una red de macroporos que no están completamente llenos (condensación incompleta).

**Tipo H4:**

En los ciclos de histéresis Tipo H4, la curva de adsorción es una mezcla de las isothermas Tipos I y Tipo II, la cantidad adsorbida más pronunciada a bajas presiones relativas se asocia con el llenado de microporos. Los ciclos Tipo H4 a menudo se encuentran en algunas zeolitas mesoporosas y en sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos como los carbonos micro-mesoporosos.

**Tipo H5:**

Aunque el ciclo de histéresis Tipo H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poro que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados, por ejemplo, sílices con plantilla hexagonal tapadas.

Como ya se mencionó, la característica común de los ciclos Tipo H3, H4 y H5 es la reducción brusca de la curva de desorción. En general, esto se ubica en un intervalo estrecho de  $P/P^0$  para el adsorbente y a temperatura particulares, en el caso de nitrógeno a 77 K, el intervalo en presión relativa es entre  $\sim 0.4$  y  $0.5$ .



## **ANEXO C. Participación en congresos nacionales e internacionales**

### **1) Tercer coloquio sobre “Diseño y Textura de Nanoestructuras”.**

**Póster:** “Preparación y caracterización de nano-fibras de poliacrilonitrilo (PAN)”.

Reyna Ojeda-López, Isaac J. Pérez-Hermosillo, Armando Domínguez-Ortiz, J. Marcos Esparza-Schulz.

Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, 1 y 2 de diciembre de 2014.

### **2) XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society.**

**Ponencia:** “Synthesis and characterization of carbon nanofibers for fuel cell applications”.

R. Ojeda-López, G. Ramos-Sánchez, J.G. Vazquez-Arenas, J.M. Esparza-Schulz, A. Domínguez-Ortiz, I. González.

CINVESTAV del IPN, Mexico City, Mexico. 22 – 25 de septiembre de 2015.

### **3) 2<sup>nd</sup> NFA 2015. Nanomaterials: Fundamentals and applications.**

**Póster:** “Methane adsorption in carbon fibers synthesized by electrospinning”.

R. Ojeda-López, G. Ramos-Sánchez, I.J. Pérez-Hermosillo, J.M. Esparza-Schulz, A. Domínguez-Ortiz.

Pavol Jozef Šafárik University, Košice, Slovakia. 26 – 28 de octubre de 2015.

### **4) Cuarto coloquio sobre “Diseño y Textura de Nanoestructuras”.**

**Ponencia:** “Preparación vía electrohilado y caracterización de fibras de carbono”.

Reyna Ojeda-López, Isaac J. Pérez-Hermosillo, J. Marcos Esparza-Schulz, Armando Domínguez-Ortiz

Instituto Tecnológico de Oaxaca, Oaxaca de Juárez. 9 y 10 de noviembre de 2015.

### **5) Quinto coloquio sobre “Diseño y Textura de Nanoestructuras”: Memorial Vicente Mayagoitia.**

**Ponencia:** “Estudio experimental de la temperatura de calcinación en fibras de poliacrilonitrilo sintetizadas vía electrohilado”.

Reyna Ojeda-López, J. M. Esparza-Schulz, G. Ramos-Sánchez, I. J. Pérez-Hermosillo, Armando Domínguez-Ortiz.

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos. 23 - 25 de octubre de 2016.

## 6) 6to Congreso Nacional de Ciencias Básicas.

**Póster:** “Estudio experimental del efecto de la temperatura de estabilización sobre la raigambre de fibras de carbono sintetizadas vía electrohilado”.

Reyna Ojeda López, Juan Marcos Esparza Schulz, Guadalupe Ramos Sánchez, Isaac Jhonatan Pérez Herмосillo, Armando Domínguez Ortíz.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán, Tabasco. 22 – 26 de agosto de 2016.

## 7) EUROMAT 2017 Congress, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and processes

**Ponencia:** “Effect of stabilization temperature on microporosity and CO<sub>2</sub> adsorption in carbon fibers”.

Reyna Ojeda-López, J. Marcos Esparza-Schulz, Guadalupe Ramos-Sánchez, Isaac J. Pérez-Hermosillo, Armando Domínguez-Ortiz.

Thessaloniki Concert Hall, Thessaloniki, Greece. 17 – 22 de septiembre de 2017.

## 8) XVII International Congress of the Mexican Hydrogen Society.

**Ponencia:** “N-doped Carbon Nanofibers as Oxygen reduction electrocatalysts in alkaline media”.

R. Ojeda-López, G. Ramos-Sanchez, J. M. Esparza-Schulz, I. J. Pérez-Hermosillo, A. Domínguez-Ortiz, I. González.

Universidad de Guanajuato, Guanajuato. 19 – 22 de septiembre de 2017.

## ANEXO D. Artículo publicado

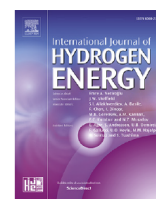
INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 42 (2017) 30339–30348



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ije](http://www.elsevier.com/locate/ije)



### On site formation of N-doped carbon nanofibers, an efficient electrocatalyst for fuel cell applications

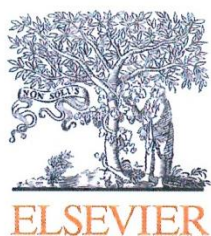


R. Ojeda-López<sup>a</sup>, G. Ramos-Sánchez<sup>b,\*</sup>, J.M. Esparza-Schulz<sup>a</sup>,  
L. Lartundo<sup>c</sup>, A. Domínguez-Ortiz<sup>a,\*\*</sup>

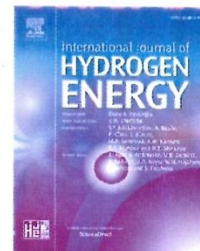
<sup>a</sup> Departamento de Química, Área de Físicoquímica de Superficies, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Avenida San Rafael Atlixco 186, Vicentina, 09340, Iztapalapa, CDMX, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Química, Área de Electroquímica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Avenida San Rafael Atlixco 186, Vicentina, 09340, Iztapalapa, CDMX, Mexico

<sup>c</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro de Nanociencias y Micro-Nanotecnologías, UPALM, Zacatenco México-D.F., 07738, Mexico

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/hydro](http://www.elsevier.com/locate/hydro)

# On site formation of N-doped carbon nanofibers, an efficient electrocatalyst for fuel cell applications

R. Ojeda-López<sup>a</sup>, G. Ramos-Sánchez<sup>b,\*1</sup>, J.M. Esparza-Schulz<sup>a</sup>,  
L. Lartundo<sup>c</sup>, A. Domínguez-Ortiz<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Área de Fisicoquímica de Superficies, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Avenida San Rufuel Atlixco 186, Vicentina, 09340, Iztapalapa, CDMX, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Química, Área de Electroquímica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Avenida San Rafael Atlixco 186, Vicentina, 09340, Iztapalapa, CDMX, Mexico

<sup>c</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro de Nanociencias y Micro-Nanotecnologías, UPALM, Zacatenco México-D.F., 07738, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 June 2017

Received in revised form

11 August 2017

Accepted 14 August 2017

Available online 12 October 2017

### Keywords:

Non-noble electrocatalysts

Calcination temperature

Nitrogen doped carbon nanofibers

Oxygen reduction reaction

## ABSTRACT

The development of non-noble electrocatalysts for low temperature fuel cells is essential for a broader use of hydrogen technologies. In this study, nitrogen doped carbon nanofibers are obtained without post-treatments; the effect of the carbonization temperature on the physicochemical properties of the carbon nanofibers was studied by X-Ray diffraction, Raman spectroscopy, Nitrogen adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy. The calcination temperature has a profound effect on the carbon nanofiber properties, which, influences their electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction in alkaline media. Unlike previous studies, the formation of Nitrogen doped Carbon Nanofibers in a single step without post-treatments or special atmospheres simplify the production method. It was found that higher calcination temperature results in better graphitization process, along with a greater formation of meso and microporosities; moreover, higher calcination temperatures induces a higher amount of nitrogen as dopant in quaternary-N positions, promoting a higher catalytic activity towards the oxygen reduction reaction, analyzed by Cyclic voltammetry and Rotating disk electrode experiments.

© 2017 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Low temperature fuel cells convert fuel's chemical energy directly into electricity, their high conversion efficiency, low emissions and light weight make them very attractive as energy conversion devices. Among them, polymer electrolyte

membrane fuel cells (PEMFC) have gained a lot of attention, the use of a proton conductive membrane as the electrolyte results in multiple advantages; however, the active phases contain noble metals, intended to activate the very sluggish electrode reactions, resulting in very expensive systems [1,2]. On the other hand, alkaline fuel cells (AFC), utilize KOH as electrolyte, without the need of noble metals as

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [gramossa@conacyt.mx](mailto:gramossa@conacyt.mx) (G. Ramos-Sánchez), [doar@xanum.uam.mx](mailto:doar@xanum.uam.mx) (A. Domínguez-Ortiz).

<sup>1</sup> CONACYT fellow.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.096>

0360-3199/© 2017 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



electrocatalysts; however, the KOH electrolyte is prone to degradation caused by the formation of carbonate/bicarbonate ( $\text{CO}_3/\text{HCO}_3$ ) which also affects the electrocatalysts surface by blocking the pores, disrupting and destroying the active layers [3]. Replacing the aqueous electrolyte with alkaline anion-exchange membranes presents an appealing combination of alkaline conditions (facile electrokinetics) and the advantages of a solid thin membrane (simple all solid-state construction), thus making Anion-exchange membrane fuel cells (AEMFC) one of the most interesting fuel cell systems [4]. AEMFC electrodes share a common characteristic with other fuel cell electrodes; they are primarily composed of an active phase and a support. The support provides high surface area for the electrochemical reactions to occur, and the formation of a path for the transport of electrons and reactive species to the catalytic site. The support should possess: high surface area, nanoscale morphology and good electric conductivity [1,2]. Carbon Nanofibers (CNFs) fulfill most of these characteristics, they are filamentous materials mainly composed of hexagonal networks of carbon atoms with  $\text{sp}^2$  hybridization, formed with graphene sheets to obtain fibers of 100–300 nm in diameter and lengths of several hundred nanometers and even microns, depending, on the orientation of the graphene sheets and on the synthesis method. For instance, Ni and Pt nanoparticles supported on CNFs [5–8] have provided increased activity, selectivity and high durability in hydrogenation reactions, mainly owed to their high mechanical strength and chemical inertness. Many attempts have been made to replace the active phases and/or supports, while increasing the electrochemical properties and diminishing the electrode cost; unlike PEMFC electrodes, AEMFC's do not use Pt electrocatalysts; but still require the aid of less noble nanoparticles to work adequately [9–11]. Although CNFs already present most of the characteristics that a FC electrode should possess, they lack the presence of active sites for the electrochemical reactions to occur. Recently, a very interesting modification route for carbonaceous materials has been reported, this consists on the adjustment of the electronic structure of graphitic materials via the introduction of dopants such as nitrogen or boron. The substitution of carbon atoms with dopants, substantially modifies the CNFs surface properties, increasing the catalytic activity for the fuel cells reactions in comparison to non-doped structures [12–15]. In this sense, the formation of doped carbonaceous structures results in a low-cost material with a high potential as active phase for AEMFC electrodes.

The most common CNFs synthesis method is electrospinning from polymeric solutions, it involves the application of a high voltage between the needle tip and the target, when the electric field intensity is higher than the surface tension, the polymer solution is ejected into the collector in the form of a very fine line. On the way to the collector, the solvent evaporates while the polymer chains are intertwined forming nanofibers which are deposited on the collector in the form of a nano-web [16–23]. Polyacrylonitrile (PAN) is one of the polymers most commonly used as precursors; the PAN molecule consists of large molecular chains of carbon, nitrogen and hydrogen forming a stair-like structure. Once the fibers are formed the transformation to a CNFs occurs by a calcination process, the control of the calcination conditions

dictate their final properties. Two heat treatments make up the calcination process [24–28]: i) stabilization under an oxidizing atmosphere, and ii) carbonization under an inert atmosphere. On the former, the fibers are treated to 553 K, in order to promote cyclization and partial dehydrogenation, while keeping the fibrous structure of the system; on the later, the CNFs are finally obtained by heating above 873 K, in this stage the carbon content grows, resulting in the formation of amorphous and crystalline phases. During the transformation of PAN nanofibers to carbon nanofibers, various studies have shown that the stabilization process in the presence of oxygen produce carbonyl groups [29]; while during the carbonization stage, different nitrogen species are formed: N-6 (pyridine-N), N-5 (pyrrolic-N), N-X (pyridine-N-oxide) and N-Q (quaternary-N or graphitic-N) [28]. Therefore, the control of the variables during nanofibers formation, stabilization and carbonization might provide a structure with the specific properties i.e. the introduction of nitrogen as dopant, which is capable to catalyze the fuel cell reactions. Although the inclusion of dopants in graphitic structures such as CNT's [30] and graphene [31], has been previously attempted, the methods of synthesis are very complicated, while the synthesis of CNFs is a highly scalable method [17–19,23,32]. On the other hand Nitrogen doped carbon nanofibers have also been reported [33–36]; however the utilization of two steps methods (first carbon fiber formation and then doping) and specific atmospheres complicates the production method while simplified, low energy, scalable methods are highly preferred. In this work, we synthesized Nitrogen doped CNFs by a simplified method, we performed an extensive characterization of the effect of the carbonization temperature on their structural and physicochemical properties and, finally we studied the effect of their properties on their catalytic activity towards the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in alkaline conditions in order to find the optimum carbonization temperature that maximizes the electrocatalytic activity.

---

## Materials and methods

### Materials

Polyacrylonitrile (PAN) was obtained from Aldrich and used without further purification. The 99.8% N,N-dimethylformamide anhydrous (DMF) was purchased from Sigma-Aldrich. LIQUION solution LQ-1105 1100EW 5 wt.% was acquired from Ion Power, Inc. and KOH was acquired from Sigma-Aldrich.

### CNF preparation

The 10 wt.% PAN/DMF mixtures were stirred at 343 K for 6 h in order to obtain homogeneous solutions. The electrospinning apparatus was set at a 15 kV voltage between the tip and collector. The tip to collector distance and flow rate were fixed at 10 cm and  $0.5 \text{ mLh}^{-1}$ , respectively. Subsequently, the PAN nanofibers were stabilized at 553 K for 30 min with a heating rate of 5 K/min under air atmosphere and carbonized at 873, 973, 1073, 1173, and 1273 K under nitrogen atmosphere, the resulting materials were labelled P10M873, P10M973,



P10M1073, P10M1173 and P10M1273, respectively. During the carbonization process, the heating rate was 5 K/min up to desired carbonization temperature in which the temperature was kept constant during 2 h.

### Physicochemical characterization

The crystal structure of the fibers during the different stages of conversions was investigated by X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. XRD analysis was obtained on a Bruker D8 Advance, using monochromatic  $\text{CuK}\alpha$  radiation with a wavelength of 1.54 Å in the low angle region ( $10^\circ$  to  $80^\circ$  in the  $2\theta$  scale). Raman spectra of carbon fibers was obtained through a Horiba Jobin Yvon T64000 microspectrometer, using a 532.1 nm excitation wavelength, 20 mW power and  $100\times$  microscope objective, in the region of 50 and  $1850\text{ cm}^{-1}$ . The textural properties of the samples were determined by Nitrogen adsorption, the measurements were performed on a Micromeritics ASAP 2020 system at the liquid nitrogen temperature (77 K), the samples were degassed at 473 K under vacuum. The specific surface area of the samples was calculated by using the multiple-point Brunauer-Emmett-Teller (BET) method [37] in the relative pressure range  $p/p^0 = 0.05\text{--}0.25$ . Pore size distribution curves were computed with non-local density functional theory (NLDFT) [38]. Pore volumes were determined at  $p/p^0$  value of 0.95 (using Gurvich rule) [39]. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to determine the morphology and diameter of the synthesized materials. This analysis was performed on a LEO 1450 VP electron microscope, operated at an acceleration voltage of 15 kV.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed with a Thermo Scientific K-alpha spectrometer using monochromatic radiation  $\text{AlK}\alpha$  source (1487 eV). Instrument base pressure was  $1 \times 10^{-9}$  mbar. The high-resolution spectra of the target elements were collected using an analysis area of  $400\ \mu\text{m}^2$  at pass energy of 20 eV, with a resolution of 0.6 eV. The signal of C1s (284.6 eV) was considered as reference to correct charging effects. The quantitative analysis was carried out using average spectra collected from different sample regions. The data were analyzed using Thermo Avantage v5.932. High resolution spectra were deconvoluted using Gaussian-Lorentzian mixed functions.

### Electrochemical characterization

Electrochemical measurements, cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry coupled to a rotating disk electrode (RDE) were carried out in a conventional three-electrode one compartment cell consisting of the electrode to be tested (working electrode), a graphite rod (counter electrode) and a reference electrode (saturated calomel electrode, SCE), the electrolyte consists of a  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  KOH solution. The working electrode was a glassy carbon rod (4 mm in diameter) mounted in an interchangeable holder (Pine Instruments), and coated with the as-prepared catalyst ink. The ink was prepared according to the following procedure: 1.0 mg of CNFs was dispersed ultrasonically for 30 min in 20  $\mu\text{L}$  of a LIQUION solution (Nafion 4.95–5.05 wt.%, water 20 wt.% and alcohol 75 wt.%) and 130  $\mu\text{L}$  of isopropyl alcohol to obtain a

homogenous black suspension. Then, 20  $\mu\text{L}$  of the mixture was added dropwise onto the surface of the glassy carbon surface, which was polished before each experiment with  $0.05\ \mu\text{m}$  diameter alumina powder and washed with a mixture of absolute alcohol and water. For all the experiments the catalyst loading was about 0.13 mg. All the experiments were performed using a potentiostat/galvanostat PARSTAT model 2273.

Before the CV experiments, the electrolyte was bubbled with nitrogen for 15 min, and the current-potential curve was recorded in the presence of nitrogen and then in oxygen saturated electrolyte. The ORR activity was evaluated in rotating disk electrodes (100–1600 rpm) by linear sweep voltammetry (LSV) with a scan rate of  $5\text{ mV s}^{-1}$  in a  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  KOH solution saturated with oxygen. For all measurements, the potential was converted to the reversible hydrogen electrode (RHE) [40].

## Results and discussion

### Characterization of the CNFs

#### SEM, XRD and Raman results

Fig. 1 depicts SEM images of fresh PAN nanofibers (Fig. 1a), the nanofiber structure is readily visible; the nanofibers are several micrometers long and very thick, the intertwined structure is also observed. After the calcination process at (1273 K) the nanofibers break into small pieces and the diameter diminishes (Fig. 1b and c); however the fibrous nature is preserved and the diameter is around 100 nm while the length varies from 1 to 100  $\mu\text{m}$ . As general rule, as the calcination temperature increases, the length and diameter of the nanofibers decreases, which might have an effect on the area and related structural properties, as discussed on the following sections.

Fig. 2 shows the diffractograms of the CNFs obtained at the different carbonization temperatures. The signal at  $25^\circ$  in  $2\theta$  corresponds to the graphitic (002) planes [20,41], the high amplitude of the peak between  $5^\circ$  and  $35^\circ$  in  $2\theta$  indicates a high degree of amorphicity on the graphene sheets. It should be noted that as the carbonization temperature increases the width of the signal at  $25^\circ$  in  $2\theta$  decreases. Thus, the XRD results indicates that as the carbonization temperature is increased, the graphitization of the material is promoted; such behavior is corroborated by a better definition of the (100) peak, attributed to the lateral extent of graphitic domains.

The Raman spectra for all samples (Fig. 3) exhibit two peaks, centered at  $1360\text{ cm}^{-1}$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$ , they are known as D and G peaks, respectively. The first peak is attributed to disordered carbon films while the second one is attributed to the presence of graphitic type ordered structures. As the carbonization temperature is increased the intensity of the D band decreases, while the intensity of the G band increases. This behavior is related to a better ordering of the carbon layers, i.e. better graphitization, in direct agreement with XRD experiments. The higher graphitization degree obtained in P10M1273 is caused by the higher calcination temperature, which promotes the crystallization process, releasing hydrogen and nitrogen as gaseous sub products. Chan Kim



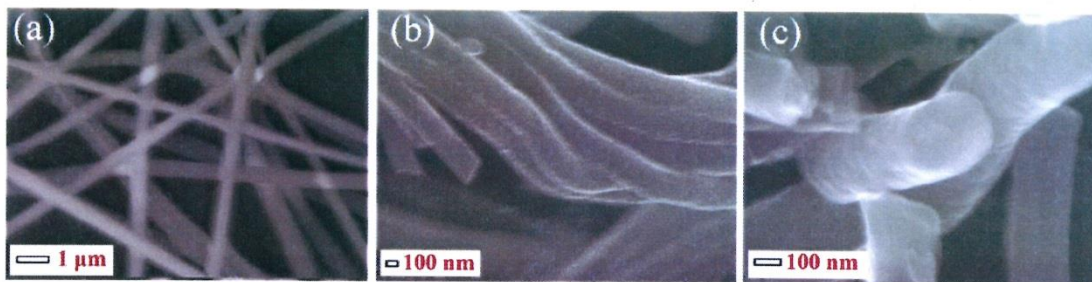


Fig. 1 – SEM images (a) PAN nanofibers, (b) and (c) carbon nanofibers carbonized at 1273 K.

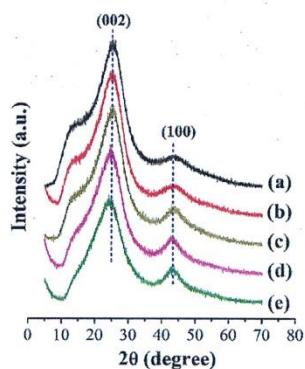


Fig. 2 – X-Ray diffraction patterns of carbon nanofibers carbonized at: (a) 873 K; (b) 973 K; (c) 1073 K; (d) 1173 K; and (e) 1273 K.

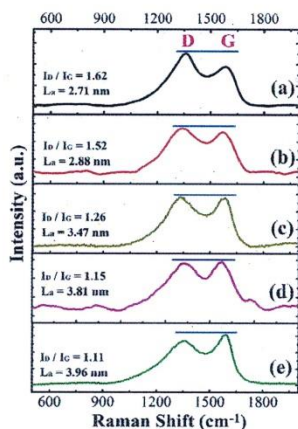


Fig. 3 – Raman spectra of calcined CNFs at: (a) 873 K; (b) 973 K; (c) 1073 K; (d) 1173 K; and (e) 1273 K.

et al. [41] describe that the relative intensity ratio of the D-band to the G-band,  $I_D/I_G = R$ , depends on both the degree of graphitization and the alignment of the graphitic planes, the  $I_D/I_G$  ratio was calculated with the area under the curve for each of the peaks [41,42]. Also, the R-value is sensitive to the ratio of the concentration of graphite edge planes and/or crystal boundaries relative to standard graphite planes, i.e. the lower the R-value, the higher the amount of sp<sup>2</sup> (graphite)

clusters on the sample [41]. The R-value of CNFs decreases with the increase in carbonization temperature (Fig. 2), representing the transformation of disordered carbon into graphitic carbons during the carbonization process.

#### Nitrogen adsorption results

Fig. 4 presents the nitrogen adsorption isotherm of the material carbonized at 1273 K. Based on IUPAC classification, this is a type IV isotherm with H4 hysteresis cycle [39], which is characteristic of micro-mesoporous carbons. Note that at low pressures the nitrogen adsorption is mainly due to micropores; meanwhile at pressures greater than 0.35 in relative pressure, there is a cycle of hysteresis due essentially to the presence of mesoporosity. The inset in Fig. 4 reports the pore size distribution function (PSD) calculated via non-local density functional theory method from nitrogen adsorption data. It is observed the existence of both, micropores (0.5–2.0 nm) and mesopores (2.0–4.0 nm); although, it is clear that the microporosity is predominant. The textural properties of the synthesized carbon nanofibers are summarized in Table 1. The specific surface areas were 247, 350, 515, 627, and 651 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> for P10M873, P10M973, P10M1073, P10M1173, and P10M1273, respectively. Thus the increasing of the carbonization temperature promotes larger surface area; moreover, the total pore volume is increased, ranging from 0.14 to 0.34 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> for P10M873 and P10M1273, respectively. Besides, it is important to note that for all prepared materials, 80% of the porous volume corresponds to micropores, these results are similar to

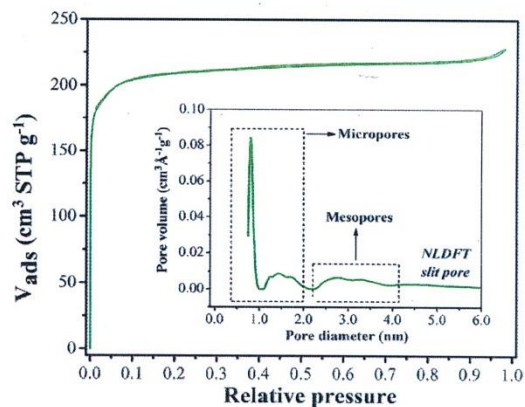


Fig. 4 – Nitrogen adsorption-desorption isotherm of PAN nanofibers carbonized at 1273 K (P10M1273).



**Table 1 – Textural properties of carbonized CNF's at varying temperatures.**

Sample label	$a_s$ (BET) ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{MESO}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{MICRO}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	% Micropores volume
P10M873	247	0.14	0.03	0.11	78
P10M973	350	0.19	0.03	0.16	84
P10M1073	515	0.27	0.03	0.24	89
P10M1173	627	0.33	0.04	0.29	88
P10M1273	651	0.34	0.04	0.30	88

$a_s$  (BET) = BET specific area;  $V_p$  = pore volume ( $p/p^0 = 0.95$ );  $V_{MESO}$  = mesopores volume;  $V_{MICRO}$  = micropores volume.

data reported by other authors [43–45]. Thus, it is observed that: i) when carbonization temperature goes from 873 to 1073 K, the micropore volume increases, and ii) for temperatures beyond 1073 K, the micropore volume remains practically constant.

#### XPS characterization

Fig. 5 presents the XPS survey spectrum for the material P10M1273. This technique was employed to evaluate the proportion of carbon, nitrogen and oxygen contained on the surface of CNFs. It is pertinent to mention that the obtained shape of all XPS spectra is similar, with variations in mass percentages of carbon, nitrogen and oxygen. The material carbonized at 873 K presents the highest amount of nitrogen species; therefore, the increment on carbonization temperature decreases the nitrogen species, and rises the carbon weight percentage, while the amount of oxygen species remains constant (cf Table 2), i.e. the calcination process is unable to remove oxygen species on the borders of the CNFs.

The different possibilities for nitrogen groups in CNFs are shown in Fig. 6, those groups have been previously analyzed by XPS experiments. Table 3 presents a set of binding energies (eV) reported for similar materials: carbon nanofibers, carbon nanotubes, porous carbon, graphite, and graphene. The data in Table 3 is used to perform the deconvolution of the different nitrogen groups existing in the CNFs. Fig. 7 shows the high-resolution XPS spectra in the N1s region of the P10M1273.

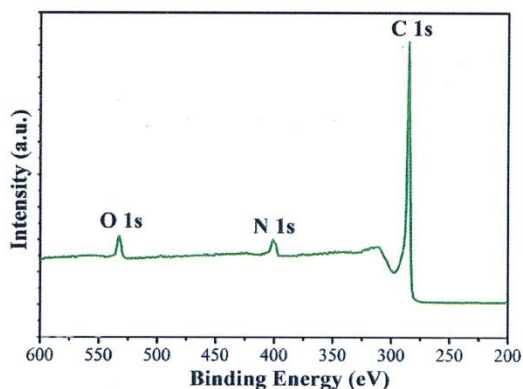


Fig. 5 – XPS survey spectrum of the PAN nanofibers carbonized at 1273 K (P10M1273).

**Table 2 – XPS experiments: weight and atomic percentage of the elemental analyses and electrochemical properties of the synthesized samples.**

	XPS survey			Electrochemical properties	
	C 1s wt./at. %	N 1s wt./at. %	O 1s wt./at. %	OCP/V (RHE) <sup>a</sup>	$i$ ( $mAcm^{-2}$ ) @ 0.75 V (RHE) <sup>a</sup>
P10M873	78/81.2	15/13.5	6/4.7	0.81	0.02
P10M973	82/84.6	13/11.5	5/3.8	0.88	0.18
P10M1073	85/87.4	9/7.9	6/4.6	0.92	0.33
P10M1173	90/91.8	5/4.3	5/3.8	0.96	0.82
P10M1273	91/92.6	5/4.3	4/3.1	0.97	1.01

<sup>a</sup> From RDE experiments in Supplementary information Fig. S1.

Seven binding regions can be assigned to the different nitrogen groups (peaks), these peaks could be assigned to: i) residual PAN (397.8 eV), ii) pyridine-N (398.8 eV), iii) cyanide functional group,  $C\equiv N$  (399.5 eV), iv) pyrrolic-N/pyridone (400.5 eV), v) quaternary-N or graphitic-N (401.8 eV), vi) pyridine-N-oxide (403.1 eV), vii) chemisorbed nitrogen oxide species/ $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions (405.12 eV). Pels et al. mentioned that the chemical environment of the nitrogen atom in pyridone is similar to pyrrolic-N, in both, the nitrogen atom contributes with two p-electrons to the system, while the hydrogen atom is bound in the plane of the ring, therefore, within the accuracy of XPS measurements, pyridone cannot be distinguished from pyrrolic-N [27].

Thus, the deconvoluted spectra of the samples after the stabilization procedure indicates, that nitrogen is mainly found in the pyridine-N form, this functional group predominates up to 673 K. For temperatures above 673 K, the amount of pyridine-N decreases, most probably due to the conversion into quaternary-N and pyrrolic-N. Then, the carbonization at temperatures higher than 673 K induces the formation of new nitrogen species such as: pyrrolic-N/pyridone, quaternary-N or graphitic-N, pyridine-N-oxide, and chemisorbed nitrogen oxide species [27–29,50,60] and the disappearance of original functional groups (viz Fig. 7). Table 4 shows the contribution of nitrogen species for all samples,

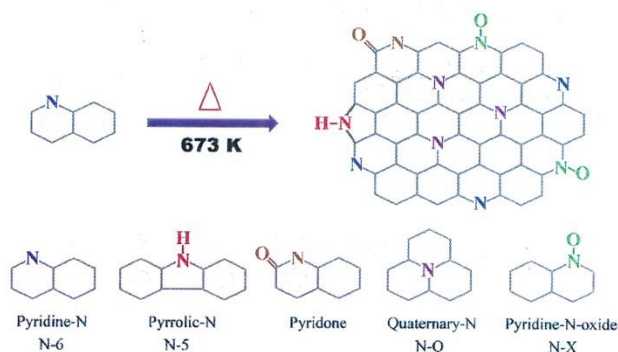


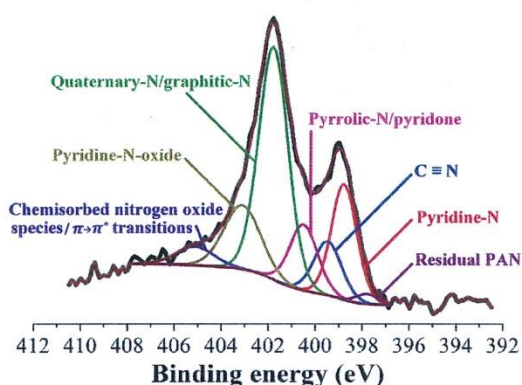
Fig. 6 – Schematic representation of the structural and chemical transformation of the PAN nanofibers, indicating the locations of nitrogen groups.



**Table 3 – Reported Nitrogen species found by XPS in similar carbonaceous materials.**

Material	Pyridine-N	Pyrrolic-N	Pyridine-N-oxide	Quaternary-N or graphitic-N	
Carbon nanofibers	398.2	400.0	402.0	400.7	L. Laffont [28]
Carbon nanofibers	398.0	399.7	–	400.7	Li-Feng Chen [45]
Carbon nanofibers	398.7	–	401.8	400.5	Zinfer R. Ismagilov [46]
Carbon nanofibers	398.4 ± 0.2	400.3 ± 0.1	403.5 ± 0.2	401.0 ± 0.1	Gasidit Panomsuwan [47]
Carbon nanofibers	398.3	400.2	402.7	401.3	Bijandra Kumar [48]
Carbon	398.6	400.5	402.0–405.0	401.4	Jintao Zhang [49]
Carbon nanofibers	398.2–398.8	400.1–400.5	–	401.3–401.9	Laura Roldan [50]
Carbon nanotubes	398.4 ± 0.2	400.1 ± 0.1	402.2 ± 0.1	401.0 ± 0.1	Shankhamala Kundu [51]
CNx nanotubes	398.1	401.0	–	405.1	Xianbao Wang [52]
Activated carbons	398.1	400.3	402.8	401.5	Min-Sang Lee [53]
Porous carbon (PAN)	398.6 ± 0.3	400.5 ± 0.3	402.0–405.0	401.3 ± 0.3	Gang Liu, Xuguang Li [54]
Porous carbon	398.5	400.3	403.0–405.0	401.4	John P. McGann [55]
Porous carbon	398.5	400.0	403.0	401.2	Denisa Hulicova [56]
Graphite	398.5	400.5	–	401.2	Takahiro Kondo [57]
Graphite	398.3	400.1	–	401.5	J.L. Hueso [58]
Graphene	398.2	399.6	–	401.4	M. Boutchich [59]
Graphene	398.1–398.6	–	402.2–402.5	400.2–400.9	Ajay Kumar [60]
Graphene	398.1	399.9	403.2	401.1	Qizhong Sun [61]

Note: Cyano groups (C≡N): 398.9–399.6 eV.



**Fig. 7 – Deconvoluted high resolution XPS spectra of N1s region for P10M1273 sample.**

obtained through the deconvolution of the N1s XPS spectra. The P10M873 and P10M973 materials present a larger proportion of pyridine-N and pyrrolic-N. From this carbonization temperature and up 1073 K (P10M1073) the predominant species are quaternary-N, while pyridine-N and pyrrolic-N species decrease, this indicates that the formed quaternary-N is more stable at higher temperatures. All materials still have a small proportion of cyanide functional groups (C≡N)

coming from the polymer used for the synthesis of carbon nanofibers, the amount of these species decreases as the carbonization temperature increases. The optimal amount of quaternary-N as dopant leading to the highest catalytic activity for the ORR in graphitic materials, is still a debatable topic; however, some authors have agreed that the total amount of nitrogen is not very important, but the N amount in quaternary positions should be around 3%<sub>at</sub> in order to present advantages for the ORR [31,62]. For carbonization temperatures above 1173 K the amount of quaternary-N is not diminished, indicating that the increment on the carbonization temperature up to 1273 K might not have an effect on the catalytic properties towards the ORR.

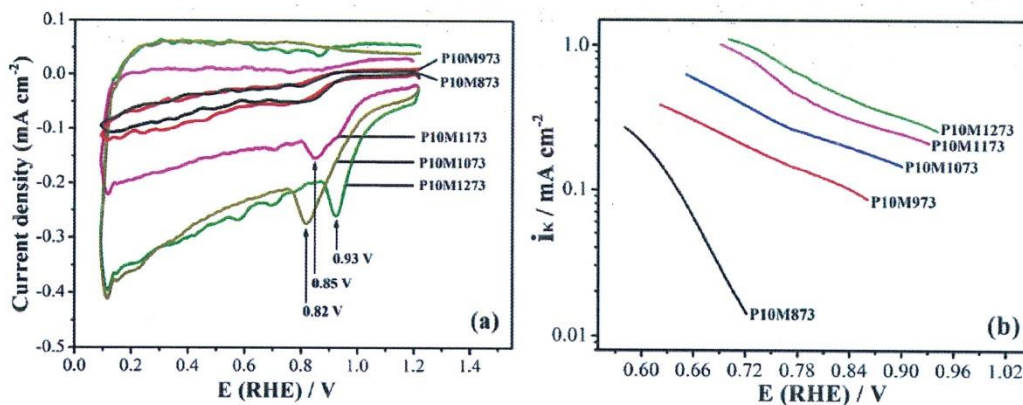
#### Electrocatalytic ORR activity of the CNFs

Fig. 8a shows the CV curves of CNFs in O<sub>2</sub> saturated electrolyte. When the samples are analyzed in the presence of N<sub>2</sub>, only a capacitive behavior is observed (results not shown); however, when the experiment is performed in oxygen-saturated electrolyte, the presence of a well-defined reduction peak at potentials between 0.8 and 1.0 V vs RHE indicates activity for the oxygen reduction, on the other hand, the samples carbonized at lower temperatures do not present a well-defined reduction peak but a slight increment on the current, indicative of a much lower activity towards the ORR. Connecting these results with the XPS experiments, it is

**Table 4 – Wt.% of nitrogen species found by simulation of the XPS spectra of carbonized CNFs at varying temperature.**

Name	P10M873	P10M973	P10M1073	P10M1173	P10M1273
Pyridine-N	28	28	31	23	18
C≡N	23	15	10	10	9
Pyrrolic-N or pyridone	29	24	20	13	11
Quaternary-N or graphitic-N	13	20	28	40	42
Pyridine-N-oxide	4	6	7	10	14
Chemisorbed nitrogen oxide species or π-π* transitions	2	4	3	3	4
Residual PAN	1	3	1	1	2





**Fig. 8** – Electrochemical characterization a) CV in oxygen saturated electrolyte  $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$  and b) Mass transfer corrected Tafel Plots obtained from the polarization curves of the RDE experiments.

evident that although the amount of nitrogen species found in the nanofibers prepared at lower calcination temperatures is higher, the lack of quaternary nitrogen (or the lower amount of them) is the main cause of the poor electrocatalytic activity, and also, connected to the lower extent of graphitic domains which influences the material conductivity. The position of the peaks associated to the ORR in the CV experiments, is positively shifted as consequence of the increment on the carbonization temperature, thus the catalytic effect of such nitrogen groups is directly being observed i.e. the higher the carbonization temperature the lower the overpotential for the ORR to occur. Rotating Disk Electrode experiments were acquired at  $5 \text{ mV/s}$  in alkaline media, the results indicate a high open circuit potential (OCP) for all the samples; moreover, the OCP is shifted towards more positive potentials as the NF calcination temperature is increased (Table 2). The polarization curves (Supplementary information Fig. S1a,b) indicate a concomitant decrement on the overpotential needed to reach the same current density as the NF calcination temperature is increased. It is worth mentioning that, for carbonization temperatures of 1173 and 1273 K the changes on the ORR overpotential are almost identical, which can be related to the small differences on the amount of quaternary nitrogen found during the XPS characterization. On the other hand, the increment on carbonization temperature not only modifies the amount of quaternary nitrogen species, but also, induces the increment on the surface area (Table 1). Thus, in order to determine whether the increase of current density is due to the amount of quaternary nitrogen species or the increment of specific surface area, the polarization curves were normalized to the real surface area (Fig. S1b). On this graph, it can be observed that the limit current is similar for all the samples, but the overpotential for the ORR follows the same trends previously discussed; thus, the increment in catalytic activity is mainly due to the increase on the amount of quaternary nitrogen species on the electrocatalysts surface. The polarization curves were used to obtain mass transfer corrected Tafel plots, shown in Fig. 8b, it can be observed that as the carbonization temperature increases the plot is shifted towards higher potentials, which indicates a much lower over

potential for the ORR. Thus, the calcination method to transform NF into CNFs can be used to control the amount and type of nitrogen species, as well as the graphitization degree and surface area, all of which influence the electrocatalytic properties, towards the ORR, being these materials capable to catalyze this reaction at lower overpotentials in comparison to non-doped graphitic materials and more importantly, deprived of noble metal electrocatalysts. The optimal carbonization temperature was found to be 1173 K, since the increment of the carbonization temperature up to 1273 does not represent impressive increments on the catalytic activity. The influence of the different Nitrogen species on the mechanism and interaction energy with oxygen is of fundamental importance; however, since this is not the main motive of this publication, further experiments and Density Functional Theory simulations can shed light on this matter, for whom the experiments here reported can be of fundamental importance.

## Conclusions

PAN nanofibers were obtained by electrospinning. These fibers were transformed into carbon nanofibers through carbonization at temperatures below 1273 K. The formation of CNFs was corroborated by XRD and Raman spectroscopy experiments. The change in carbonization temperature (873 K–1273 K) produces CNFs with different textural properties and catalytic activities. The increment on the carbonization temperature is the source of the growth in the microporosity and specific surface area of the materials. By means of XPS, it was determined that at carbonization temperatures between 1173 K and 1273 K, the predominant Nitrogen groups were quaternary-N, which are responsible of the increment of the catalytic activity. Working with this temperature range, in addition to lower energy expenditure, saves time in a post-synthesis doping process of CNFs, since during the carbonization the materials preserve a percentage of nitrogen in the most active form. The optimal carbonization temperature to obtain the highest catalytic activity towards the ORR was found to be 1173 K.



## Acknowledgements

ROL and GRS thanks CONACYT for the support with the scholarship 268040 and the project Cátedras NO. 1456, respectively. We acknowledge the help of Dr. Michael Picquart for Raman analysis, Dr. Jorge Arenas Vasquez (with the projects 2013-205416 y 2014-237343), Ing. Ricardo Rosas (DRX-INFR-2011-1-163250) and we are grateful to IBI. Isaac J. Pérez for the active participation on the discussions of the results here presented.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.096>.

## REFERENCES

- [1] Maass S, Finsterwalder F, Frank G, Hartmann R, Merten C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J Power Sources* 2008;176:444–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.053>.
- [2] Su F, Tian Z, Poh CK, Wang Z, Lim SH, Liu Z, et al. Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanospheres as an electrocatalyst for fuel cells. *Chem Mater* 2010;22:832–9. <http://dx.doi.org/10.1021/cm901542w>.
- [3] Barbir F. PEM fuel cells theory and practice. Elsevier; 2013. p. 1–543. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-387710-9.01001-8>.
- [4] Varcoe JR, Slade RCT. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells* 2005;5:187–200. <http://dx.doi.org/10.1002/fuce.200400045>.
- [5] Gangeri M, Centi G, La Malfa A, Perathoner S, Vieira R, Pham-Huu C, et al. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials. *Catal Today* 2005;102–103:50–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.035>.
- [6] Yuan F, Ryu H. The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibers with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Nanotechnology* 2004;15:S596–602. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/15/10/017>.
- [7] Ochoa-Fernández E, Chen D, Yu Z, Tøtdal B, Rønning M, Holmen A. Carbon nanofiber supported Ni catalyst: effects of nanostructure of supports and catalyst preparation. *Catal Today* 2005;102–103:45–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.005>.
- [8] Ismagilov ZR, Kerzhentsev MA, Shikina NV, Lisitsyn AS, Okhlopova LB, Barnakov CN, et al. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catal Today* 2005;102–103:58–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.007>.
- [9] Wang M, Zhang W, Wang J, Wexler D, Poynton SD, Slade RCT, et al. PdNi hollow nanoparticles for improved electrocatalytic oxygen reduction in alkaline environments. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:12708–15. <http://dx.doi.org/10.1021/am404090n>.
- [10] Martínez-Huerta MV, Lázaro MJ. Electrocatalysts for low temperature fuel cells. *Catal Today* 2017;285:3–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.015>.
- [11] Wang D-C, Huang N-B, Sun Y, Zhan S, Zhang J-J. GO clad Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO) as ORR catalyst of anion exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:20216–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.236>.
- [12] Kim J, Lim S, Kim S-K, Peck D-H, Lee B, Yoon S-H, et al. Electrochemical catalytic activity for oxygen reduction reaction of nitrogen-doped carbon nanofibers. *J Nanosci Nanotechnol* 2011;11:6350–8. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.4443>.
- [13] Stephan O, Ajayan PM, Colliex C, Redlich P, Lambert JM, Bernier P, et al. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science* (80-) 1994;266:1683–5. <http://dx.doi.org/10.1126/science.266.5191.1683>.
- [14] Ratso S, Kruusenberg I, Joost U, Saar R, Tammeveski K. Enhanced oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped graphene/multi-walled carbon nanotube catalysts in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:22510–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.021>.
- [15] Ouyang W, Zeng D, Yu X, Xie F, Zhang W, Chen J, et al. Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:15996–6005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.045>.
- [16] Almuhammed S, Khenoussi N, Bonne M, Schacher L, Lebeau B, Adolphe D, et al. Electrospinning of PAN nanofibers incorporating SBA-15-type ordered mesoporous silica particles. *Eur Polym J* 2014;54:71–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.010>.
- [17] Gu SY, Ren J, Wu QL. Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers. *Synth Met* 2005;155:157–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.340>.
- [18] Shu-ying GU, Qi-lin WU, Jie REN, Gu S-Y, Wu Q-L, Ren J. Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursors. *Xinxing Tan Cailiao*. *New Carbon Mater* 2008;23:171–5. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(08\)60021-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(08)60021-9).
- [19] Zhang L, Aboagye A, Kelkar A, Lai C, Fong H. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *J Mater Sci* 2014;49:463–80. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7705-y>.
- [20] Zussman E, Chen X, Ding W, Calabri L, Dikin DA, Quintana JP, et al. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon N Y* 2005;43:2175–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.031>.
- [21] Wang T, Kumar S. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. *J Appl Polym Sci* 2006;102:1023–9. <http://dx.doi.org/10.1002/app.24123>.
- [22] Mottaghitab V, Hagh AK. A study on electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. *Korean J Chem Eng* 2011;28:114–8. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-010-0348-7>.
- [23] Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2003;63:2223–53. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7).
- [24] Rahaman MSa, Ismail aF, Mustafa a. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym Degrad Stab* 2007;92:1421–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>.
- [25] Wangxi Z, Jie L, Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon N Y* 2003;41:2805–12. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00391-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00391-9).
- [26] Lian F, Liu J, Ma Z, Liang J. Stretching-induced deformation of polyacrylonitrile chains both in quasicrystals and in amorphous regions during the in situ thermal modification



- of fibers prior to oxidative stabilization. *Carbon N Y* 2012;50:488–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.003>.
- [27] Pels JR, Kapteijn F, Moulijn JA, Zhu Q, Thomas KM. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon N Y* 1995;33:1641–53. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00154-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(95)00154-6).
- [28] Laffont L, Monthieux M, Serin V, Mathur RB, Guimon C, Guimon MF. An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon. *Carbon N Y* 2004;42:2485–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.04.043>.
- [29] Fitzer E, Müller DJ. The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor. *Carbon N Y* 1975;13:63–9. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(75\)90259-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(75)90259-6).
- [30] Rao CV, Cabrera CR, Ishikawa Y. In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction. *J Phys Chem Lett* 2010;1:2622–7. <http://dx.doi.org/10.1021/jz100971v>.
- [31] Vazquez-Arenas J, Ramos-Sanchez G, Franco AA. A multi-scale model of the oxygen reduction reaction on highly active graphene nanosheets in alkaline conditions. *J Power Sources* 2016;328:492–502. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.003>.
- [32] Spender J, Demers AL, Xie X, Cline AE, Earle MA, Ellis LD, et al. Method for production of polymer and carbon nano fibers from water-soluble polymers. *Nano Lett* 2012;12:3857–60. <http://dx.doi.org/10.1021/nl301983d>.
- [33] Hadidi L, Davari E, Ivey DG, Wang H, Chen K, Cao Y, et al. Surface-nitrogen-rich ordered mesoporous carbon as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction n.d.
- [34] Qiu Y, Yu J, Shi T, Zhou X, Bai X, Huang JY. Nitrogen-doped ultrathin carbon nanofibers derived from electrospinning: large-scale production, unique structure, and application as electrocatalysts for oxygen reduction. *J Power Sources* 2011;196:9862–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.013>.
- [35] Maldonado S, Stevenson KJ. Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes. *J Phys Chem B* 2005;109:4707–16. <http://dx.doi.org/10.1021/jp044442z>.
- [36] Liu D, Zhang X, Sun Z, You T. Free-standing nitrogen-doped carbon nanofiber films as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction. *Nanoscale* 2013;5:9528. <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr03229a>.
- [37] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 1938;60:309–19. doi:citeulike-article-id:4074706.
- [38] Ravikovitch PI, Neimark AV. Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFT method. *J Phys Chem B* 2001;105:6817–23. <http://dx.doi.org/10.1021/jp010621u>.
- [39] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2015;87:1051–69. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [40] Mao S, Wen Z, Huang T, Hou Y, Chen J. High-performance bifunctional electrocatalysts of 3D crumpled graphene-cobalt oxide nanohybrids for oxygen reduction and evolution reactions. *Energy Environ Sci* 2014;7:609–16. <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE42696C>.
- [41] Kim C, Park SH, Cho JI, Lee DY, Park TJ, Lee WJ, et al. Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *J Raman Spectrosc* 2004;35:928–33. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1233>.
- [42] Wang Y, Serrano S, Santiago-Avilés JJ. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *Synth Met* 2003;138:423–7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00472-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00472-1).
- [43] Lee H, Kang H, An K, Kim H, Kim B. Comparative studies of porous carbon nanofibers by various activation methods. *Carbon Lett* 2013;14:180–5. <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.180>.
- [44] Wang MX, Guo ZY, Huang ZH, Kang FY. Preparation of porous carbon nanofibers with controllable pore structures for low-concentration NO removal at room temperature. Xinxing Tan Cailiao/. *New Carbon Mater* 2016;31:277–86. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(16\)60013-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(16)60013-6).
- [45] Chen LF, Zhang XD, Liang HW, Kong M, Guan QF, Chen P, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *ACS Nano* 2012;6:7092–102. <http://dx.doi.org/10.1021/nl302147s>.
- [46] Ismagilov ZR, Shalagina AE, Podyacheva OY, Ischenko AV, Kibis LS, Boronin AI, et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon N Y* 2009;47:1922–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.034>.
- [47] Panomsuwan G, Saito N, Ishizaki T. Nitrogen-doped carbon nanoparticle-carbon nanofiber composite as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:6962–71. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b10493>.
- [48] Kumar B, Asadi M, Pisasale D, Sinha-Ray S, Rosen B a, Haasch R, et al. Renewable and metal-free carbon nanofiber catalysts for carbon dioxide reduction. *Nat Commun* 2013;4:2819. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3819>.
- [49] Zhang J, Xia Z, Dai L. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. *Sci Adv* 2015;1:e1500564. <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1500564>.
- [50] Roldán L, Armenise S, Marco Y, García-Bordejé E. Control of nitrogen insertion during the growth of nitrogen-containing carbon nanofibers on cordierite monolith walls. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:3568–75. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp23609e>.
- [51] Kundu S, Nagaiah TC, Xia W, Wang Y, Van Dommele S, Bitter JH, et al. Electrocatalytic activity and stability of nitrogen-containing carbon nanotubes in the oxygen reduction reaction. *Quantum* 2009;14302–10.
- [52] Wang X, Liu Y, Zhu D, Zhang L, Ma H, Yao N. Controllable growth, structure, and low field emission of well-aligned CNx nanotubes. *J Phys Chem B* 2002;106:2186–90. <http://dx.doi.org/10.1021/jp013007r>.
- [53] Lee M-S, Park M, Kim HY, Park S-J. Effects of microporosity and surface chemistry on separation performances of N-Containing pitch-based activated carbons for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixture. *Sci Rep* 2016;6:23224. <http://dx.doi.org/10.1038/srep23224>.
- [54] Liu G, Li X, Ganesan P, Popov BN. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. *Appl Catal B Environ* 2009;93:156–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.025>.
- [55] McGann JP, Zhong M, Kim EK, Natesakhawat S, Jaroniec M, Whitacre JF, et al. Block copolymer templating as a path to porous nanostructured carbons with highly accessible nitrogens for enhanced (Electro)chemical performance. *Chem Synth Appl Graphene Carbon Mater* 2016;1–19. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527648160.ch1>.
- [56] Hulicova-Jurcakova D, Kodama M, Shiraishi S, Hatori H, Zhu ZH, Lu GQ. Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance. *Adv Funct Mater* 2009;19:1800–9. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200801100>.

- [57] Kondo T, Casolo S, Suzuki T, Shikano T, Sakurai M, Harada Y, et al. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite: effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2012;86:1–37. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035436>.
- [58] Hueso JL, Espinós JP, Caballero A, Cotrino J, González-Elipé AR. XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O plasmas. *Carbon N Y* 2007;45:89–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.07.021>.
- [59] Boutchich M, Arezki H, Alamarguy D, Ho KI, Sediri H, Güneş F, et al. Atmospheric pressure route to epitaxial nitrogen-doped trilayer graphene on 4H-SiC (0001) substrate. *Appl Phys Lett* 2014;105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4903866>.
- [60] Kumar A, Ganguly A, Papakonstantinou P. Thermal stability study of nitrogen functionalities in a graphene network. *J Phys Condens Matter* 2012;24:235503. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/23/235503>.
- [61] Sun Q, Kim S. Synthesis of nitrogen-doped graphene supported Pt nanoparticles catalysts and their catalytic activity for fuel cells. *Electrochim Acta* 2015;153:566–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.077>.
- [62] Lai L, Potts JR, Zhan D, Wang L, Poh CK, Tang C, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 2012;5:7936. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee21802j>.