



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Título de la Tesis: Nanoestructuras de carbono
dopadas con fósforo**

Tesis que presenta
Amando David Martínez Iniesta

Para obtener el grado de
Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:
Dr. Florentino López Urías

Co-director:
Aarón Morelos Gómez

San Luis Potosí, S.L.P., julio de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Nanoestructuras de carbono dopadas con fósforo**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Armando David Martínez Iniesta** y aprobada el **10 de julio de 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Florentino López Urías
Director/Codirectores de la tesis

Dr. Aarón Morelos Gómez
Co-Director de la tesis

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Miembro del Comité Tutorial

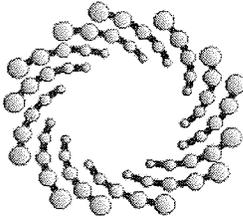
Dra. Ana Laura Elías
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de **Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares** de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección de los Doctores **Florentino López Urías** y **Aarón Morelos Gómez**

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **No. 775319** y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 058 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de julio del año 2020, se reunió a las 08:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías
Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Presidente
Sinodal

IPICYT
IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Armando David Martínez Iniesta

sobre la Tesis intitulada:

Nanoestructuras de carbono dopadas con fósforo

que se desarrolló bajo la dirección de

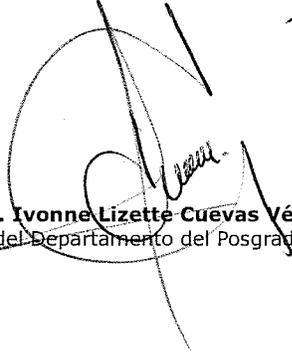
Dr. Florentino López Urías
Dr. Aarón Morelos Gómez (Universidad de Shinshu)

El Jurado, después de deliberar, determinó

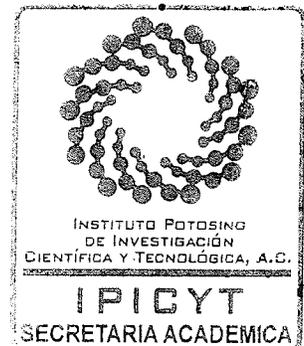
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 10:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de julio de 2020.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Agradecimientos

A mis padres por todo su apoyo incondicional.

Al Dr. Florentino López Urías por sus enseñanzas, consejos y todo el apoyo que me ha brindado. Agradezco infinitamente el apoyo del Dr. Emilio Muñoz-Sandoval por su valiosa enseñanza, su apoyo incondicional y comentarios siempre acertados para mejorar este trabajo de tesis. Al Doctor Aarón Morelos Gómez por sus consejos, sugerencias, comentarios y sus nutridas preguntas

A mis amigos de maestría por haber hecho más ameno el tiempo dentro del instituto.

Al CONACYT por la beca otorgada para mis estudios de maestría.

A todas las personas que estuvieron conmigo y que me brindaron la fortaleza para continuar con este proyecto.

Esta tesis fue apoyada por el proyecto de Problemas Nacionales 2016-1-4148. También quiero agradecer al LINAN por las caracterizaciones y la ayuda de sus técnicos asociados: M. C. Beatriz A. Rivera-Escoto, Dra. Gladis J. Labrada-Delgado, M.C. Ana Iris Peña-Maldonado y al Dr. Héctor G. Silva-Pereyra. Muy particularmente, quiero agradecer al Dr. Vicente Rodríguez-González por facilitar su equipo para realizar las mediciones de Voltametría.

Contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
Nanoestructuras de carbono.....	1
Nanotubos de carbono (CNTs).....	2
Mecanismo de crecimiento de CNTs.....	3
Propiedades electrónicas de los CNTs.....	5
Modos de vibración de los CNTs.....	5
Esponjas de carbono.....	6
Aplicaciones de las esponjas de CNTs.....	7
Esferas de carbono.....	9
Aplicaciones de las nanoesferas de carbono.....	10
Deposito Químico de Vapor (CVD).....	11
Fósforo: propiedades y aplicaciones.....	12
Fósforo como agente dopante.....	13
Capítulo 2: Técnicas de caracterización aplicadas a nanoestructuras de carbón.....	16
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	16
• Electrones secundarios (SE).....	17
• Electrones retrodispersados (BSE).....	17
Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	17
Difracción de rayos X (XRD).....	18
Espectroscopía Raman.....	19
Análisis termogravimétrico (TGA).....	20
Espectroscopía infrarroja.....	21
Voltametría cíclica.....	21
Capítulo 3. Síntesis de esponjas de nanotubos de carbono utilizando trifenilfosfina (TPP).....	22
Metodología de síntesis.....	23
Resultados (características morfológicas y estructurales).....	24
Conclusiones.....	41
Capítulo 4: Síntesis de fibras de carbono usando óxido de trioctilfosfina (TOPO).....	42
Metodología de síntesis.....	43
Resultados (Características morfológicas y estructurales).....	44
Conclusiones.....	51
Capítulo 5 Síntesis de esferas de carbono utilizando óxido de trioctilfosfina (TOPO).....	52
Metodología de síntesis.....	53
Resultados (características morfológicas y estructurales).....	54
Conclusiones.....	58
Conclusiones Generales.....	59
Perspectivas.....	60
Bibliografía.....	61

Resumen

Nanoestructuras de carbono dopadas con fósforo

El dopaje de nanoestructuras de carbono empleando átomos tales como B, N, O, P, entre otros, ha demostrado la capacidad de modificar sus propiedades físicas químicas, tales como la dureza, conductividad eléctrica, reducción de la oxidación térmica y actividad catalítica. En este trabajo, se sintetizaron nanoestructuras de carbono dopadas con fósforo y nitrógeno (nanotubos de carbono, esponjas de nanotubos de carbono y nanoesferas de carbono), mediante la técnica de depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés, "Chemical Vapor Deposition"). Las nanoestructuras fueron dopadas con fósforo con la incorporación de óxido de trioctilfosfina y trifenilfosfina como precursor en el sistema CVD. Las muestras sintetizadas fueron analizadas Mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión, espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X, FTIR y TGA. Mediante difracción de rayos X, se identificó el plano cristalográfico (002), típico de materiales grafiticos. Los espectros Raman mostraron las señales correspondientes a la banda D (relacionada con defectos) y G (relacionada con la grafitización). La relación de intensidades entre la banda D y G (I_D/I_G) mostró que las esponjas de carbono contienen defectos, los cuales pueden ser atribuidos a la incorporación de átomos de fósforo dentro de la red grafitica. El análisis termogravimétrico mostro que las nanoesferas dopadas con fósforo tienen una mayor resistencia a la descomposición térmica comparadas con esferas sin dopaje. Las pruebas de absorción en las esponjas revelaron que pueden absorber distintos solventes y aceites, de igual manera, se determinó que el etilenglicol no es absorbido por la esponja debido a una posible repulsión entre los grupos funcionales de fósforo presentes en la esponja y este líquido, de igual manera se determinó que la esponja puede ser reutilizada conservando más del 60% de su capacidad de absorción. Las caracterizaciones por FTIR mostraron la presencia de diferentes tipos de enlaces (C=O, P=O, P-O, entre otros). Los ciclos de voltametría de la esponja dopada con fósforo-nitrógeno sugiere un comportamiento electroquímico de doble capa.

PALABRAS CLAVE. Dopaje, fósforo, nitrógeno, esponjas, nanotubos de carbono, caracterizaciones

Abstract

Phosphorus-doped carbon nanostructures

The doping of carbon nanostructures using atoms such as nitrogen, phosphorus, boron, among others, has been shown to improve the physical (hardness, electrical conductivity, thermal oxidation reduction) and chemical (catalytic activity) properties of these materials. This work shows the synthesis of carbon nanotubes, sponges of carbon nanotubes and carbon nanospheres, using the chemical vapor deposition technique (CVD), these structures were doped with phosphorus by incorporating trioctylphosphine oxide and triphenylphosphine in the CVD system. The analysis of the physical properties was carried out by means of transmission and scanning electron microscopy, where it is shown that the phosphorus alters the internal and external morphology of these materials. The (002) plane corresponding to graphite was identified on the three nanostructures by X-ray diffraction. By Raman spectroscopy it was determined that in the three systems there are no significant changes in the D and G bands compared to undoped structures. The I_D/I_G ratios show defects in the nanostructure, which can be attributed to the incorporation of phosphorus atoms within the graphitic network. Thermogravimetric analysis showed that phosphorus-doped nanospheres have a greater resistance to thermal decomposition. The absorption tests on the sponges revealed that they can absorb different solvents and oils, in the same way, it was determined that there are solvents that cannot be absorbed such as ethylene glycol due to a possible repulsion between the phosphorus functional groups present in the sponge and this liquid, in the same way, it was determined that the sponge can be reused keeping more than 60% of its absorption capacity. The FTIR analysis showed the possible functional groups that make up the sponge (C=O, P=O, P-O, among others). Voltammetry tests showed double-layer electrochemical behavior in the sponge.

KEY WORDS. Doping, phosphorous, nitrogen, sponges, carbon nanotubes, characterizations

Capítulo 1: Introducción

En este capítulo, se hace una revisión sobre las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras de carbono. Comenzando con una descripción breve de los distintos tipos de nanoestructuras de carbono, posteriormente se revisa los aspectos geométricos de los nanotubos de carbono, su mecanismo de crecimiento y sus propiedades electrónicas. También se revisan las propiedades y métodos de síntesis de las esponjas de nanotubos de carbono y las esferas de carbono, haciendo énfasis en las aplicaciones potenciales de estos materiales. Posteriormente, se hará una descripción sobre la técnica de depósito químico de vapor (CVD), la cual fue empleada para la síntesis de las nanoestructuras que se reportan en esta tesis. Finalmente, se hace una revisión sobre las propiedades del fósforo y su influencia en la síntesis de nanoestructuras de carbono.

Nanoestructuras de carbono

Las nanoestructuras de carbono pueden definirse como materiales de carbono cuyo tamaño o estructura se encuentre en la escala nanométrica (0.1 – 100 nm) al menos en una de sus dimensiones¹. Existen una amplia variedad de estructuras de carbono por lo que se pueden utilizar diferentes enfoques para clasificarlas dependiendo de su campo de aplicación, por ejemplo, una clasificación puede deberse a la capacidad del material para formar estados intermedios entre las hibridaciones sp^2 y sp^3 , con configuraciones energéticas casi idénticas lo que las divide en los siguientes grupos ²:

- Formas mixtas de carbono de orden a corto alcance, con átomos regularmente ordenados y de diferente tipo de hibridación; dentro de este grupo podemos encontrar el carbono tipo diamante, carbono vítreo, hollín, negro de carbón, etc.
- Formas transicionales de carbono de orden de hibridación intermedio conocidas como sp^n . donde $n = 1, 2, 3$; dentro de esta clasificación se encuentran las estructuras de carbono monoclinicas (con $1 < n < 2$) y

estructuras tales como los fullerenos, nanotubos, cebollas, etc. (con $2 < n < 3$).

Una segunda clasificación puede basarse en el análisis de las dimensiones de las estructuras, comenzando con estructuras de dimensión cero (fullerenos), estructuras unidimensionales (nanotubos), estructuras bidimensionales (grafeno) y estructuras tridimensionales (esponjas, diamantes)³, siendo esta última la clasificación más común de estos materiales (figura 1)

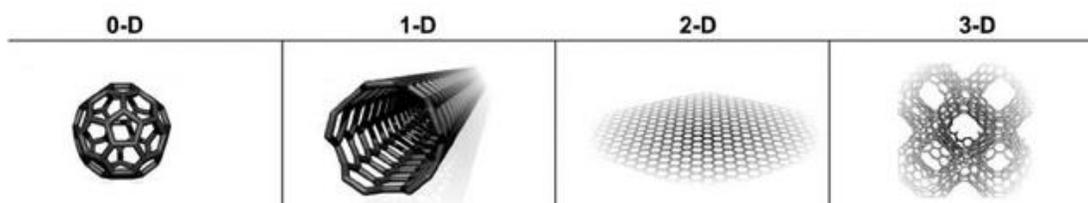


Figura 1 Modelos moleculares mostrando los distintos tipos de clasificación de las nanoestructuras de carbono según su dimensionalidad, 0-D fullerenos, 1-D nanotubos, 2-D grafeno y 3-D esponjas. Imagen tomada de Ref. [4].

Nanotubos de carbono (CNTs)

Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares cuyo diámetro se encuentra en el orden de los nanómetros y puede alcanzar longitudes superiores a los micrómetros, por lo que son considerados materiales 1D⁵, fueron descubiertos por Sumio Iijima en 1991⁶. Los CNTs son una forma alotrópica del carbono que presentan hibridaciones sp^2 , y poseen una estructura de red tipo panel formada por una o varias capas de carbono cristalino, llamado hoja de grafeno, la cual al ser enrollada sobre si misma proporciona la geometría cilíndrica de estos materiales⁷. Los CNTs pueden ser clasificados dependiendo del número de capas que los forman, la primera clasificación corresponde a los CNTs de una sola capa llamados SWCNT por sus siglas en inglés “Single-Walled Carbon Nanotube” y la segunda corresponde a los CNTs formados por varias capas denominada MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube). La geometría de los CNTs está determinada por el grado que toma la hoja de grafeno al enrollarse sobre si misma y su ángulo quiral, dependiendo de estos parámetros, es posible formar tres tipos de CNTs (zigzag, armchair y quiral), los CNTs tipo zigzag y armchair corresponden a ángulos quirales de $\theta = 0$ y 30° respectivamente, mientras que los CNTs tipo

quiral corresponden a ángulos de $0 < \theta < 30^\circ$, en la [figura 2](#) pueden apreciarse estas estructuras.

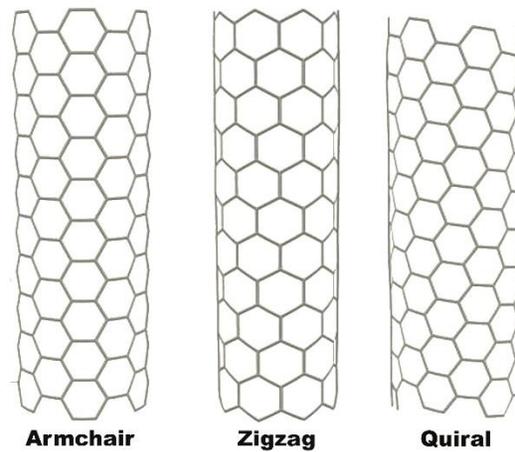


Figura 2 Esquema de nanotubos de carbono de pared simple con distintos ángulos quirales (ϑ), dependiendo de la quiralidad que presenten se pueden formar las estructuras: armchair $\vartheta=30^\circ$; zigzag $\theta=0^\circ$ y chiral $0 < \theta < 30^\circ$, imagen tomada de Ref. [8].

Las principales rutas de síntesis de estos materiales son:

- Descarga de arco.
- Ablación laser.
- Deposito Químico de Vapor (CVD).

Dentro de este trabajo únicamente se abordará la técnica CVD, ya que ésta técnica permite el uso de diversos precursores para sintetizar CNTs. Este método presenta la ventaja de ser simple y económico, debido a que emplea temperaturas relativamente bajas (500 – 1100 °C) y presión ambiental ⁹.

Mecanismo de crecimiento de CNTs

El mecanismo general de crecimiento de los CNTs está dividido en 4 pasos los cuales fueron explicados por Jourdain V. en el año 2002 ¹⁰. El primer paso consiste en la formación de nanopartículas en la superficie del sustrato. El segundo paso es la descomposición del gas de hidrocarburos sobre la superficie del catalizador metálico para la liberación de hidrogeno y carbono que están

disueltos en la partícula. El tercer paso es la difusión del carbono a través de la partícula metálica y su precipitación. Finalmente, se produce el recubrimiento y la desactivación del catalizador terminando con el crecimiento de los nanotubos.

Siguiendo estos 4 pasos pueden presentarse distintos mecanismos de crecimiento, siendo los más comunes el llamado “crecimiento en base”, “crecimiento en punta” y “crecimiento en base y punta”, estos mecanismos pueden ser apreciados en la [figura 3](#).

EL mecanismo de “crecimiento en base” o crecimiento de base consiste en la formación de filamentos con la técnica de extrusión, en el que los CNTs crecen hacia arriba desde las partículas metálicas. El mecanismo “crecimiento en punta” o punta de crecimiento se da cuando las partículas se desprenden del sustrato y se empujan hacia arriba quedándose en la cabeza de los CNTs, esto es provocado debido a la difusión y presión osmótica que provoca el depósito de carbono debajo del catalizador dando forma a los CNTs. Finalmente, el mecanismo de “crecimiento en base y punta” es el aquel que combina los 2 mecanismos previamente mencionados.

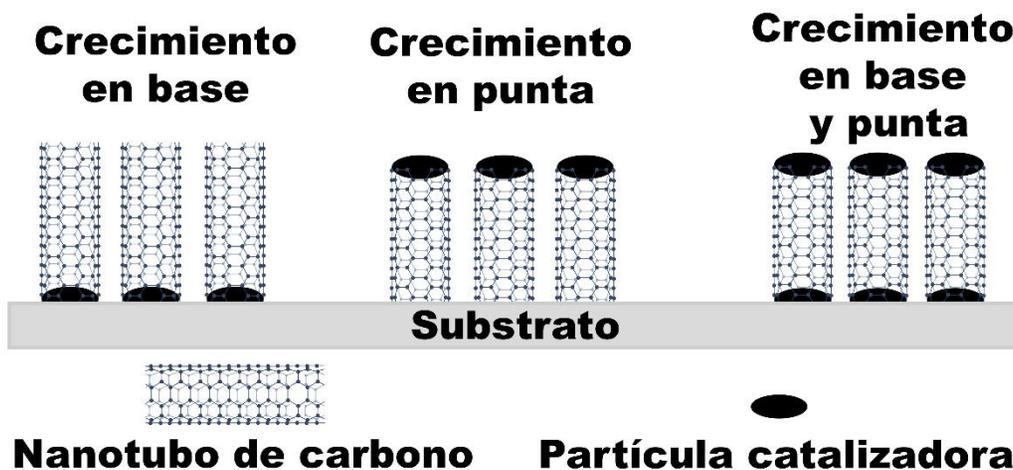


Figura 3 Esquemización de los posibles tres mecanismos de crecimiento de los nanotubos de carbono. El mecanismo de crecimiento en base se genera cuando el nanotubo crece sobre la superficie de la partícula, el mecanismo de crecimiento en punta se genera cuando el nanotubo crece siguiendo el movimiento vertical de la partícula, el mecanismo de crecimiento en base y punta combina ambos mecanismos.

Propiedades electrónicas de los CNTs

Los nanotubos presentan la propiedad de poder ser metálicos o semiconductores, esto dependiendo del diámetro y la quiralidad del tubo (figura 4). El estado metálico se genera cuando los nanotubos son de tipo armchair, en este estado su conductividad es elevada, tanto que se ha llegado a considerar que pueden conducir mil millones de amperios por centímetro cuadrado.¹¹ La razón de esta elevada conductividad es que poseen pocos defectos para dispersar los electrones generando una baja resistencia eléctrica.

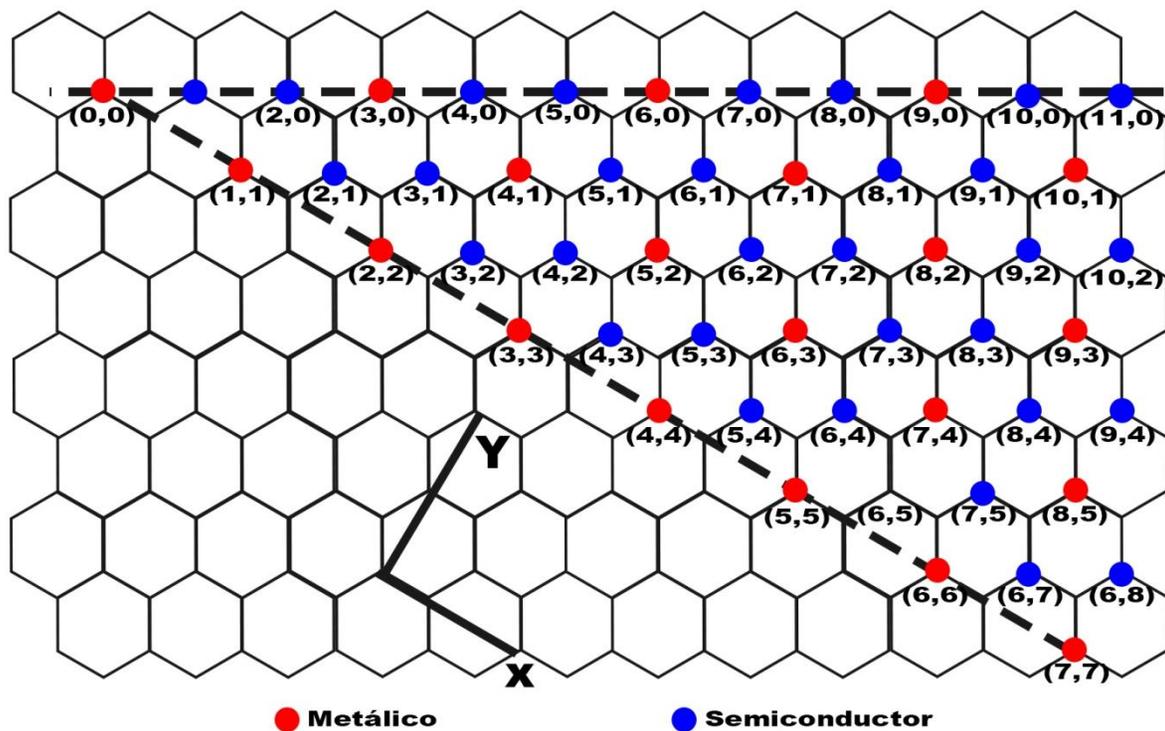


Figura 4 Quiralidades posibles de los CNTs, indicando sus propiedades electrónicas. Los CNTs con quiralidad (n,m) , aquellos que se encuentran en la diagonal (ver la línea a trazos) son llamados nanotubos "armchair", estos son metálicos para $n=m$. Los CNTs con quiralidad (n,m) con $n \neq m$ pueden presentar un comportamiento semimetálico o semiconductor. Imagen reproducida de la Ref. [7].

Modos de vibración de los CNTs

Los átomos en una molécula o una partícula se encuentran continuamente en vibración, cada molécula posee un conjunto específico de movimientos

vibracionales determinados por la simetría de la molécula, estos movimientos son llamados modos normales de vibración. En la [figura 5](#) se muestran dos de los modos normales de vibración de los CNTs, el primer modo recibe el nombre de A_{1g} , el cual corresponde a una oscilación “dentro y fuera” del diámetro del tubo, el segundo modo corresponde al modo E_{2g} , el cual implica una contracción del tubo en una dirección y se expande en una dirección perpendicular, oscilando entre una esfera y una elipse.

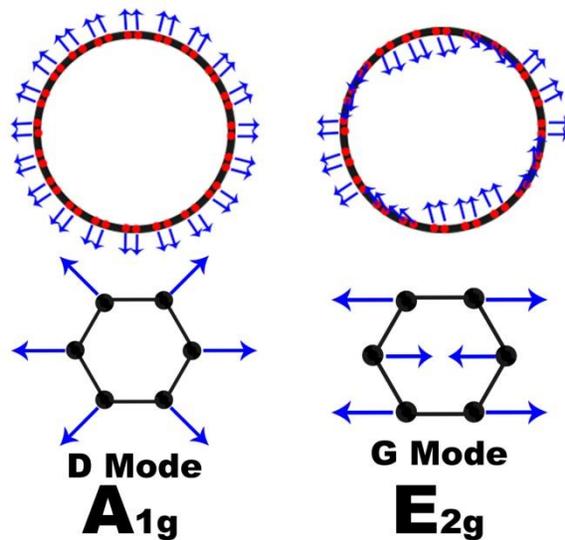


Figura 5 Modos de vibración de un nanotubo de carbono con una capa. Imagen reproducida de la [Ref. \[12\]](#). Modo Radial (A_{1g}) y Modo tangencial (E_{2g}). Estos modos corresponden a las bandas D y G que se obtienen mediante espectroscopia Raman.

Esponjas de carbono

Las esponjas de carbono son estructuras tridimensionales altamente porosas que tienen la principal característica de ser hidrófobas pero con una fuerte afinidad por la mayoría de los solventes orgánicos, lo que les proporciona un carácter altamente oleofílico, fueron descritas por primera vez por Gui y colaboradores en el año 2010, quienes describieron a las esponjas como andamios tridimensionales formadas por CNTs interconectados, auto ensamblados ([figura 6](#)) con una densidad cercana a los aerogeles más ligeros, altamente flexibles y con una porosidad >99%. ¹³.

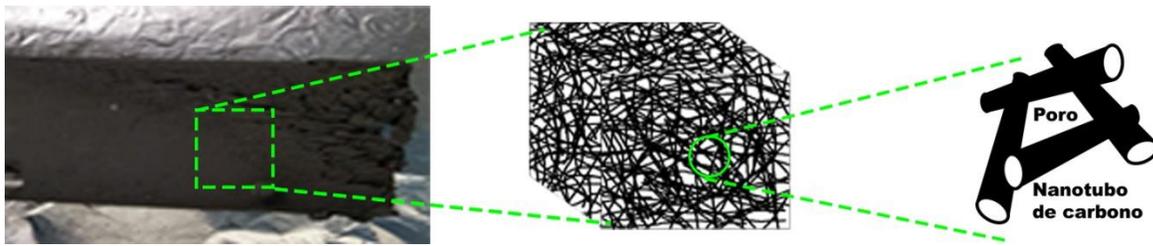


Figura 6 Esquematización de la estructura interna de la esponja de CNTs, se muestra el entrelazamiento de los CNTs que dan forma a los poros característicos de la esponja, estos poros le dan a la esponja la propiedad de retener aceites.

Aplicaciones de las esponjas de CNTs

El peso ligero, la alta porosidad, la elevada área superficial, así como la hidrofobicidad y la fuerte afinidad por los solventes orgánicos (figura 7), convierte a las esponjas de CNTs en materiales que puede ser ampliamente usados para aplicaciones ambientales, tales como la absorción de aceites en caso de derrames en distintos cuerpos de agua ¹⁴, así como la filtración y separación de contaminantes en agua ^{15,16}.

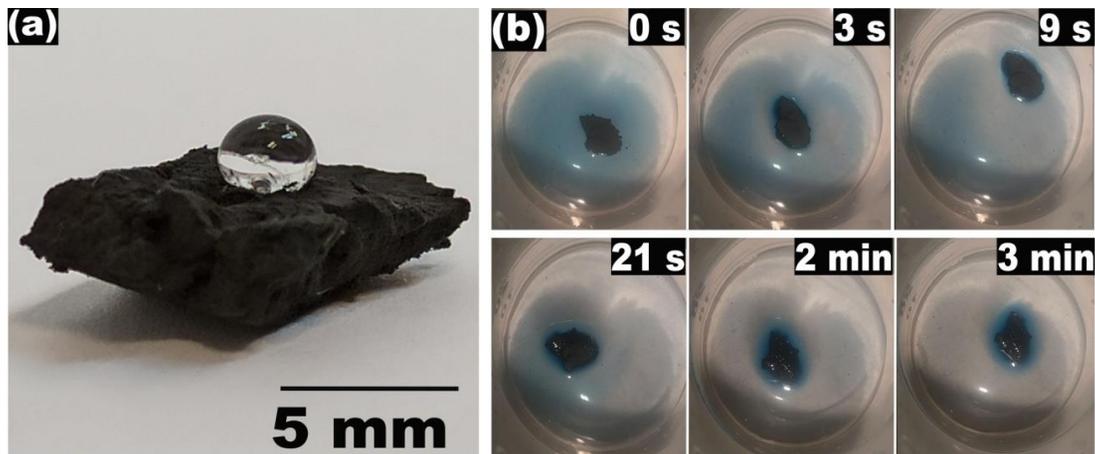


Figura 7 (a) Imagen óptica de una gota de agua sobre la superficie de una esponja de carbono. (b) Muestra de la capacidad de absorción de aceite (líquido azul) en una esponja de carbono, después de 3 minutos el aceite es absorbido por la esponja casi en su totalidad.

De igual manera, las esponjas de CNTs presentan aplicaciones en el sector energético, ya que, debido a su porosidad, buena estabilidad mecánica, su red conductiva y su gran área superficial, pueden usarse como electrodos porosos cuando se combinan con otros materiales con alta densidad energética y buena

actividad química, para formar electrodos compuestos flexibles y aumentar el rendimiento de las baterías ^{17,18}. Tomando estas propiedades, en 2013 Zhong y colaboradores, presentaron un supercondensador de alta capacitancia empleando una esponja de CNTs como sustrato conductor para la electrodeposición de polianilina, donde observaron que la estructura porosa es beneficiosa para la penetración y deposición de precursores dentro de la esponja de CNTs, dando como resultado un recubrimiento uniforme de polianilina en CNTs individuales y un aumento de la capacitancia específica debido al mecanismo de reacción tipo Faraday ¹⁹.

Si se comparan las esponjas de CNTs con esponjas basadas en otros materiales se puede concluir que las esponjas de CNTs presentan mejores propiedades, por ejemplo, Wang y colaboradores reportaron el uso de esponjas de fibras de ceiba con la capacidad de absorber solventes como diésel con una capacidad de absorción de 60 g g⁻¹ de diésel por gramo de esponja ²⁰, al comparar este valor con el obtenido por Gui y colaboradores para el mismo solvente se concluye que las esponjas de Gui son más eficientes, ya que presentan una absorción de 110 g g⁻¹ de diésel por gramo de esponja ²¹. Otro trabajo presentado por Wang²² muestra una esponja basada en fibras de ceiba modificadas con polibutylmetacrilato y SiO₂, la cual tiene la capacidad de remover aceites del agua, mostrando una eficiencia de absorción de diésel del 65 % después de 6 ciclos de uso, al comparar este resultado con uno de los obtenidos dentro de esta tesis (ver [figura 20](#)) nuevamente se determina que las esponjas de CNTs tienen mejores propiedades, pues se muestra una eficiencia de absorción de diésel >80 % para 10 ciclos de uso. Un estudio realizado por Xue y colaboradores²³ con estructuras porosas de ácido poliláctico demuestra que este material tiene la capacidad de remover aceites del agua, con una capacidad de absorción de 5 g g⁻¹ de gasolina por gramo de esponja, al comparar este resultado con el obtenido por Fajardo-Díaz y colaboradores ¹⁴ para esponjas de CNTs dopadas con nitrógeno se tiene que las propiedades de absorción son mejores para esponjas de CNTs, ya que presentan una capacidad de absorción de ~40 g g⁻¹ de gasolina por gramo de esponja.

Esferas de carbono

Las esferas de carbono son estructuras que adoptan una forma esférica durante la síntesis la cual está determinada por consideraciones de minimización de energía²⁴, debido a sus propiedades, estos materiales pueden recibir distintos nombres, los más comunes son: bolas, esferas, microperlas, cebollas, microperlas porosas, negro de carbono, etc.²⁵ Estos materiales pueden ser sintetizados siguiendo distintas rutas, las cuales se dividen en dos tipos dependiendo de la temperatura de reacción. El primer procedimiento está basado en la descomposición de materiales con contenido de carbono a altas temperaturas bajo una atmósfera inerte, en este primer procedimiento se encuentran las técnicas de depósito químico de vapor (CVD), descarga de arco y ablación laser. El segundo procedimiento consiste en la pirolisis a baja temperatura y la descomposición catalítica de compuestos orgánicos mediante el tratamiento térmico de polímeros u otros materiales, normalmente realizadas en una autoclave.²⁵

Dentro del mecanismo de crecimiento de estos materiales, se dice que para poder dar forma a la esfera es necesario contar con la presencia de anillos pentagonales y heptagonales ya que estos son los encargados de originar una curvatura a la estructura, de igual manera, el uso de partículas catalizadoras pueden promover la formación de estructuras esféricas, en donde el carbono se depositará y cubrirá la partícula metálica con capas de carbono dando forma a la esfera, este mecanismo puede ser comparado con el mecanismo de crecimiento de las fibras y nanotubos de carbono.^{25,26}

Aplicaciones de las nanoesferas de carbono

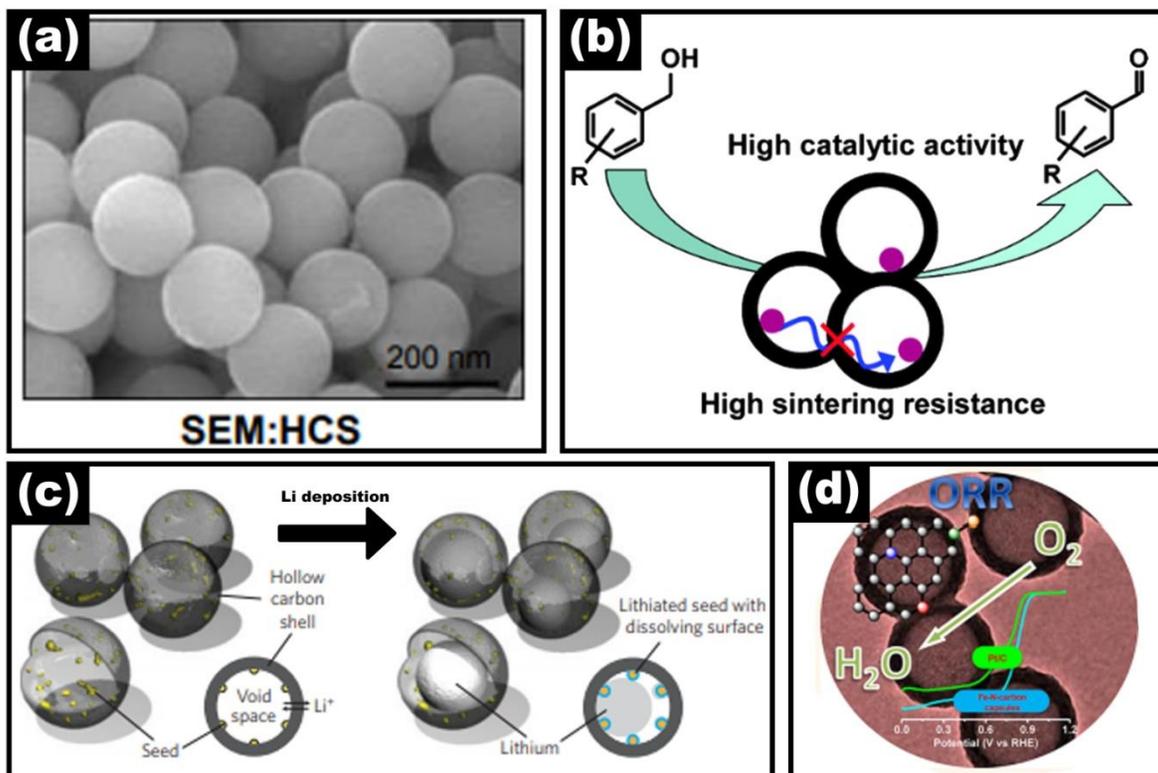


Figura 8 Distintas aplicaciones de las nano esferas de carbono. (a) micrografía SEM de esferas empleadas en investigaciones para el tratamiento de cáncer, figura obtenida de la ref. [27], (b) nanopartículas de Pd encapsuladas en esferas de carbono mostrando una actividad catalítica para la reducción de alcoholes, figura tomada de la ref. [28]. (c) electrodos de litio protegidos dentro de esferas de carbono empleados para la fabricación de baterías recargables, figura obtenida de la ref. [29], (d) capsulas de carbono dopadas con Fe y N, empleadas para reacciones de ORR. Figura tomada de la ref. [30].

La elevada área superficial, la estabilidad térmica, la baja densidad, sus propiedades eléctricas y en especial su morfología, permiten que las esferas de carbono puedan ser utilizadas en distintas áreas, por ejemplo, en el campo de la medicina pueden servir para liberación controlada de fármacos (ver [figura 8a](#))²⁷, andamios inyectables para la regeneración de tejido, protección de proteínas y enzimas. Las esferas de carbono también pueden ser utilizadas como catalizadores, Harada y colaboradores²⁸ reportaron la síntesis de nanopartículas de Pd encapsuladas dentro de esferas de carbono, obteniendo una excelente actividad para la oxidación de alcoholes bencílicos y alílicos primarios (ver [figura](#)

8b). Otras posible aplicación de estos materiales es en el sector energético, en donde pueden ser utilizadas para la fabricación de baterías de ion-litio ³¹ y en la fabricación de dispositivos magnéticos para almacenamiento de información²⁵. Yan y colaboradores reportan el uso de esferas de carbono empleadas como capsulas para proteger ánodos de litio metálico eliminando la formación de dendrita, lo que permite obtener una eficiencia coulombica del 80% para más de 300 ciclos aun en electrolitos corrosivos. (ver [figura 8c](#)). Las esferas de carbono también pueden ser empleadas para reacciones ORR, Ferrero y colaboradores³⁰ sintetizaron capsulas de carbono dopadas con Fe y N, con propiedades catalíticas para ser empleadas en reacciones ORR en medios alcalinos y ácidos.(ver [figura 8d](#)).

Deposito Químico de Vapor (CVD)

En una variante de la técnica de CVD una solución que contiene un precursor metálico es nebulizada y arrastrada hacia una cámara de reacción mediante un flujo de gas inerte, cuando el aerosol entra en contacto con el sustrato a una temperatura controlada (igual o mayor a la temperatura de descomposición de los precursores) es depositada a través de una reacción de nucleación, permitiendo el crecimiento de las estructuras de carbono, el material que no es depositado sobre el sustrato es arrastrado siguiendo el mismo flujo de gas inerte hacia un condensador de gases Liebig en donde se reducirá su temperatura, para finalmente ser dirigido y atrapado en una trampa de residuos de gases, en la [figura 9](#) se muestra un esquema de este procedimiento.

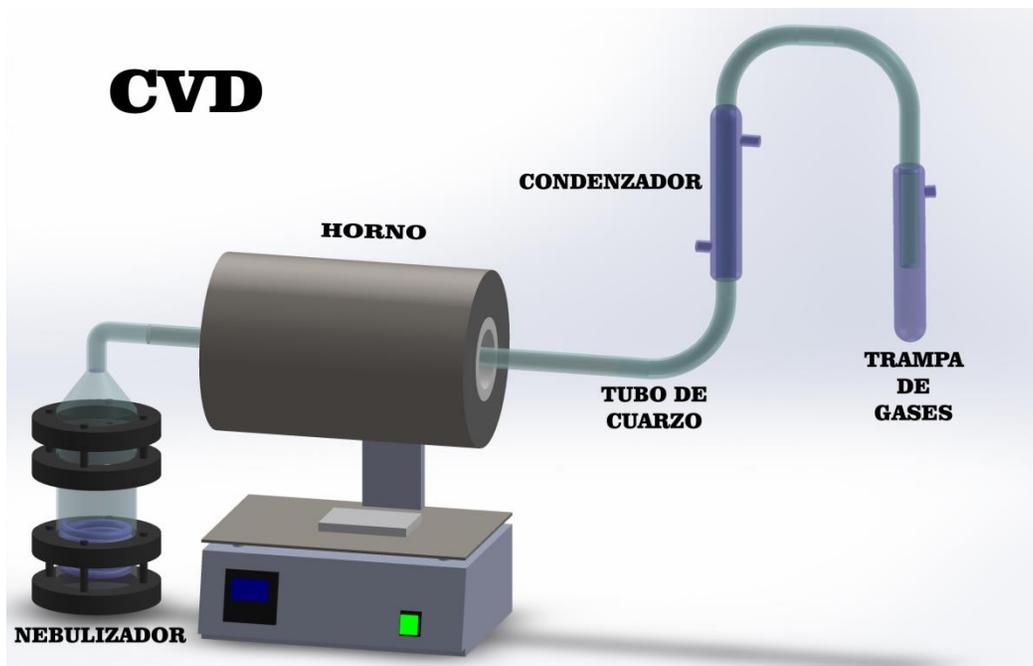


Figura 9 Esquema simple de la técnica de depósito químico de vapor (CVD por sus siglas en inglés "chemical vapor deposition"), se muestran los componentes principales de esta técnica.

El rendimiento y la calidad de los CNTs obtenidos mediante esta técnica están fuertemente influenciados por distintos parámetros de crecimiento, los cuales son:

- Tamaño de la partícula catalizadora
- Concentración del catalizador
- Tiempo de crecimiento
- Temperatura de crecimiento
- Flujo de gas

Fósforo: propiedades y aplicaciones

El fósforo es uno de los elementos esenciales para la vida, perteneciente al grupo V de la tabla periódica de los elementos con una configuración electrónica $[\text{Ne}]3s^23p^3$, este elemento no metálico es conocido por tener tres alótropos comunes: fósforo blanco, negro y rojo.³²

El fósforo blanco es un material volátil e inestable, el cual, prende en llamas al ser expuesto a la atmósfera natural. El fósforo negro es una fase cristalina

termodinámicamente estable por debajo de 550 °C y posee buenas propiedades de conducción eléctrica. Finalmente, el fósforo rojo generalmente es de naturaleza amorfa y es ampliamente comercializado.

Dada que la electronegatividad de fósforo es mayor que la del carbono, es esperado que estructuras de carbono dopadas con fósforo, los electrones fluyan del carbono al fósforo, es decir el fósforo favorece un dopaje tipo *n*.

Fósforo como agente dopante

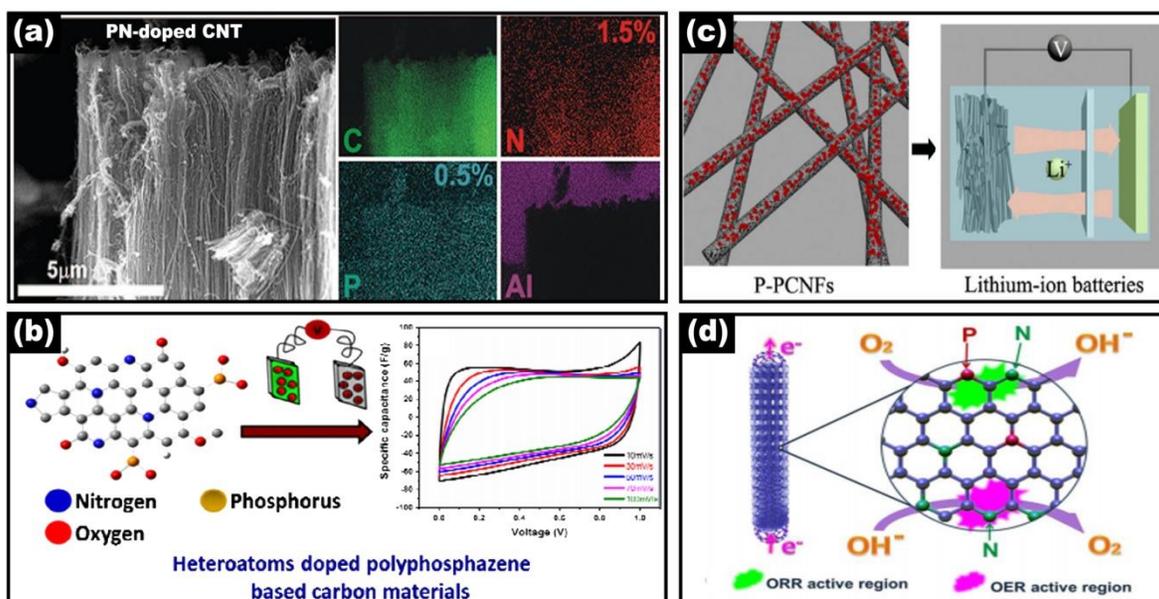


Figura 10 Fosforo como agente dopante en diferentes nanoestructuras de carbono, (a) CNTs altamente ordenados dopados con fósforo y nitrógeno, el mapeo elemental muestra la distribución del C, N y P presentes en el material, figura tomada de la Ref. [33]. (b) esquematización de un material de carbono dopado con N, P y O mostrando una buena estabilidad electroquímica y un comportamiento capacitivo de doble capa, figura tomada de la Ref. [34] (c) fibras de carbono dopadas con fósforo rojo empleadas como electrodo para la fabricación de materiales de ion-Li, figura tomada de la Ref. [35], (d) CNT dopado con N y P, mostrando una alta actividad para ORR, figura tomada de la Ref.[36].

Es bien sabido que las nanoestructuras de carbono poseen propiedades únicas, las cuales pueden observarse modificadas mediante la adición de átomos como nitrógeno³⁷, fósforo³⁸, boro³⁹, entre otros. El dopaje de las nanoestructuras con fósforo es un tema de actual interés, estudios recientes han mostrado que el fósforo puede incorporarse dentro de la red gráfitica ya sea como un solo dopante

substitucional o como un co-dopante con nitrógeno⁴⁰, Cruz-Silva y colaboradores³³ consiguieron sintetizar CNTs dopados con P y N mediante un sistema CVD (ver figura 10a), demostrando que el dopaje de los CNTs es posible. Dentro de las propiedades mejoradas destacan la conductividad eléctrica, la cual se incrementan en ordenes de magnitud⁴¹, Some y colaboradores en 2012 mostraron que estructuras de carbono dopadas con fósforo pueden ser empleados como semiconductor tipo n en transistores de efecto de campo estables en aire⁴². Así mismo, ha sido observado que las estructuras de carbono que contienen grupos funcionales de fósforo presentan pseudo-capacitancia cuando son utilizados como electrodos para supercondensadores.⁴¹, Liu y colaboradores³⁴ consiguieron sintetizar un material de carbono microporoso dopado con N, P y O (ver figura 10b), este material demostró una elevada área superficial ($1798 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), un comportamiento de capacitor de doble capa y una pseudocapacitancia de 800 AC con una buena estabilidad (89.5%) convirtiéndolo en un material con posibles aplicaciones para la fabricación de supercapacitores.

Una de las aplicaciones más ampliamente investigadas relacionada con las propiedades electrónicas de nanomateriales de carbono dopados con fósforo es el diseño de ánodos para baterías de iones litio y sodio ⁴³. En baterías de iones litio, el fósforo es una alternativa para incrementar la capacitancia. Experimentos han alcanzado 2596 mA h g^{-1} en materiales grafiticos con fosforo ⁴⁴, comparado con la capacitancia de 372 mA h g^{-1} para ánodos convencionales de grafito⁴⁵. Los grupos de Wang y Qian reportaron compositos de carbono con fósforo amorfo y negro con una eficiencia estable de retención superior a 100 ciclos con una alta eficiencia Coulombica, afirmando que la capacidad estable en el composito es superior a 2000 mA h g^{-1} utilizando el 92.8 % y 90.7 % de la capacidad teórica del fósforo. Otro estudio realizado por Qian y colaboradores reportaron el diseño de un ánodo para baterías de litio formado por un composito de carbono con fósforo amorfo el cual mostro una capacidad de 1750 mA h g^{-1} a una tasa de corriente de 250 mA g^{-1} a temperatura ambiente⁴⁶, de igual manera, Li y colaboradores³⁵ doparon nanofibras de carbono con fósforo rojo el cual mostro una capacidad inicial de

2030 mA h g⁻¹ , correspondiente al 80% de la capacidad inicial después de 100 ciclos, por lo que pueden ser considerados para emplearse como electrodos para baterías de ion litio (ver [figura 10c](#)).

Estudios relacionados con el uso de nanomateriales de carbono dopados con fósforo como catalizadores en reacciones de reducción de oxígeno (ORR) muestran que la combinación de fósforo con nitrógeno promueven la actividad catalítica en electrolitos ácidos ⁴⁷, debido a que los defectos inducidos por estos átomos conducen a la presencia de estados altamente localizados cerca del nivel de Fermi lo que los vuelve atractivos para aplicaciones electroquímicas redox ⁴⁸. Otro estudio mostro que el uso únicamente de fósforo como agente dopante mejora la reactividad en ORR en medios alcalinos lo cual les permite ser utilizados como cátodos en baterías de iones litio-azufre ⁴¹. Li y colaboradores ³⁶ reportaron la síntesis de CNTs dopados con fosforo y nitrógeno con potenciales aplicaciones como catalizador en ORR, atribuyendo estas propiedades a que el nitrógeno facilita la incorporación del fosforo como dopante, reduciendo la barrera de absorción de O₂ (ver [figura 10d](#)). El hecho de que el fósforo pueda mejorar los procesos ORR lo convierte en un material con potenciales aplicaciones para el diseño de dispositivos de energía renovable ^{47,49} .

Otra propiedad que se ve mejorada es la estabilidad contra la oxidación, McKee y colaboradores encontraron que el grafito funcionalizado con fósforo posee una mayor resistencia a la oxidación comparado con el grafito sin dopaje⁵⁰.

Capítulo 2: Técnicas de caracterización aplicadas a nanoestructuras de carbón

A continuación, se describe brevemente las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras de carbono. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM) fueron usadas para determinar la morfología y el tamaño de las nanoestructuras. Con la técnica de difracción de rayos X se determinó la estructura cristalina del material. La técnica de espectroscopía Raman fue utilizada para determinar el grado de cristalinidad del material, así como el estudio del efecto que produce el fósforo como agente dopante. La estabilidad térmica del material se determinó mediante el análisis termogravimétrico (TGA) en una atmósfera controlada de oxígeno. Los grupos funcionales fueron determinados a través de espectroscopía infrarroja (FTIR). Finalmente, las características electroquímicas fueron determinadas con la técnica de voltametría cíclica (CV).

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica empleada para obtener información referente a la morfología superficial del material mediante la obtención de imágenes.

Esta técnica emplea un haz de electrones que le permite visualizar la superficie de objetos, los electrones inciden sobre la muestra, algunos de estos son absorbidos y otros reflejados, estos electrones son captados por una serie de detectores que traducen la información convirtiéndola en una imagen.

- **Electrones secundarios (SE)**

Los electrones secundarios son producidos por la interacción del haz de electrones primarios con la muestra. Estos electrones primarios golpean la superficie de la muestra causando la ionización de los átomos, y en seguida se emiten electrones débilmente unidos generando la señal de SE, permitiendo obtener información topográfica. Esta técnica es especialmente utilizada para conocer la textura y rugosidad de los materiales con una buena resolución⁵¹.

- **Electrones retrodispersados (BSE)**

La señal de electrones retrodispersados provee información acerca de la composición y la topografía de un material. Esta señal se produce cuando los electrones primarios colisionan con el núcleo de forma elástica causando que el electrón sea repelido en sentido contrario fuera de la muestra, la intensidad de este efecto es proporcional al número atómico. Con esta técnica es posible mapear la composición superficial de un material.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Al igual que SEM, TEM permite estudiar la morfología y además la cristalinidad de un material mediante la obtención de imágenes, este equipo emplea un haz de electrones cuya energía puede alcanzar hasta 300 KeV, el cual penetra y se dispersa en la muestra, estos electrones dispersados son amplificados y recolectados mediante un arreglo de lentes produciendo una imagen, es importante mencionar que las muestras no deben superar los 150 nm de espesor, ya que, de lo contrario, el haz de electrones no podrá atravesar la muestra.

Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en direcciones concretas del espacio, esta interacción de la radiación de rayos X con muestras cristalinas es gobernada por la ley de Bragg, la cual representa una relación entre los ángulos de difracción (ángulo de Bragg), longitud de onda del rayo X y el espacio interplanar de los planos cristalinos. Esta técnica permite analizar el tamaño del cristal a partir de las direcciones de los rayos difractados, así mismo, mediante la intensidad de estos rayos es posible determinar la posición de los átomos dentro del retículo del cristal.

Esta técnica puede aplicarse en el estudio de materiales de carbono, en donde las líneas de difracción de grafito pueden clasificarse en tres grupos debido a la fuerte anisotropía en la estructura: $00l$, $hk0$ y hkl . Las líneas con índices $00l$ se deben a la reflexión de las capas con redes hexagonales de grafito, en donde solo se permiten los índices pares l debido a las reflexiones prohibidas siguiendo la regla de extinción causada por el apilamiento paralelo de las capas. Las líneas con índices $hk0$ se deben a la reflexión de los planos cristalográficos perpendiculares a las redes hexagonales de grafito, donde la estructura tridimensional con apilamiento regular de las capas ha sido establecida, por lo que las líneas hkl se llaman líneas tridimensionales y su presencia en el patrón de difracción de polvos es la evidencia experimental de la formación del apilamiento tridimensional atribuido a las estructuras de grafito.⁵²

Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución empleada para el análisis semi-cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico, una de sus principales ventajas es que no es necesario ninguna preparación del material a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo.

Esta técnica está basada en el efecto Raman, el cual consiste en la dispersión inelástica de una fracción de luz incidente en la muestra, la cual sufre un cambio de frecuencia, estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química, del estado físico y estructura molecular de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares.⁵³

La espectroscopía Raman es una poderosa herramienta para caracterizar la estructura de alótropos del carbono gráfitico brindando información del diámetro y la quiralidad de los nanotubos de carbono de pared simple, la estructura del grafeno y la evaluación de las fracciones sp^3 y sp^2 en los carbonos de diamante. Los espectros Raman de los alótropos de carbono se encuentran representados por 2 bandas principales (D y G) y algunas bandas secundarias (2D, D+G), correspondientes a los distintos modos de vibración de los átomos dentro del material. La banda G se presenta debido a los desplazamientos de los átomos vecinos hacia direcciones opuestas, la cual se puede observar aproximadamente en 1580 cm^{-1} y presenta una intensidad relativamente fuerte ⁵⁴. Esta banda es considerada como el parámetro más utilizado para evaluar el grado de grafitización del material de carbono, debido a que el espectro Raman de estos materiales es sensible a la imperfección estructural que rompe la simetría traslacional del cristal de grafito, como defectos (estructurales y de dopaje) en la red, tamaño finito de cristalitos y bordes de capas de grafito. ⁵²

La banda D se ha interpretado como un elemento fundamental correspondiente a la alta densidad de estados fonónicos cerca de la esquina de la zona de Brillouin, este modo vibracional es atribuido al movimiento asimétrico o defectuoso en la respiración de los anillos sp^2 junto con sus anillos de seis hexágonos vecinos, esta banda se encuentra ubicada aproximadamente en 1350 cm^{-1} y tiene la característica de ser afectada fuertemente por la textura, la orientación preferencial de las capas de carbono y también exhibe dependencia de la energía de excitación, esta banda está asociada a los defectos que están sobre el plano grafitico sp^2 tales como efectos de dopaje y vacancias. ⁵⁵

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica destructiva de análisis térmico cuantitativo que mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. Mediante esta técnica es posible caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación, es importante mencionar que esta técnica solo permite detectar procesos de descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción y que ésta técnica no permite estudiar procesos como fusiones o transiciones de fase. ⁵⁶

Dentro de la investigación en materiales de carbono el análisis térmico ha sido ampliamente utilizado con la intención de entender la carbonización de distintos precursores, oxidación de materiales carbonosos, así como para conocer el porcentaje de carbono amorfo y carbonos grafiticos estructurados (SWCNT y MWCNT). ⁵⁷

Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja es un método analítico empleado para caracterizar la estructura de enlace de los átomos, mediante la interacción de la radiación infrarroja (IR) con la materia, proporcionando información sobre los grupos funcionales presentes. Esta técnica es especialmente utilizada para la identificación y análisis de compuestos orgánicos e inorgánicos proporcionando información acerca de sus propiedades estructurales, permitiendo estudiar todo tipo de muestra sin importar el estado en el que se encuentre, es decir, es posible el análisis de líquidos, pastas, polvos, películas, gases, entre otros.⁵⁸

La espectroscopía infrarroja ha sido empleada para el estudio de dopaje y funcionalización de distintos materiales de carbono (grafeno, nanotubos, fullerenos, entre otros) permitiendo identificar los grupos funcionales presentes en cada uno de estos materiales.⁵⁹

Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica comúnmente empleada para investigar procesos de reducción y oxidación de especies moleculares, permitiendo estudiar los mecanismos de reacción y reacciones químicas acopladas. Esta técnica está basada en la aplicación de un barrido del potencial al electrodo de trabajo en sentido directo e inverso, brindando información de los procesos óxido-reductivos presentes en el material de estudio.

Generalmente esta técnica emplea el uso de un sistema de celdas electroquímicas de tres electrodos, el primero de ellos es el electrodo de trabajo, en donde se llevará a cabo el proceso electroquímico de interés, el segundo es el electrodo de referencia, el cual al tener un potencial de equilibrio estable y bien definido para medir el potencial de los demás electrodos. Finalmente, el contra electrodo tiene como finalidad completar el circuito eléctrico.

Capítulo 3. Síntesis de esponjas de nanotubos de carbono utilizando trifenilfosfina (TPP)

Las esponjas de nanotubos de carbono dopados con fósforo fueron sintetizadas mediante la técnica de CVD con una configuración de doble nebulizador, empleando trifenilfosfina como precursor de fósforo y acetona e isopropanol que sirvieron para ayudar al crecimiento de la esponja. Se realizaron 2 experimentos a 60 y 120 minutos de síntesis etiquetados como PN-CNS-1 y PN-CNS-2 respectivamente, en cada uno se evaluaron las propiedades físicas y químicas. Las micrografías SEM mostraron que la esponja PN-CNS-1 está formada por CNTs con un diámetro promedio de 229 nm, mientras que los CNTs que forman la esponja PN-CNS-2 tienen un diámetro promedio de 204 nm. Las micrografías TEM mostraron que los CNTs de la esponja PN-CNS-1 tienen una estructura interna en forma de Bambú, en ambos experimentos pudo ser observado que en algunos tubos el interior está lleno de partículas compuestas principalmente por hierro, logrando identificar Fe_3C para PN-CNS-1 y Fe_2P para PN-CNS-2. Para ambos casos, mediante XRD se identificó la reflexión (002) correspondiente al grafito. Los espectros Raman mostraron las bandas típicas G y D, la relación I_D/I_G fue de 0.86 para PN-CNS-1 y 0.89 para PN-CNS-2, mostrando una posible incorporación del fósforo en la red de carbono. Mediante TGA se determinó la temperatura de degradación de las esponjas, siendo de 586 °C para PN-CNS-1 y 753 °C para PN-CNS-2. El análisis mediante FTIR realizado a la esponja PN-CNS-1 permitió la identificación de los grupos funcionales P=O, C=C, P-H, N-H, C-H y C=O. Mediante voltametría cíclica se determinó que la esponja PN-CNS-1 tiene un comportamiento de capacitancia de doble capa. Las pruebas de absorción mostraron que ambas esponjas tienen la capacidad de absorber solventes orgánicos y de repeler el agua.

Metodología de síntesis

La síntesis de las esponjas de nanotubos de carbono dopadas con fósforo se realizó mediante la técnica de CVD siguiendo la configuración mostrada en la [figura 11](#). En el primer nebulizador (A) se utilizaron 2.5% wt ferroceno como catalizador, 1.25% wt TPP como agente dopante contenido en una solución precursora de 97% wt de acetonitrilo y 0.5% wt de tiofeno. En el segundo nebulizador (B) se utilizaron 1.28% wt de ferroceno, 1.25% wt de TPP, 49.3% wt acetona, 49.3% wt de isopropanol y 0.128% wt de tiofeno. El transporte del aerosol fue realizado mediante gas Ar/H empleando un flujo de arrastre de 1 l/min en el nebulizador A y 0.8 l/min de gas Ar en el nebulizador B durante 60 minutos. La temperatura de síntesis fue de 1020 °C durante 60 minutos (PN-CNS-1) y 120 minutos (PN-CNS-2).

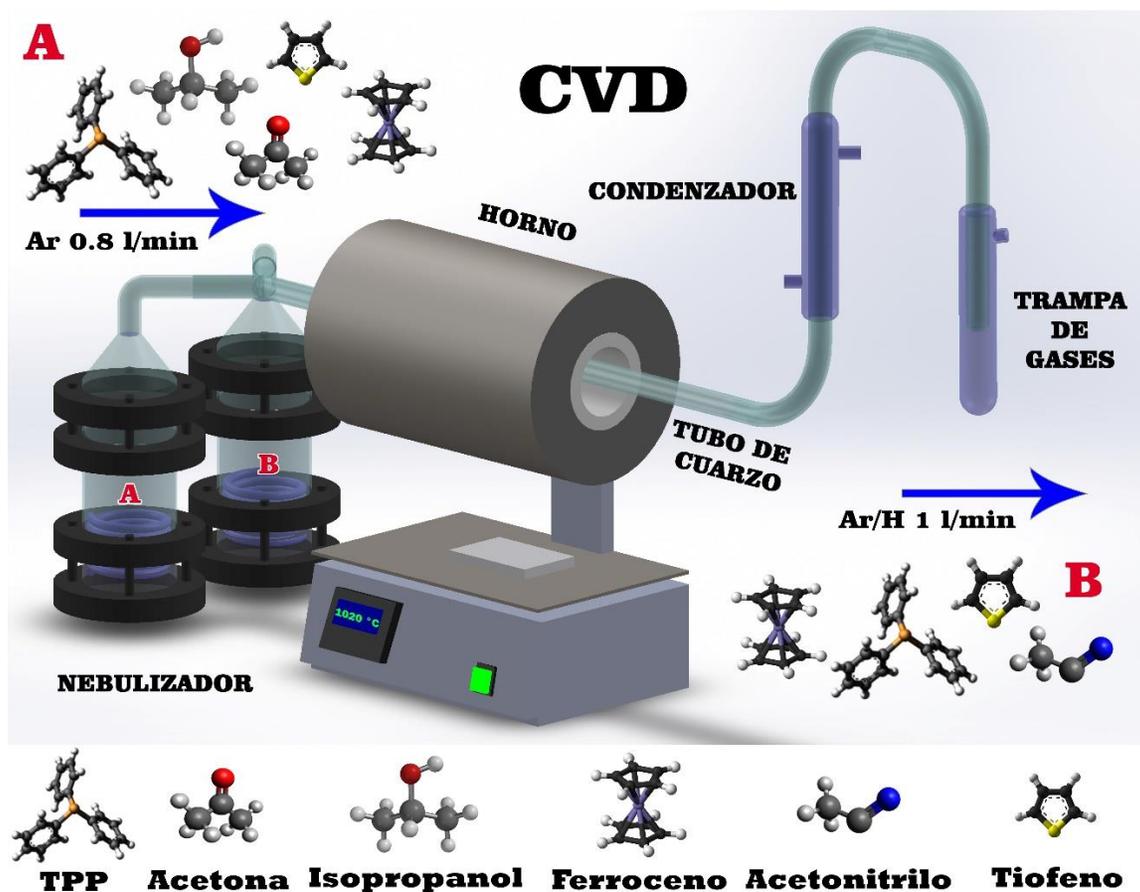


Figura 11 Esquema experimental del sistema CVD utilizado para la síntesis de las esponjas de nanotubos de carbono mediante TPP. La esquematización de las moléculas en forma de bolas corresponde a los precursores empleados dentro de la síntesis

Resultados (características morfológicas y estructurales)

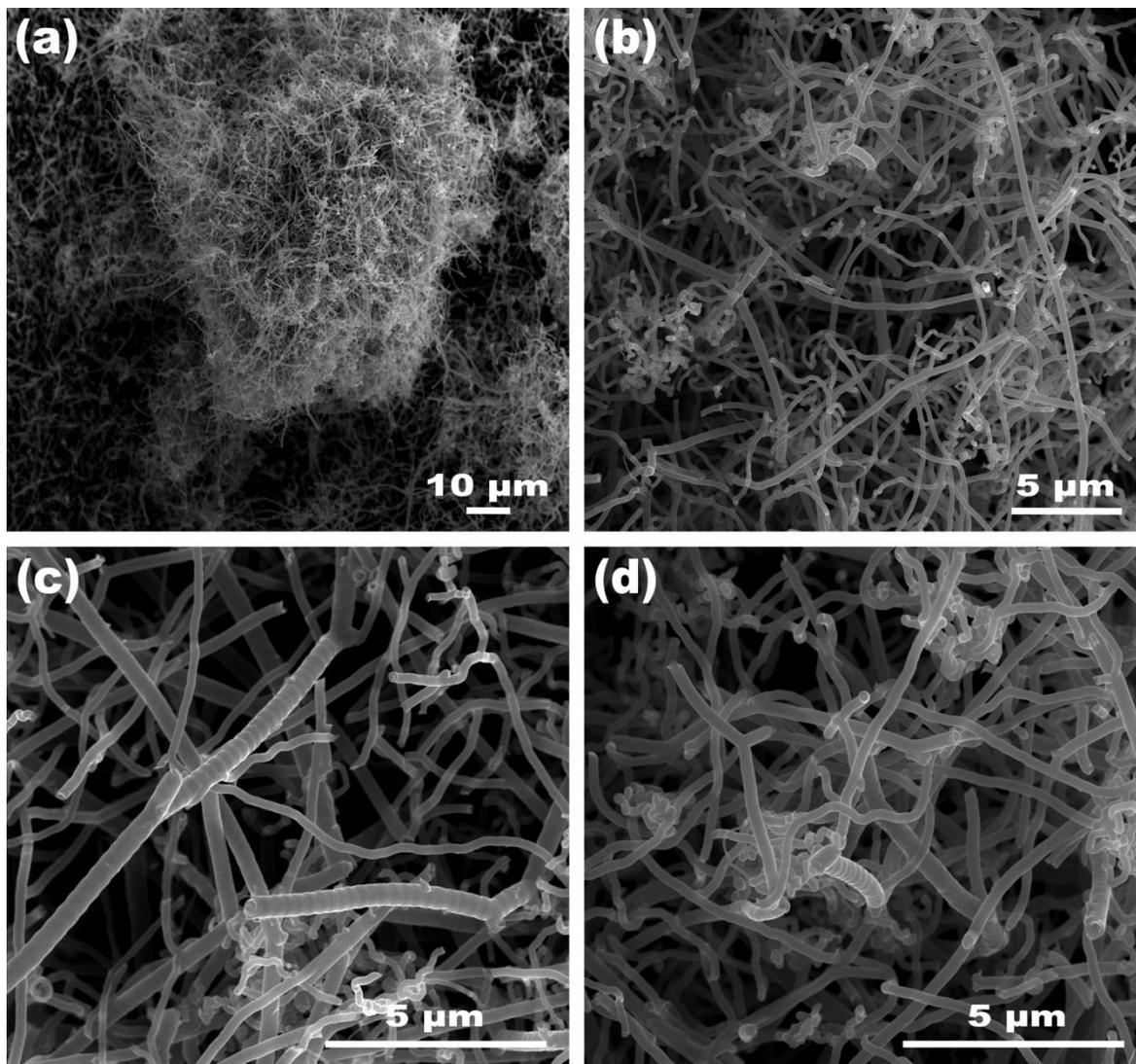


Figura 12 Micrografía SEM de la esponja formada por CNTs, (a) Cúmulos de nanotubos que dan forma a la esponja, (b) CNTs con diámetro promedio de 220 nm, (c-d) tubos con crecimiento en forma de anillo mostrando uniones tipo "Y".

En la [figura 12](#) se muestra la morfología de la superficie de la esponja para la muestra PN-CNS-1, la [figura 12a](#) corresponde a una vista general del material en donde se puede apreciar cúmulos de nanotubos que dan forma a la esponja, la

figura 12b muestra con más detalle a los nanotubos y puede apreciarse que se encuentran entrelazados de forma aleatoria, se observa que la morfología no es homogénea, es decir, hay tubos con bordes en forma de anillo y tubos lisos de diferentes grosores. El diámetro promedio de los tubos es de aproximadamente 229 nm, una característica de los tubos con bordes en forma de anillo es que presentan uniones con forma de “Y”, las cuales pueden apreciarse en la figura 12(c-d).

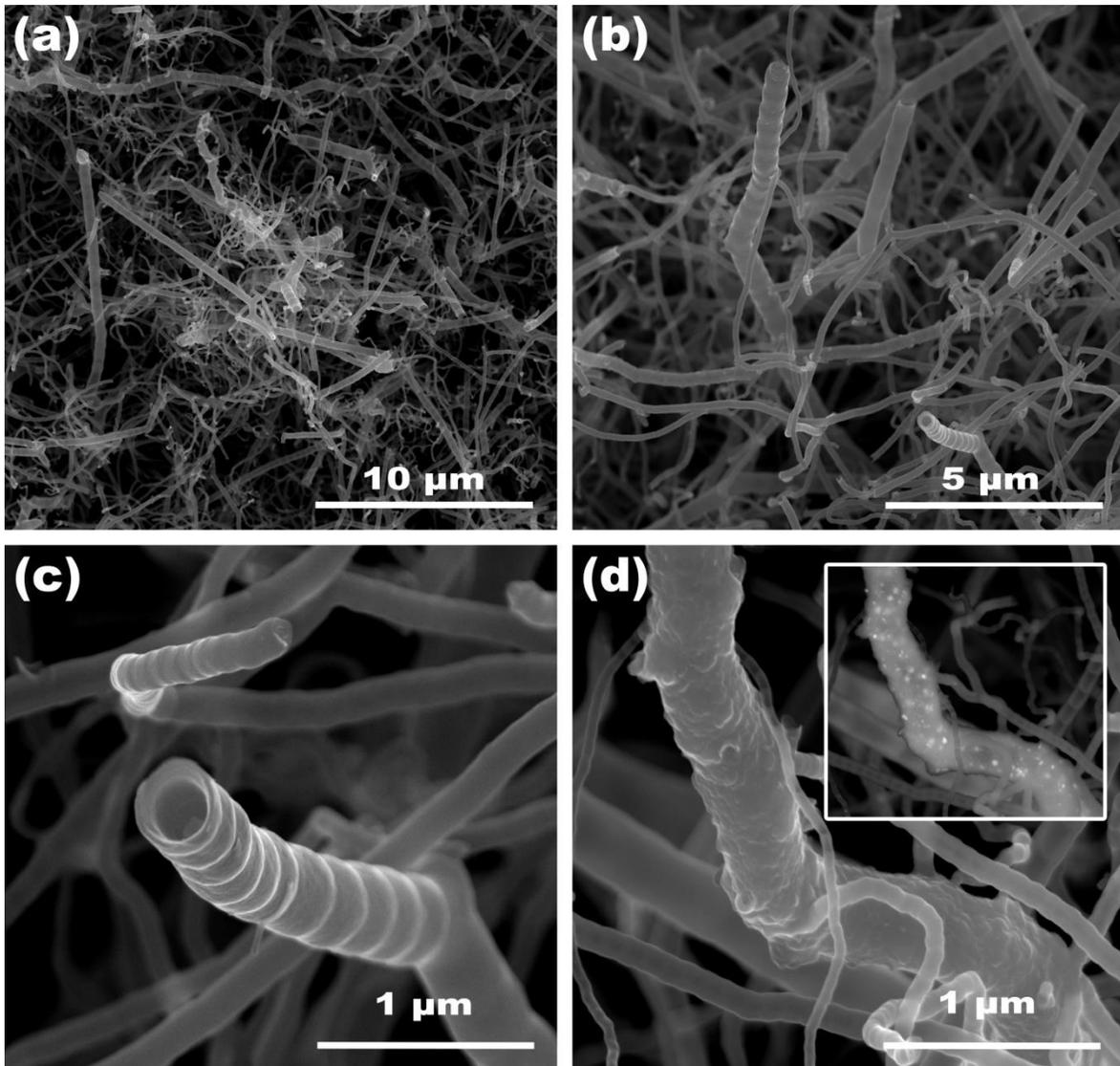


Figura 13 Micrografías SEM mostrando las distintas morfologías de los tubos que forman a la esponja. (a-b) Se observan tubos con bordes, tubos lisos y fibras de carbono de pared amorfa, con un diámetro promedio de ~ 204 nm, (c) tubos con bordes en forma de anillo en las paredes exteriores, mostrando que el interior puede ser hueco o lleno, (d) fibra con pared amorfa, el recuadro muestra que el tubo contiene partículas en las paredes y en el interior de la estructura.

En la [figura 13](#) se muestra la morfología de la superficie de los CNTs para la muestra PN-CNS-2. En la [figura 13a](#) se observan CNTs con distintas morfologías, algunos de ellos tienen bordes en forma de anillos, tubos lisos y una tercera morfología correspondiente a lo que puede ser una fibra de carbono amorfa, el diámetro promedio de las tres morfologías es de ~204 nm, en la [figura 13c](#) se muestra un tubo con pared delgada con anillos y un tubo de características similares con pared más gruesa, la [figura 13d](#) muestra la fibra de carbono de superficie amorfa, en el recuadro de la [figura 13d](#) se muestra la micrografía mediante electrones retrodispersados donde puede observarse que la fibra contiene partículas en su interior, al realizar un análisis EDS sobre las partículas fue posible determinar que están compuestas principalmente por Fe.

La [figura 14](#) muestra las micrografías obtenidas mediante TEM para la esponja PN-CNS-1, se observa claramente que el interior del tubo está constituido por compartimientos huecos divididos en forma cónica simulando la forma de un bambú, una característica de estas estructuras es que los compartimientos huecos están separados por cúpulas de carbono curvadas con láminas de carbono que se unen a las paredes internas del tubo ¹², estos compartimientos están formados por el movimiento de la partícula catalizadora en repetidas veces a lo largo de la dirección de crecimiento, la cual normalmente se encuentra contenida al extremo del tubo, dejando los compartimientos intermedios vacíos ⁶⁰. Las [figuras 14\(b-c\)](#) muestran uniones tipo Y, esta característica puede deberse a que las partículas catalizadoras fundidas que se encuentran en la parte superior de dos tubos vecinos se fusionan generando el crecimiento continuo en un solo tubo, este mecanismo de crecimiento fue reportado previamente por Biro y colaboradores, quienes también atribuyen este fenómeno al efecto catalítico del tiofeno presente en la mezcla del gas utilizado en la síntesis. ⁶¹

La [figura 14d](#) muestra 2 tipos de estructuras, la primera (izquierda) corresponde a un tubo tipo bambú y la segunda (derecha) es un tubo más grueso que a diferencia de los previamente mostrados, no es posible observar claramente su

interior, esto puede deberse a que las capas en el interior del nanotubo son más gruesas lo que impide el paso del haz de electrones del microscopio, esta morfología en estos tubos puede atribuirse al dopaje con nitrógeno, se observa ligeramente que este tubo presenta un crecimiento tipo bambú más espaciado en comparación con los tubos previamente analizados, las flechas rojas muestran nanopartículas dentro del CNT y las azules muestran nanopartículas que se encuentran sobre la superficie de la fibra.

La [figura 14e](#) muestra una imagen de alta resolución de la pared externa de las fibras de carbono, donde es posible observar estrías o esfuerzos producidos por las hojas de grafeno al doblarse para dar forma a las paredes de los tubos, se determinó que el material está formado por un gran número de capas con una distancia interplanar de aproximadamente 3.46 Å, el recuadro de la [figura 14e](#) muestra que el ordenamiento de las capas es ligeramente paralelo. La [figura 14f](#) muestra otro tipo de tubos con forma de bambú, este tipo de tubos se construye al conectar el extremo abierto de un domo cerrándolo con una partícula, a diferencia de los tubos previamente descritos, se observa que dentro de cada uno de los compartimientos se encuentra una partícula catalizadora, de igual manera se puede notar que las paredes externas de los tubos dan la impresión de no encontrarse tan ordenadas e incluso se notan más claras, lo que indica un menor grosor de las paredes externas. La [figura 14g](#) y [14h](#) muestran el acercamiento a una de las partículas de la [figura 14f](#), esta partícula está compuesta principalmente por Fe_3P y Fe_3C y tiene un diámetro aproximado de 23 nm. Al indexar el patrón de difracción de la partícula se determinó que se encuentra orientada en el plano cristalográfico (001) para Fe_3P y (1-35) para Fe_3C . La [figura 14i](#) corresponde a una fibra de carbono cuya morfología da la impresión de ser amorfa, se observa la presencia de un gran número de partículas tanto en el interior como en el exterior de la fibra, este tipo de efectos pueden ser atribuidos a un efecto de dopaje con nitrógeno.

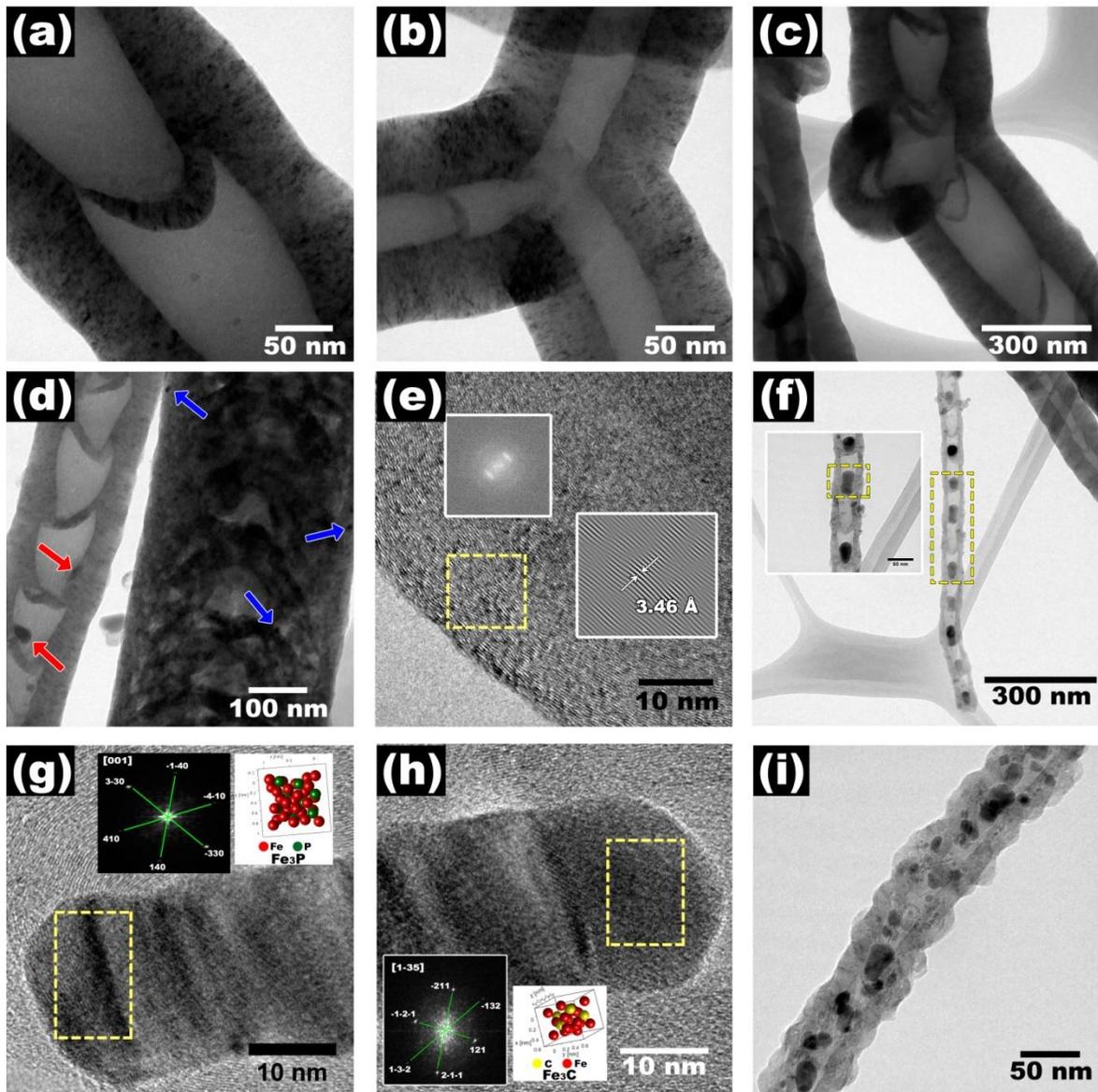


Figura 14 Micrografía TEM de la muestra PN-CNS-1, (a) interior de un nanotubo en donde puede apreciarse un crecimiento en forma de bambú, (b-c) tubos con crecimiento en forma de bambú con uniones tipo Y, (d) nanotubo con crecimiento en forma de bambú (izquierda) y tubo de paredes gruesas (derecha), (e) HRTEM donde se muestran las capas gráficas con una separación de 3.46 Å, (f) tubo con crecimiento en forma de bambú con partículas en su interior, (g-h) nanopartícula de 23 nm de diámetro compuesta de Fe_3P y Fe_3C , orientada en la dirección cristalográfica (001) y (1-35) respectivamente, (i) fibra de carbono de paredes amorfas con partículas en su interior.

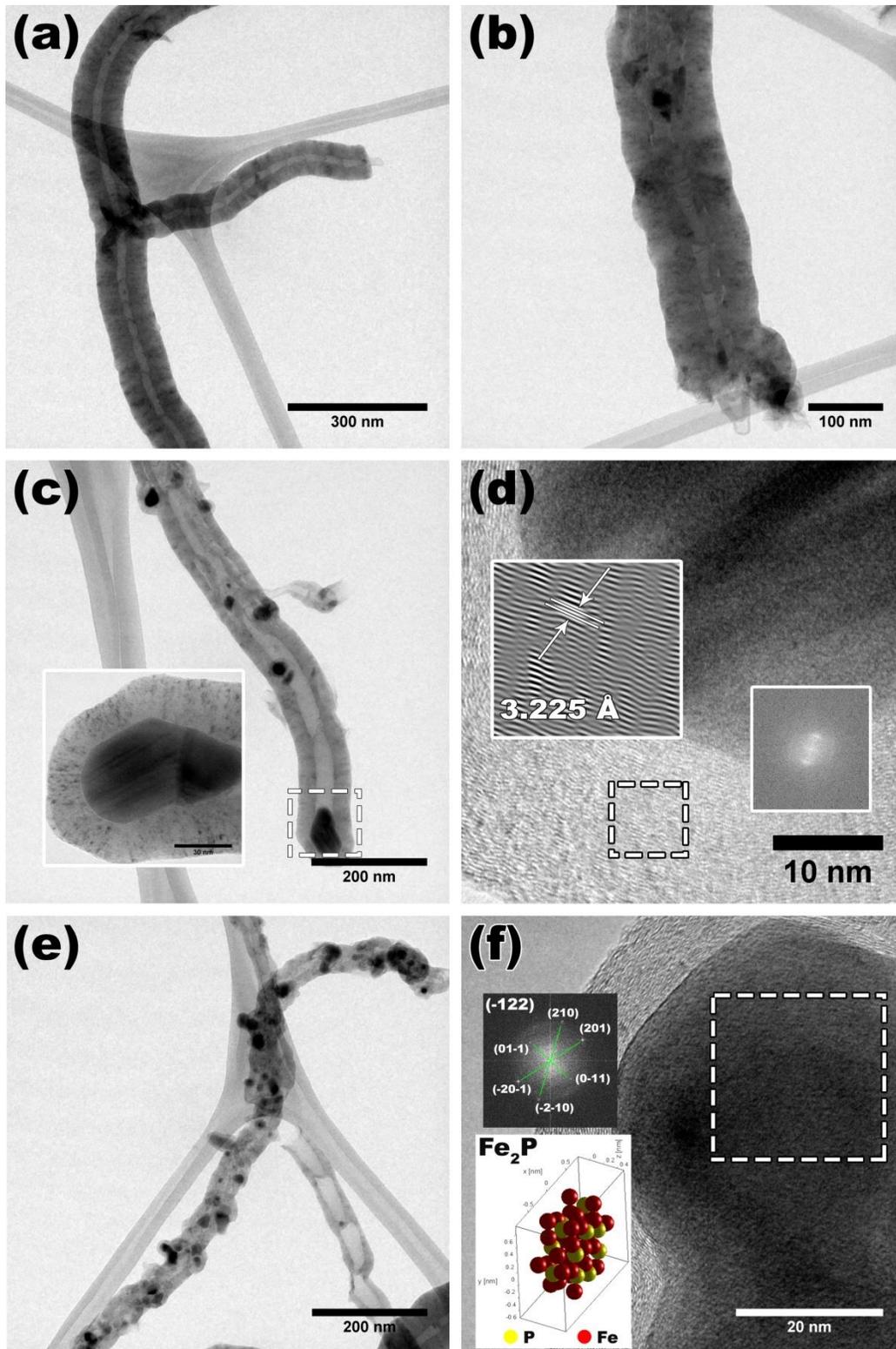


Figura 15 Micrografía TEM de la muestra PN-CNS-2. (a) nanotubo de carbono con unión tipo "Y" con crecimiento tipo bambú, (b) nanotubos de paredes gruesas con crecimiento tipo bambú, (c) nanotubo con partículas en su interior, el recuadro muestra la partícula que genero su crecimiento con una distancia interplanar $\sim 3.225 \text{ \AA}$, con un ordenamiento ligeramente paralelo, ver imagen en (d), (e) fibra con partículas en el interior, (f) nanopartícula de Fe_2P de 45 nm de diámetro, orientada en la dirección cristalográfica (-122).

La [figura 15](#) muestra las micrografías obtenidas mediante TEM para la esponja PN-CNS-2, la [figura 15a](#) muestra una unión tipo Y, se observa que el tubo siguió un crecimiento tipo bambú, de igual manera, es posible observar los esfuerzos producidos por las hojas de grafeno al formar la pared externa, en la punta del nanotubo puede notarse una punta que sobre sale, indicando que las paredes externas no terminaron de formarse dejando incompleta la formación del tubo. En la [figura 15b](#) al igual que en la [figura 15a](#) se nota la presencia de una punta que sobre sale del tubo, la cual muestra que el crecimiento del tubo es de tipo bambú. La [figura 15c](#) muestra un tubo con nanopartículas en su interior, al hacer un acercamiento en la punta del tubo es posible observar la partícula que genero su crecimiento, al realizar un acercamiento sobre la partícula, es posible observar las hojas de grafeno con una distancia interplanar aproximada de 3.225 Å y un ordenamiento ligeramente paralelo (recuadro de la [figura 15d](#)), en la [figura 15e](#) se observa una fibra llena de partículas en su interior, puede notarse que su morfología no está bien definida, la deformidad de estos tubos se asocia a los efectos del dopaje con nitrógeno ³⁷. Al analizar una de las partículas de la [figura 15e](#) se determinó que está formada principalmente por Fe₂P, al indexar el patrón de difracción de la partícula se determinó que se encuentra orientada en el plano cristalográfico (-122).

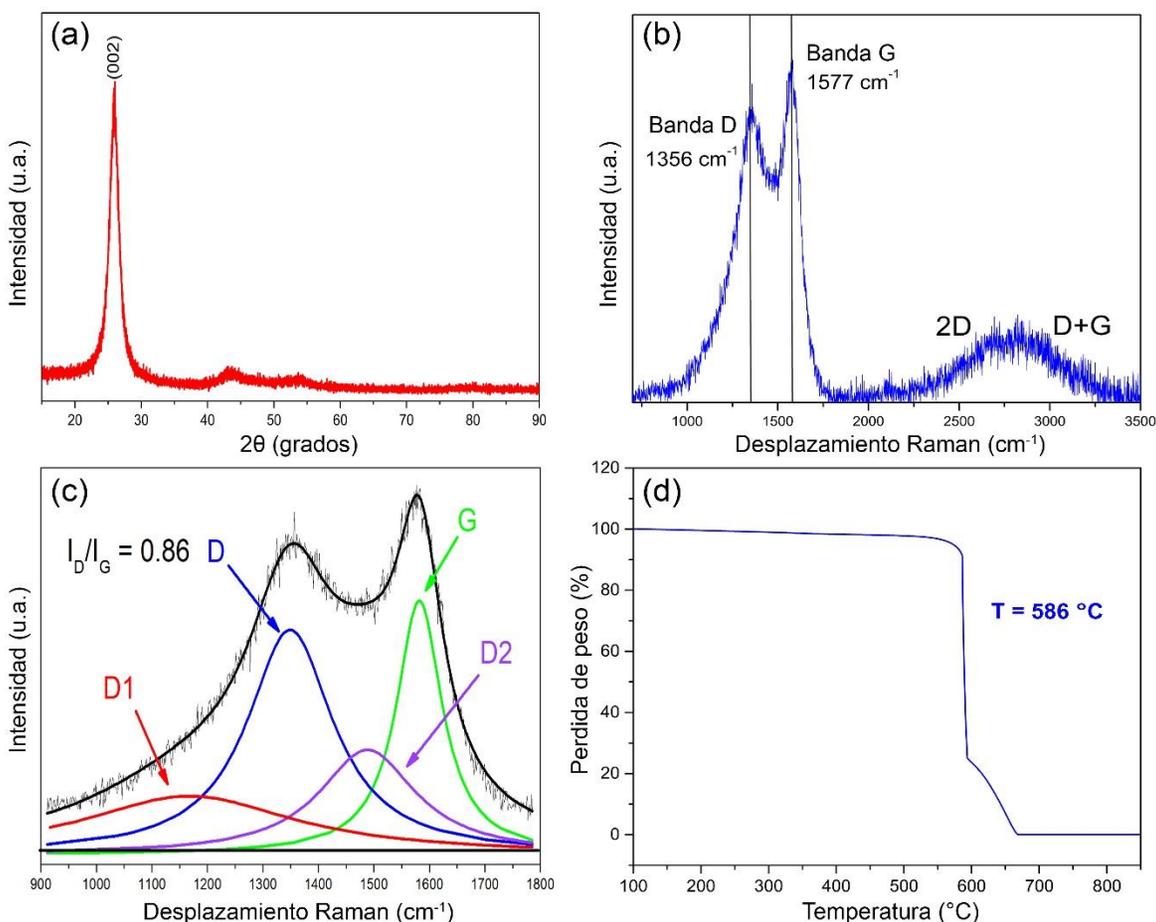


Figura 16 Resultados de las caracterizaciones realizadas a las esponjas PN-CNS-1. (a) Patrón de difracción mostrando la reflexión (002) correspondientes al grafito, (b) espectro Raman mostrando las bandas D y G características del grafito, (c) deconvolución del espectro Raman revelando la banda D1, D, G y D2, con una relación $I_D/I_G=0.86$, (d) TGA mostrando una temperatura media de degradación de 586 °C, se observa una primera caída en 585 °C, y una segunda en 593 °C, indicando la presencia de 2 materiales con distinta temperatura de oxidación.

Las fases presentes en la muestra PN-CNS-1 se determinaron mediante rayos X, el pico principal en el difractograma de la [figura 16a](#) corresponde al plano cristalográfico (002), atribuido a los MWCNTs (tarjeta JCPDS no. 41-1487) la distancia interplanar general de la reflexión (002) se calculó mediante la ley de Bragg, dando un resultado de 3.40 Å, el cual es consistente con los valores medidos mediante TEM. Nuevamente la región correspondiente a 40° y 55° en 2θ no pudo ser indexada correctamente debido a que la intensidad de los picos es pequeña. Sin embargo, es posible suponer que en esta región se encuentran las fases correspondiente al fosfuro de hierro (Fe₂P y Fe₃P) además del carburo de

hierro (Fe_3C), de acuerdo al trabajo previamente reportado por Eduardo Cruz-Silva

48

En la [figura 16b](#) se muestra el espectro Raman de la esponja PN-CNS-1 en la región comprendida entre 900 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , se observan las Bandas D y G ubicadas en 1353 cm^{-1} y 1588 cm^{-1} respectivamente, puede notarse que la banda D tiene un ligero corrimiento a la derecha y que la banda G muestra un ligero corrimiento a la izquierda al ser comparadas con los valores de frecuencia típicos para los picos D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) en grafito^{62,63} marcados con líneas perpendiculares. La valor de la relación I_D/I_G fue de 0.86 indicando una estructura cristalina altamente defectuosa ⁶⁴. La deconvolución de los picos D y G, mostradas en el recuadro de la [figura 16c](#), se realizó mediante curvas de Lorentz revelando las diferentes especies de carbono involucradas en el material.

El análisis de TGA mostrado en la [figura 16d](#) permitió conocer la temperatura de descomposición de los CNTs, este estudio reveló una primera caída en $585\text{ }^\circ\text{C}$ y una segunda en $593\text{ }^\circ\text{C}$, indicando la presencia de 2 materiales con distinta temperatura de oxidación, mediante la primera derivada de esta curva se determinó que el punto medio de degradación de los CNTs se encuentra en $586\text{ }^\circ\text{C}$.

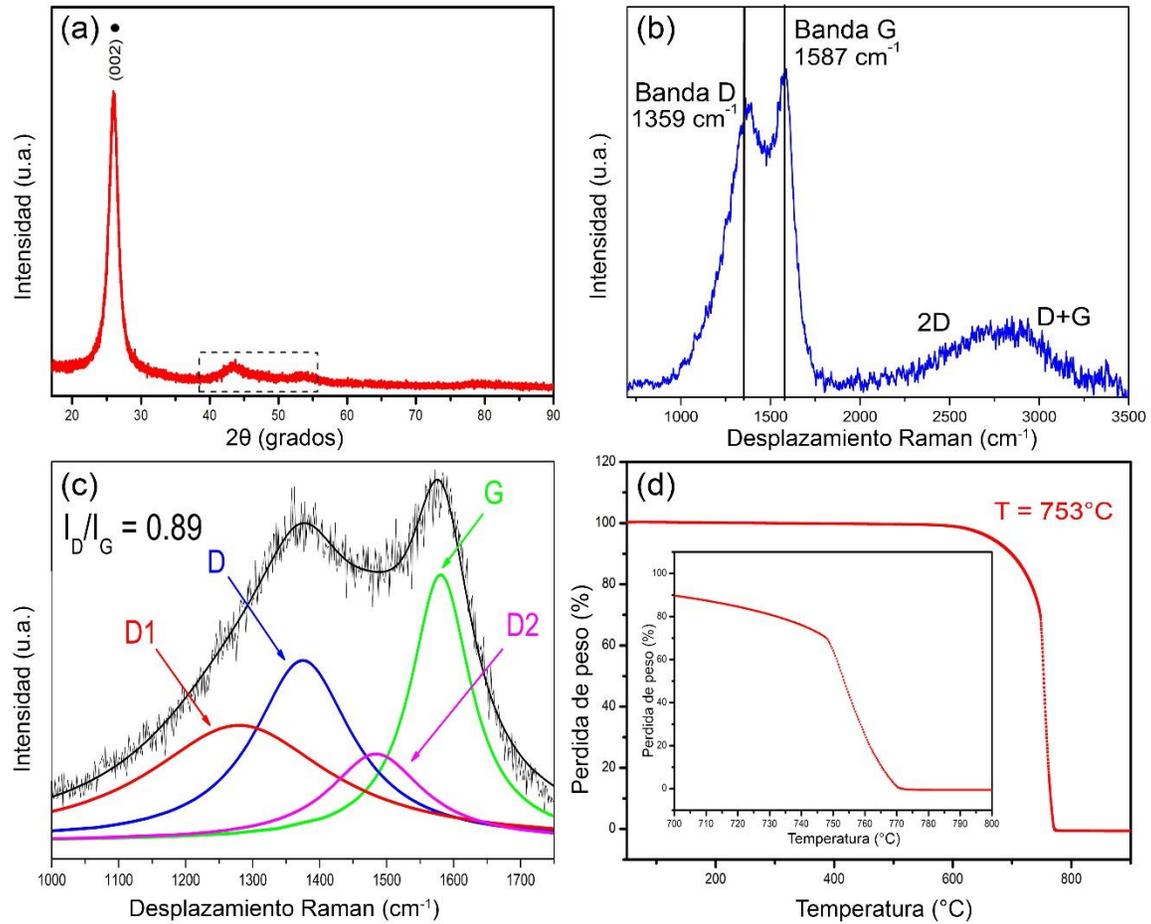


Figura 17 Resultados de las caracterizaciones realizadas a las esponjas PN-CNS-2. (a) Patrón de difracción mostrando la reflexión (002) correspondientes al grafito (b) espectro Raman mostrando las bandas D y G características del grafito, (c) deconvolución del espectro revelando la banda D1, D, G y D2, con una relación $I_D/I_G=0.89$, (d) TGA mostrando una temperatura media de degradación de 753 °C, el recuadro muestra que los tubos comienzan a degradarse a partir de 740 °C finalizando en 770 °C.

Las fases presentes en la muestra PN-CNS-2 se determinaron mediante rayos X, el pico principal en el difractograma de la [figura 17a](#) corresponde al plano cristalográfico (002) del grafito, utilizando esta reflexión se calculó la distancia interplanar por medio de la ley de Bragg, dando un resultado de 3.42 Å, el cual es consistente con los valores medidos a través de la técnica de TEM. Al igual que en la muestra PN-CNS-1 la región correspondiente a 40° y 55° en 2θ no pudo ser indexada.

El espectro Raman de la esponja PN-CNS-2, mostrado en la [figura 17b](#) indica un corrimiento a la izquierda de las señales de la banda D y G ubicados a 1359 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} , al compararlas con los resultados de la esponja PN-CNS-1, puede notarse que, en ambas síntesis, la banda D y G se mantienen en valores similares, salvo por algunos ligeros corrimientos. La relación I_D/I_G se calculó en un valor de 0.89 lo que indica que el material posee una estructura cristalina con un mayor número de defectos a diferencia de la esponja PN-CNS-1. Para la deconvolución de las bandas D y G se emplearon curvas de Lorentz, con la ayuda de este proceso se determinó que la banda D1 asociada a los bordes de grafito⁶⁵ aumenta en cuanto a su intensidad y presenta un corrimiento de la señal hacia la derecha en comparación con la esponja PN-CNS-1.

El análisis de TGA mostrado en la [figura 17d](#) permitió conocer la temperatura de descomposición de los CNTs, este estudio mostro que el material comienza a descomponerse a una temperatura de 610 °C , dando una caída más pronunciada en 740 °C y finalizando aproximadamente en 770 °C , a través de la primera derivada de esta curva se determinó que el punto medio de degradación de los CNTs se encuentra en 753 °C , estos valores son similares a los reportados por Bom y colaboradores ⁶⁶, quienes reportan que la oxidación de los MWCNTs con menor grado de defectos comienza a 640 °C y finaliza en 780 °C .

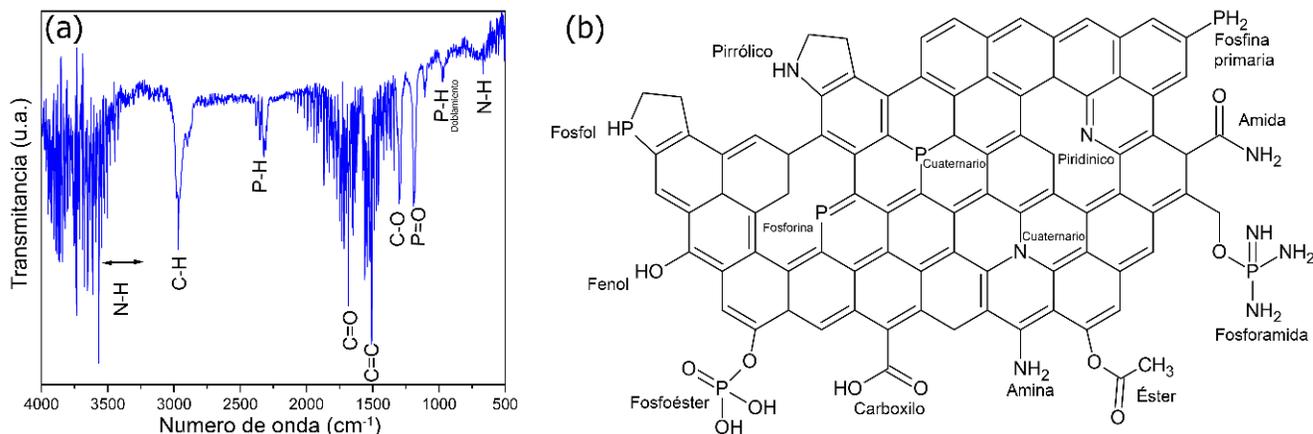


Figura 18 (a) Espectro de FTIR revelando la presencia de enlaces de entre N, O, P, H y C. (b) Representación esquemática de funcionalidades con P, O y N en una hoja de grafeno, las funcionalidades son mostradas en las orillas, mientras que el dopaje se muestra dentro de la hoja de grafeno.

En la [figura 18a](#) se observa el espectro de FTIR de la muestra PN-CNS-1, las señales obtenidas permitieron la identificación de posibles grupos funcionales dentro de la muestra, las señales en la región de 3500 a 3250 cm^{-1} pueden ser asociadas a las vibraciones entre N-H, las cuales pueden corresponder a la formación de aminas y amidas⁶⁷. La señal intensa en 1500 cm^{-1} fue identificada como enlaces C=C sp^2 relacionados con material grafítico.⁵⁹ La señal localizada en 1680 cm^{-1} correspondientes a vibraciones entre C=O, puede atribuirse a la formación de grupos carboxilo, esteres y amidas⁶⁷. Los grupos funcionales con fósforo fueron observados en 2330 cm^{-1} correspondiendo a vibraciones de estiramiento de enlaces P-H, además, las señales en 970 cm^{-1} pueden ser descritas como movimientos de flexión de los enlaces P-H⁶⁸ como parte de fosfinas primarias y estructuras tipo fosfol, mientras que las vibraciones de P=O en 1200 cm^{-1} pueden ser relacionadas con la presencia de grupos fosfoéster y fosforamida⁶⁹. La [figura 18b](#) esquematiza las diferentes configuraciones que pueden tomar los átomos de fósforo, oxígeno y nitrógeno cuando dopan o funcionalizan una hoja de grafeno, se observa que la mayoría de las funcionalidades se encuentran en los bordes, mientras que los dopajes ocurren dentro de la hoja de grafeno.

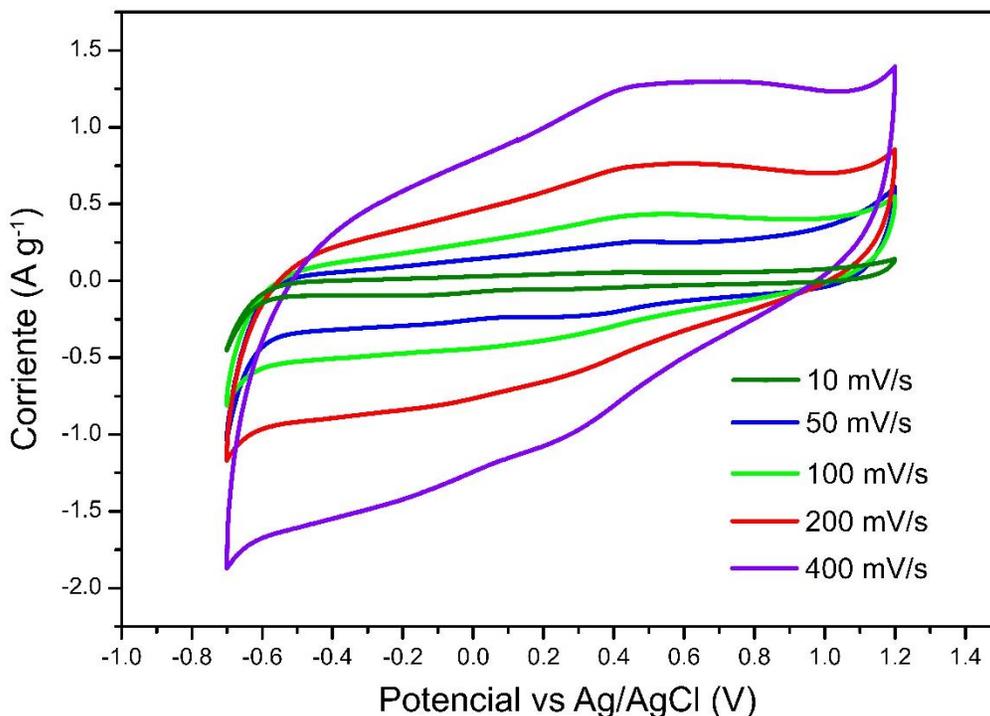


Figura 19 Curvas de voltametría cíclica de la muestra PN-CNS-1 a diferentes velocidades de escaneo, el comportamiento casi rectangular demuestra que el material tiene características de un material capacitivo de doble capa.

Para evaluar el desempeño electrónico de la muestra PN-CNS-1, se empleó la técnica de voltametría cíclica (CV), en donde se utilizó la esponja como electrodo de trabajo y H_2SO_4 como solución electrolítica para promover la transferencia de iones y proporcionar una extra pseudo-capacitancia, debido a que reduce el carácter hidrofóbico de la esponja.⁷⁰ La [figura 19](#) compara las curvas de CV a diferentes velocidades de escaneo en un rango de 10 a 400 mV/s. La forma semi-rectangular y la simetría de las curvas sugieren que la esponja PN-CNS-1 tiene un comportamiento de capacitancia eléctrica de doble capa.⁷¹ En la región de 0.5V es posible observar pequeñas curvas las cuales pueden ser atribuidas a la aparición de pseudo-capacitancia, debido a reacciones redox influenciadas por especies de fósforo y nitrógeno, debido a su favorable afinidad hacia H^+ .⁷²

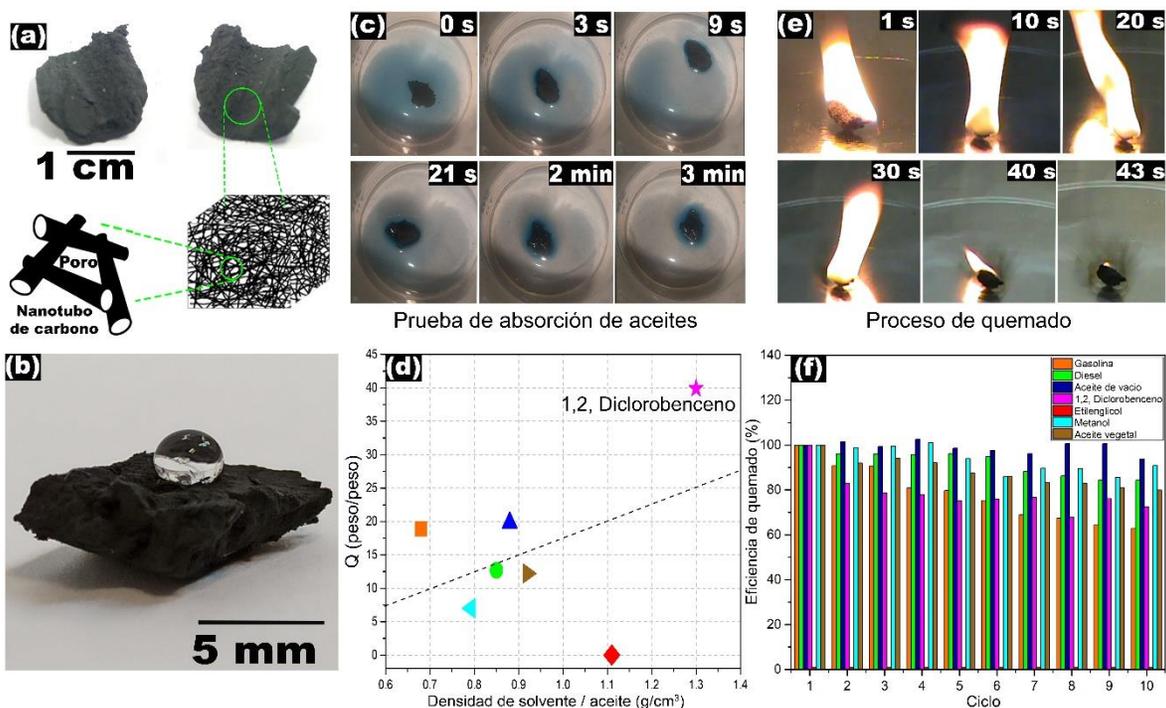


Figura 20 (a) Ilustración que muestra cómo se encuentra formada la esponja PN-CNS-1. (b) fotografía de una gota de agua sobre la superficie de la esponja, mostrando las características hidrófobas de la esponja, (c) prueba de absorción de la esponja a diferentes tiempos, aceite vegetal coloreado fue utilizado para esta prueba, (d) capacidad de absorción para diferentes solventes y aceites con diferentes densidades, (e) proceso de quemado empleando gasolina a diferentes tiempos, (f) eficiencia de quemado de diferentes solventes/aceites.

En la [figura 20a](#) se muestra una ilustración esquemática de cómo los nanotubos se entrelazan formando a la esponja, creando poros los cuales tienen la capacidad de absorber y almacenar solventes orgánicos. En la [figura 20b](#) corresponde a una fotografía de una gota de agua sobre la esponja, esto permite demostrar que el material tiene un carácter hidrófobo. La [figura 20c](#) muestra un ejemplo de como la esponja absorbe un aceite en función del tiempo, para esta prueba se utilizó aceite vegetal teñido con colorante azul, puede observarse que la esponja comienza a absorber el aceite al momento de ser colocada sobre los líquidos, tras 3 minutos la esponja alcanza una saturación total y puede notarse que el agua quedo libre del aceite. En la [figura 20d](#) se muestra la capacidad de absorción de la esponja PN-CNS-1 para diferentes solventes y aceites en donde se determinó que tienen la capacidad de absorber moléculas orgánicas, la capacidad de absorción definida como Q se refiere a la relación entre el peso inicial y el peso final después de la

absorción ²¹ , con este análisis se determinó que el material tiene la capacidad de absorber líquidos con una alta densidad como lo es el 1,2-diclorobenceno, en donde la capacidad de absorción fue de aproximadamente 40 veces su peso y aproximadamente entre 10 y 20 veces su peso en otros solventes tales como gasolina, aceite de vacío, diésel y aceite vegetal. A pesar de que la esponja tiene esta capacidad no todos los solventes pudieron ser absorbidos como ocurre con el etilenglicol, el cual repele a la esponja, esto puede deberse a que algún grupo funcional en la superficie de la esponja funciona como repelente para este solvente. La [figura 20e](#) muestra el proceso de eliminación del solvente absorbido por la esponja, para esta prueba se utilizó gasolina, la cual se consumió a los 43 segundos de haber sido encendida, puede notarse que la esponja no sufrió cambios estructurales aparentes. Al quemar la esponja entre cada ciclo de absorción ([figura 20f](#)) se determinó que puede ser reutilizada y que su rendimiento puede variar entre cada solvente, en el caso de la gasolina se observó que después de 10 ciclos de absorción y quemado la esponja pierde aproximadamente un 35% en su capacidad de absorción, sin embargo, para el caso del aceite de vacío se determinó que después de 10 ciclos la esponja pierde menos de un 10% de su capacidad de absorción, indicando que la esponja puede ser reutilizada conservando un buen rendimiento.

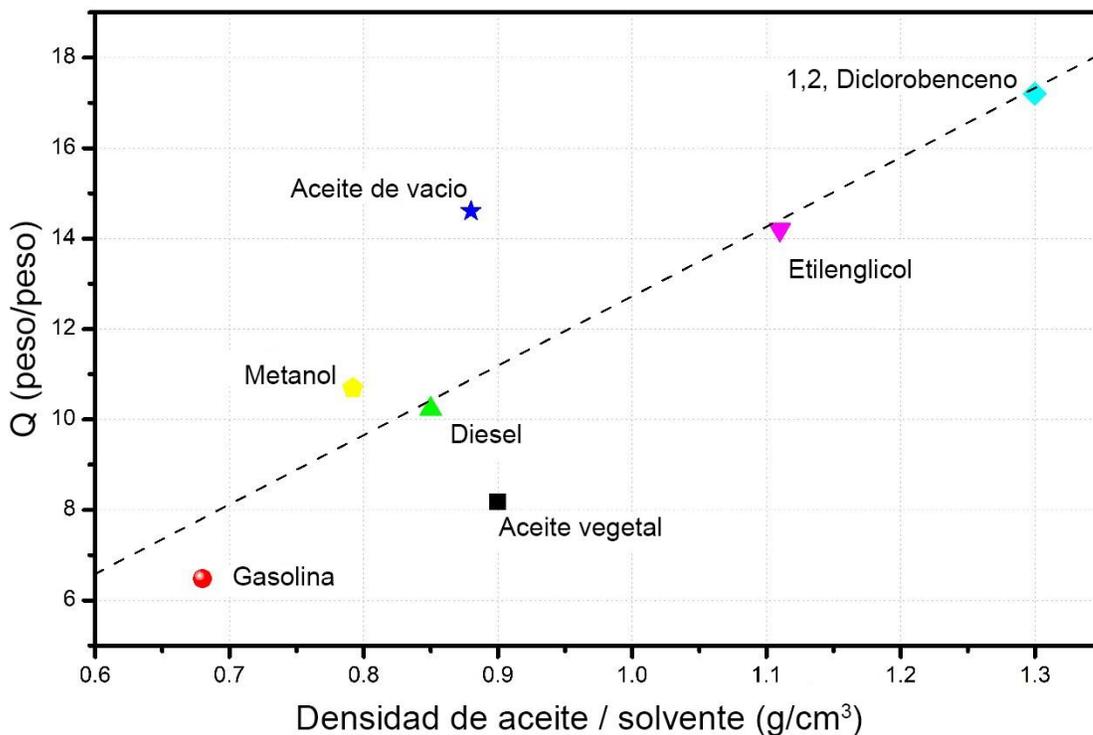


Figura 21 Capacidad de absorción de la esponja PN-CNS-2 para solventes y aceites con diferentes densidades, se observa una absorción de $Q=14$ wt/wt para etilenglicol a diferencia de la esponja PN-CNS-1 donde no hubo absorción.

En la [figura 21](#) se muestra la capacidad de absorción de la esponja PN-CNS-2 para diferentes solventes y aceites en donde se determinó que tienen la capacidad de absorber moléculas orgánicas. Con este análisis se determinó que el material tiene la capacidad de absorber líquidos con una alta densidad como lo es el 1,2-diclorobenceno, en donde la capacidad de absorción fue de aproximadamente 17 veces su peso y entre 10 y 14 veces su peso para otros solventes. También se observó que PN-CNS-2 puede absorber el etilenglicol a diferencia de la esponja PN-CNS-1, lo que indica que el tiempo de síntesis es un factor importante ya que puede cambiar las propiedades del material

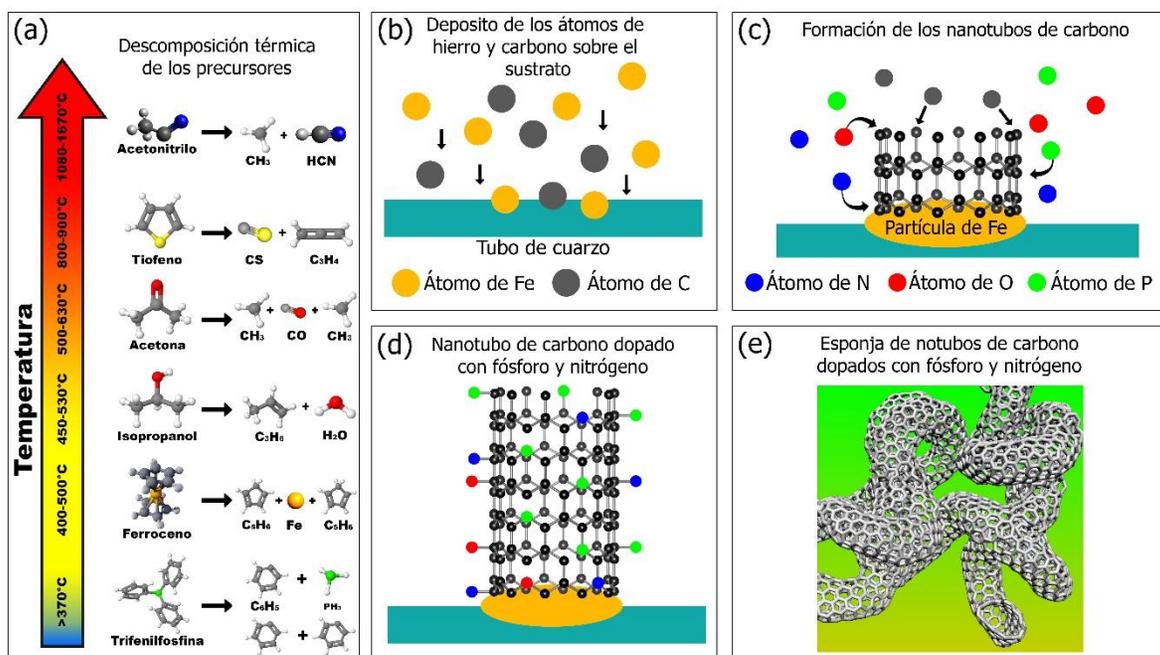


Figura 22 Mecanismo de crecimiento. (a) Temperatura de descomposición de los precursores utilizados en la síntesis de CVD, (b) átomos de carbono depositándose sobre el tubo de cuarzo, (c) crecimiento de los CNTs sobre las partículas de Fe, (d) funcionalización de los CNTs con átomos de fósforo y nitrógeno, (e) entrelazamiento de los CNTs dando forma a la esponja.

Basados en las caracterizaciones previamente reportadas se propone un mecanismo de crecimiento para las esponjas de CNTs dopados con fósforo. La figura 22a muestra la temperatura de descomposición de los precursores empleados en la síntesis de CVD, al descomponerse el ferroceno y los precursores de carbono se promueve la formación de partículas de Fe (Fe_3C , Fe_2P y Fe_3P) que son depositadas sobre el tubo de cuarzo (figura 22b), los átomos de carbono interactúan con las partículas de hierro y fósforo comenzando con la formación de los CNTs (figura 22c), al mismo tiempo, los átomos de P y N interactúan con la superficie de los CNTs generando el dopaje (figura 22d), finalmente los CNTs dopados comienzan a curvarse y entrelazarse, generando la formación de las esponjas de CNTs (figura 22e)

Conclusiones

Se determinó que el uso de trifenilfosfina dentro de un sistema CVD puede dar lugar al crecimiento de CNTs dopados con fósforo y que estos al entrelazarse pueden dar lugar a una estructura similar a una esponja. Al comparar los resultados entre ambas esponjas (PN-CNS-1 y PN-CNS-2) se determinó que el tiempo de síntesis puede cambiar notablemente las propiedades de estos materiales, en el caso de la esponja PN-CNS-1 fue posible observar con claridad el interior de los tubos, esto aún no queda muy claro porque ocurre, sin embargo, se realizaran más estudios para poder comprender este fenómeno. Las micrografías SEM mostraron que para ambos casos el fósforo genera que algunos tubos crezcan con paredes en forma de anillos. El análisis mediante XRD mostro que ambas muestras poseen el pico (002) característico de los materiales grafiticos, y que en la región de 40 a 55 en 2θ pueden encontrarse las fases correspondientes al Fe_2P , Fe_3P y Fe_3C . Con espectroscopia Raman, se observó un aumento de intensidad del pico D para esponjas sintetizadas en tiempos prolongados. El análisis por medio de TGA reveló que la esponja PN-CNS-2 presenta una mayor temperatura de oxidación en comparación con la esponja PN-CNS-1. El espectro de FTIR realizado a la muestra PN-CNS-1 permitió la identificación de los grupos funcionales de fósforo y nitrógeno, así como el posible dopaje de estos átomos dentro de la red de carbono. Las pruebas de absorción mostraron que estos materiales son capaces de absorber aceites y solventes, y que pueden ser reutilizadas después de ser quemadas, lo que las convierte en un material con potenciales aplicaciones ambientales tal como la remoción de contaminantes del agua. Los voltamperogramas cíclicos mostraron que la esponja PN-CNS-1 exhibe características de un capacitor de doble capa con posibles aplicaciones en dispositivo de almacenamiento de energía. El mecanismo de crecimiento propuesto puede ser empleado para facilitar la comprensión de cómo es que se forman las esponjas de CNTs y como se genera el dopaje en ellas.

Capítulo 4: Síntesis de fibras de carbono usando óxido de trioctilfosfina (TOPO)

En este capítulo se produjeron fibras dopadas con fósforo mediante la técnica de CVD, empleando óxido de trioctilfosfina como precursor de fósforo, este elemento demostró que puede alterar la morfología de los nanotubos al incorporarse dentro de la red gráfica, generando que las paredes de los tubos crezcan con forma de anillos. Mediante un tratamiento térmico a 700 °C y 900 °C se observó que la morfología de los tubos cambia drásticamente y el contenido de carbono en ambos casos se ve disminuido debido al dopaje. La estructura cristalina y su grado de cristalinidad fueron evaluados mediante XRD y RAMAN, en donde se identificó la reflexión (002) correspondiente al grafito y las bandas D y G con una relación $I_D/I_G=0.9$. Finalmente, el análisis termogravimétrico mostro una temperatura de degradación de 689 °C.

Metodología de síntesis

La síntesis de los nanotubos de carbono dopados con fósforo se realizó con la técnica de CVD siguiendo la configuración mostrada en la [figura 22](#). Se utilizaron 2.5% wt ferroceno como catalizador, 2.5% wt TOPO como agente dopante contenido en una solución precursora de 94.875% wt de bencilamina y 0.125% wt de tiofeno. El transporte de gas fue realizado mediante gas argón empleando un flujo de arrastre de 1 l/min. Los nanotubos de carbono fueron crecidos a una temperatura de 1020 °C durante 60 minutos.

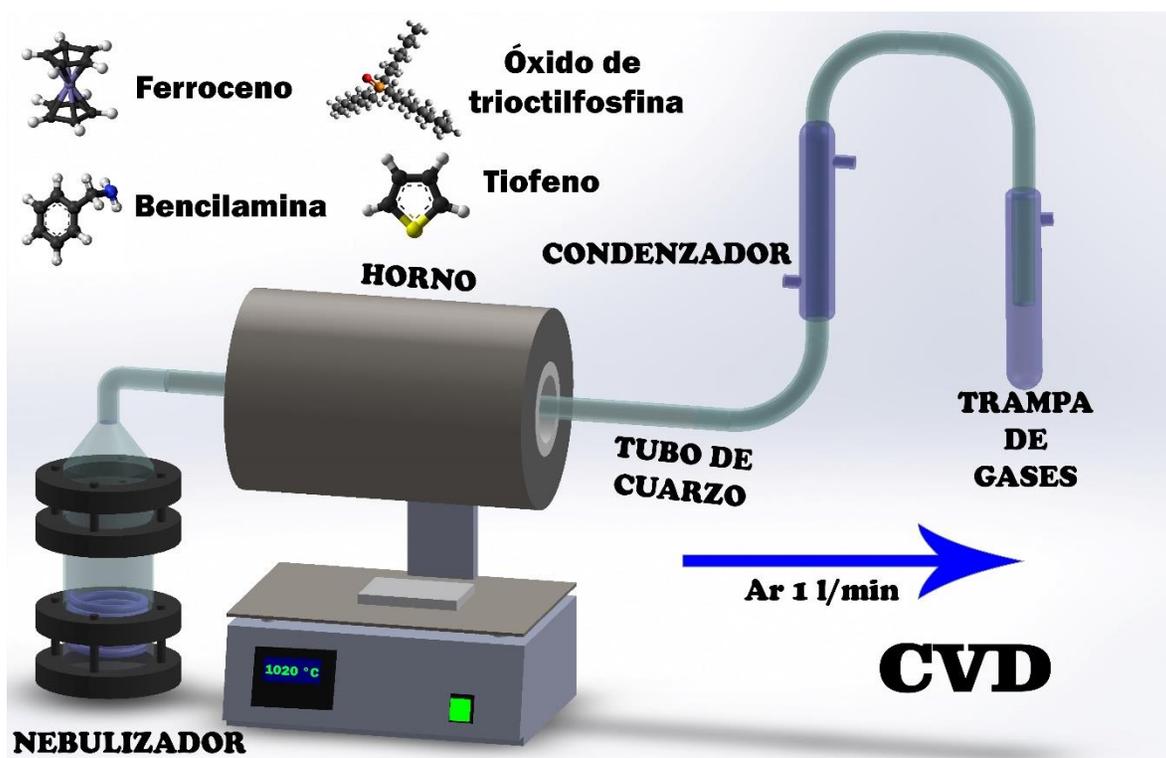


Figura 23 Esquema experimental del sistema CVD utilizado para la síntesis de las nanotubos de carbono el uso de los precursores óxido de trioctilfosfina (TOPO), bencilamina, ferroceno y tiofeno, se utilizó gas Ar a 1/L min durante 60 minutos. La temperatura del horno fue de 1020 °C.

Resultados (Características morfológicas y estructurales)

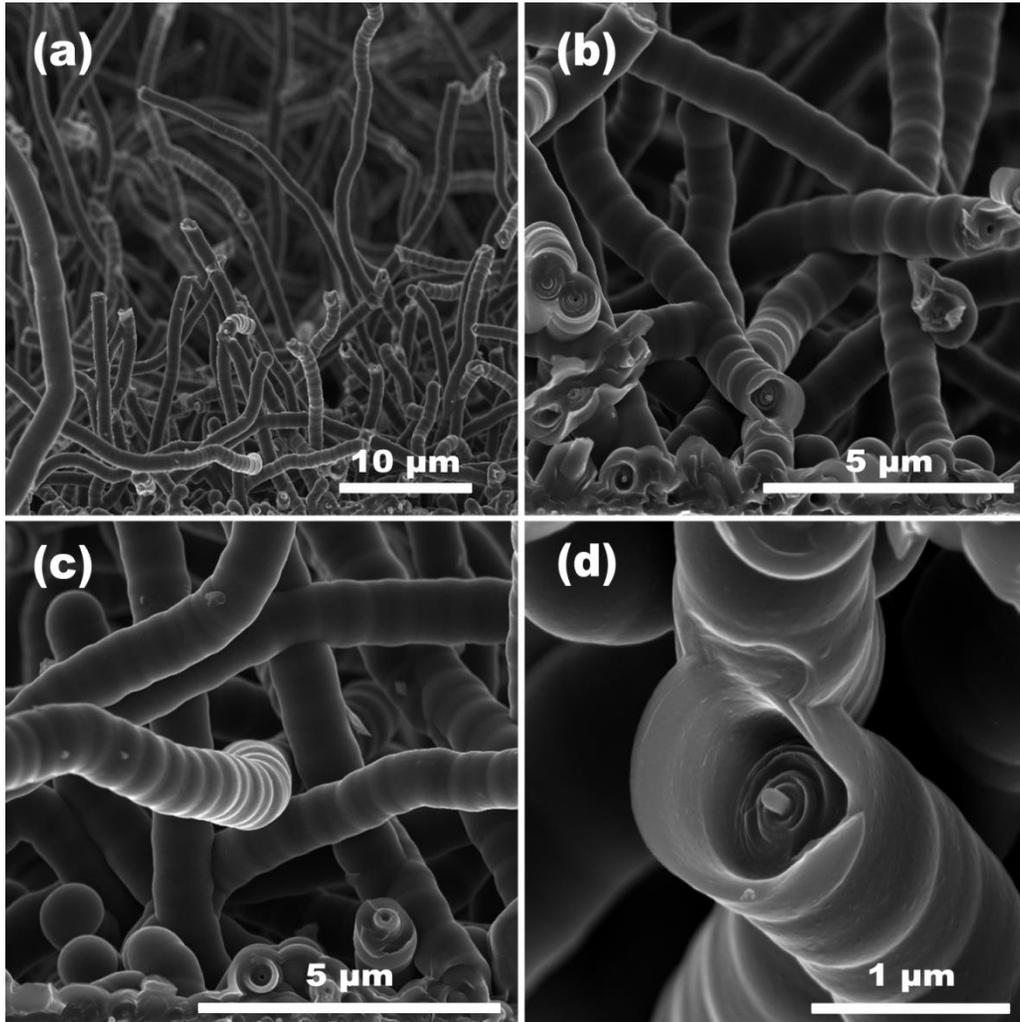


Figura 24 CNTs dopados con fósforo, (a) CNTs con diámetro de 1800 nm con crecimiento en forma de anillos, (b) CNTs multicapa, (c) crecimiento de CNTs en forma de anillos con una separación promedio de 377 nm, (d) interior de una nanofibra de carbono mostrando la formación de múltiples capas.

En la [figura 24](#) se muestran las imágenes de SEM de CNTs, la cual está constituida por estructuras tubulares, entrelazadas de forma aleatoria ([figura 24b](#)) con un diámetro promedio de ~1800 nm. Se observa que los CNTs, están formados por bordes que semejan la apariencia de anillos, cuya separación promedio es de ~377 nm. En la [figura 24d](#) se muestra el interior de uno de los tubos, puede notarse que está formado por varias capas cilíndricas indicando que son multicapa, así mismo, se observa una pequeña saliente en el centro del tubo, mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), se determinó

que el material en el centro del tubo es una partícula metálica compuesta principalmente por hierro, el hecho de que en la cabeza del tubo se encontrara esta partícula y tomando en cuenta que en la [figura 24b](#) los CNTs tienen agujeros en el centro dando indicios de que en la cabeza de los tubos había partículas, provee una idea de su mecanismo de crecimiento, siendo este el denominado “crecimiento en punta”.

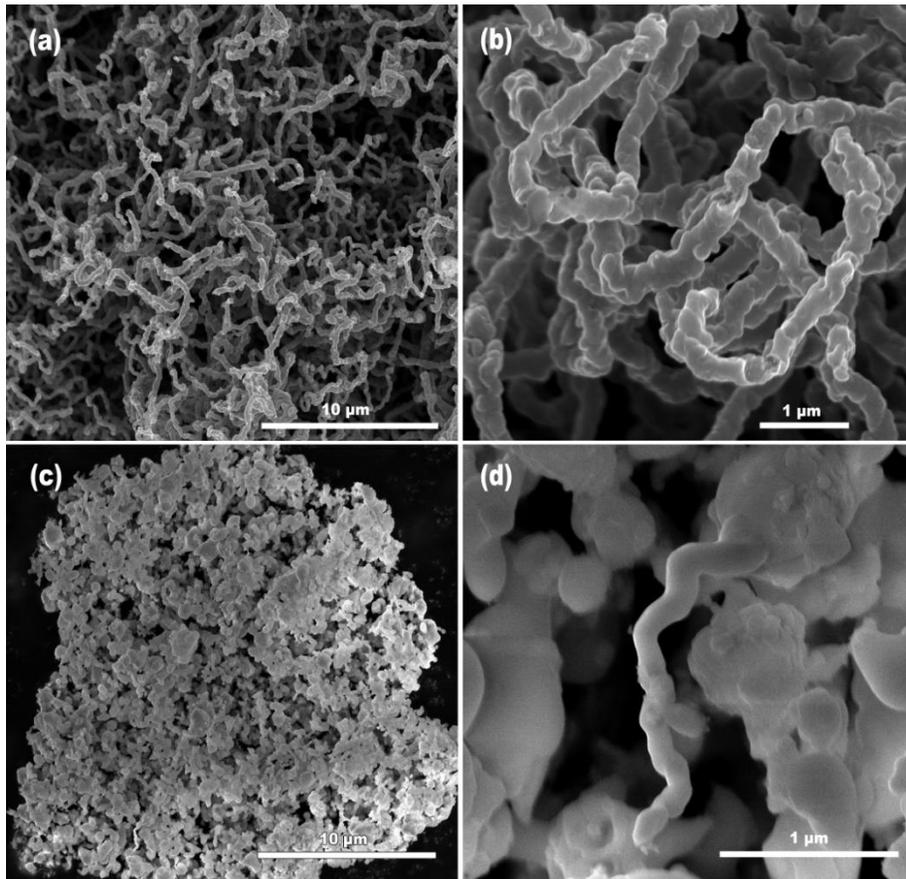


Figura 25 (a-b) CNTs después de recibir un tratamiento térmico a 700 °C, bajo una atmósfera de oxígeno. Se observa que los tubos comienzan a desintegrarse, (c-d) CNTs después de recibir un tratamiento térmico a 900 °C, bajo una atmósfera de oxígeno, se observa que los tubos han desaparecido y que la morfología de la muestra ha cambiado.

Después de realizar un tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno sobre el material a 700 °C ([figura 25a-b](#)) se encontró diferentes daños en la estructura de los CNTs. La [figura 25a](#) muestra que las estructuras gráficas están agujeradas. La [figura 25b](#) muestra que las fibras de carbono después de 900 °C están

severamente dañadas y hay una disminución en la cantidad de los CNTs, un análisis EDS realizado en esta zona mostró que el material restante está mayoritariamente formado por carbono (tabla 1).

Elemento	% peso	% atómico
C K	89.83	92.83
O K	8.67	6.72
P K	0.49	0.2
S K	0.17	0.07
Fe K	0.84	0.19
Total	100	100

Tabla 1 Resultados de EDS de CNTs después del tratamiento térmico a 700 °C. Se muestra que el porcentaje de carbono predomina comparado con los demás porcentajes.

Tras un tratamiento térmico a 900 °C se encontró que los CNTs han desaparecido casi en su totalidad y que el material ha cambiado totalmente su morfología (figura 25c), el análisis EDS (tabla 2) realizado en esta zona mostró que los porcentajes de hierro y fósforo aumentan considerablemente en comparación con las muestras tratadas a 700 °C y que el porcentaje de carbono ha disminuido. En la figura 25d se observa la presencia de lo que podría ser un nanotubo, el cual al ser observado mediante BSE emite un brillo más intenso que los mostrados por los CNTs, indicando que esta nanoestructura podría estar formada por algún compuesto de hierro-fósforo.

Elemento	% peso	% atómico
C K	31.6	45.5
O K	41.3	44.6
AlK	0.5	0.3
SiK	0.5	0.3
P K	4.8	2.7
FeK	21.3	6.6
Total	100	100

Tabla 2 Resultados de EDS de CNTs después del tratamiento térmico a 900 °C. El porcentaje de carbono disminuye indicando que el material grafítico se ha degradado.

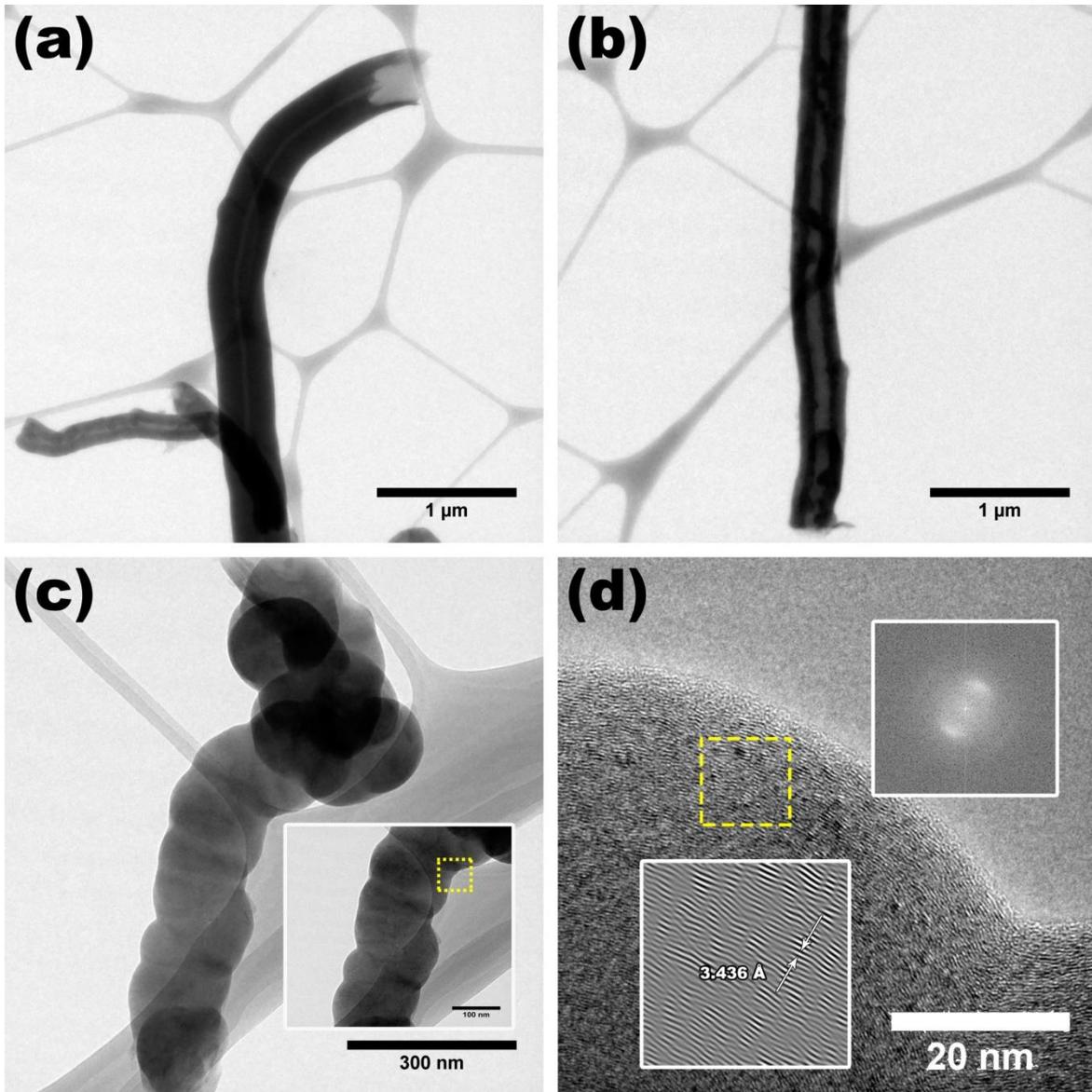


Figura 26 Micrografía TEM, (a-b) CNTs multicapa con interior hueco con diámetro promedio de 154 nm , (c) fibra de carbono, (d) HRTEM de la fibra de carbono mostrando una distancia entre capas de 3.436 Å, puede apreciarse que las capas de carbono siguen un apilamiento ondulatorio.

En la [figura 26](#) se muestran las micrográficas TEM de los CNTs, la [figura 26a](#) muestra un tubo con un diámetro aproximado de 416 nm, puede observarse una tonalidad oscura, esto se debe a que los CNTs al estar formados por varias capas tienen un grosor relativamente grande, lo que impide que los electrones

atraviesen la muestra, sin embargo, es posible observar el diámetro interior de los CNTs ligeramente marcado en el centro del tubo con un diámetro aproximado de 40 nm, indicando que el tubo es hueco en su interior.

En la [figura 26b](#) se aprecia que el nanotubo no es tan oscuro en comparación con el mostrado en la [figura 26a](#), esto da una idea de que está formado por un menor número de capas lo que lo vuelve más delgado, provocando que los electrones del microscopio pueden atravesarlo con mayor facilidad, de igual manera, se observa que el diámetro interno de aproximadamente 120 nm de diámetro se encuentra más evidente.

En la [figura 26c](#) se muestra una fibra de carbono de aproximadamente 154 nm de diámetro, el recuadro contenido en la [figura 26c](#) muestra un acercamiento a la fibra en donde puede notarse que no es hueca y que su estructura no es completamente recta, teniendo un parecido con el carbon black reportado por Medalia y colaboradores⁷³. La [figura 26d](#) corresponde a un acercamiento del recuadro amarillo insertado de la [figura 26c](#), en el cual pueden notarse las capas gráficas del material mostrando un ordenamiento ligeramente paralelo, con una distancia entre capas de aproximadamente 3.436 Å.

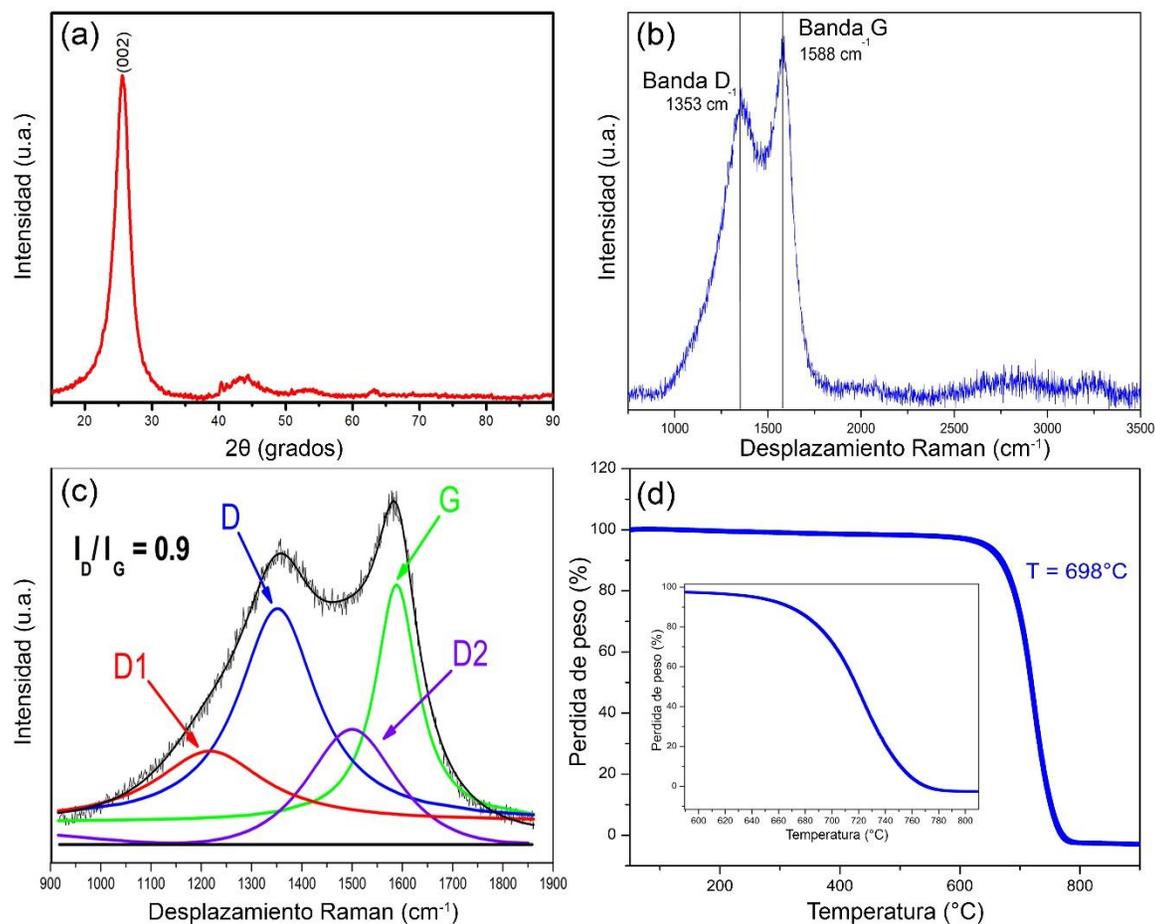


Figura 27 Resultados de las caracterizaciones realizadas a los CNTs. (a) Patrón de difracción mostrando la reflexión (002) correspondiente al grafito (b) Espectro Raman mostrando una relación $I_D/I_G=0.9$, (c) Deconvolución de la banda D y G, revelando la banda D1, D, G y D2, (c) TGA mostrando una temperatura media de degradación de 698 °C, el recuadro muestra que los tubos comienzan a degradarse a partir de 650 °C finalizando en 780 °C.

Con la técnica de rayos X se observó el pico correspondiente al plano cristalográfico (002) (figura 27a), el cual se atribuye al grafito hexagonal (tarjeta JCPDS no. 41-1487) que es característico de los MWCNTs. La distancia interplanar general de la reflexión (002) se calculó usando la ley de Bragg, dando un resultado de 3.47 Å, el cual es consistente con el valor medido mediante TEM.

En la región correspondiente a 40° y 55° en 2θ se observan algunos picos, los cuales pueden corresponder a la combinación de dos fases del fosforo de hierro (Fe₂P y Fe₃P) además del carburo de hierro (Fe₃C), las fases en esta región fueron previamente reportadas en materiales de carbono dopados con fósforo por

Eduardo Cruz-Silva y colaboradores ⁴⁸, sin embargo en este trabajo debido al pequeño tamaño en las intensidades es complicado realizar una correcta indexación de los planos cristalográficos.

En la [figura 27b](#) se muestra el espectro Raman de la región comprendida entre 900 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , se observan las Bandas D (asociado a los defectos dentro de la red de carbono tales como vacancias, dopaje y anillos de carbono no hexagonales ⁷⁴) y G (representa la vibración en modo tangencial de átomos de carbono en láminas de grafeno). Las líneas verticales corresponden a los valores de frecuencia típicos para los picos D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) en grafito ^{62,63}. Puede observarse que los picos de la banda D y G ubicados en 1353 cm^{-1} y 1588 cm^{-1} respectivamente tienen un ligero desplazamiento a la derecha, lo que podría estar asociado a un dopaje tipo P ⁷⁵ ocasionado por la incorporación de átomos de fósforo dentro de la red de carbono. La relación I_D/I_G se calculó en un valor de 0.9, es importante mencionar que altos valores de I_D/I_G indican un grado de grafitización pobre ³⁷, por lo que se determina que esta estructura contiene defectos en las capas de grafito.

La deconvolución de los picos D y G mostradas en la [figura 27c](#), permite explicar las diferentes especies de carbono involucradas en el material, para ello se emplearon curvas de Lorentz para D1, D y G, y una curva pseudo-Voigt2 para D2. La señal D1 se atribuye a los bordes de grafito, D2 puede ser asignada a los modos de vibración de C-C de los grupos olefínicos sp^2 centrados a $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$, reportados previamente por Ferrari y Robertson ⁷⁶.

El análisis de TGA mostrado en la [figura 27d](#) permitió conocer la temperatura de descomposición de los CNTs dopados con fósforo, este estudio reveló que la muestra comienza a descomponerse a una temperatura de 650 °C finalizando aproximadamente en 780 °C , a través de la primer derivada de esta curva se determinó que el punto medio de degradación de los CNTs se encuentra en 698 °C , estos valores son similares a los reportados por Bom y colaboradores ⁶⁶,

quienes mostraron que la oxidación de los MWCNTs con menor grado de defectos comienza a 640 °C y finaliza en 780 °C.

Conclusiones

Se determinó que el uso de óxido de trioctilfosfina dentro de un sistema CVD puede originar el crecimiento de CNTs y fibras de carbono dopados con fósforo, con SEM se observó que el fósforo al incorporarse dentro de la red grafitica afecta la morfología de los tubos generando un crecimiento en forma de anillos. La técnica de XRD mostró que es probable que el material contenga las fases correspondientes al Fe_2P , Fe_3P y Fe_3C . Mediante espectroscopia Raman se determinó que el material contiene defectos en las capas de grafito, los cuales pueden atribuirse a la incorporación de los átomos de fósforo dentro de la red grafitica. El análisis mediante TGA mostró que el fósforo no afecta en gran medida a las propiedades térmicas de la estructura, ya que la temperatura de oxidación fue similar a las temperaturas previamente obtenidas por otros investigadores.

Capítulo 5 Síntesis de esferas de carbono utilizando óxido de trioctilfosfina (TOPO)

En este capítulo se produjeron esferas de carbono dopadas con fósforo a través de la técnica de CVD empleando óxido de trioctilfosfina como precursor de fósforo y tetrahidrofurano, este último reactivo demostró que puede generar la formación de esferas, dando como resultado esferas de 410 nm de diámetro promedio. La estructura cristalina y su grado de cristalinidad fueron identificados mediante XRD y Raman, en donde se identificó el plano cristalográfico (002) correspondiente al grafito y las bandas D y G con una relación $I_D/I_G=0.72$, la deconvolución del pico (002) de XRD mostró que las esferas están formadas por material grafitico expandido y material grafitico bien ordenado, con una distancia interplanar de 3.67 Å y 3.42 Å respectivamente. Finalmente, las mediciones por TGA revelaron una temperatura de oxidación de 724 °C, esta temperatura es mayor que la reportada en la literatura para partículas esféricas de carbono.

Metodología de síntesis

La síntesis de las nanoesferas de carbono dopadas con fósforo se llevó a cabo con la técnica de CVD siguiendo la configuración mostrada en la [figura 28](#). Se utilizaron 2.5% wt ferroceno como catalizador, 2.5% wt TOPO como agente dopante contenido en una solución precursora de 47.43% wt de bencilamina, 47.43% wt de tetrahidrofurano y 0.125% wt de tiofeno. El transporte de gas fue realizado mediante gas argón empleando un flujo de arrastre de 1 litro/minuto. La síntesis fue realizo a una temperatura de 1020 °C y con un tiempo de síntesis de 60 minutos.

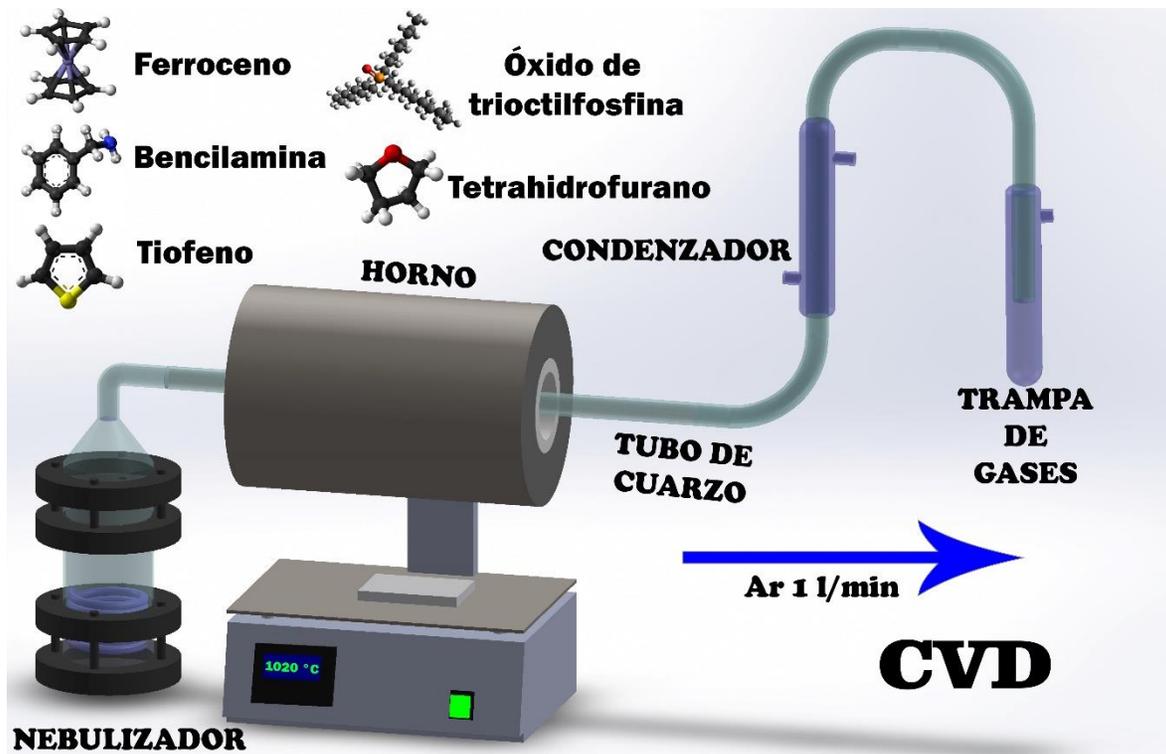


Figura 28 Esquema experimental del sistema CVD utilizado para la síntesis de las nanoesferas de carbono mediante el uso de los precursores óxido de trioctilfosfina (TOPO), tetrahidrofurano, bencilamina, ferroceno y tiofeno. Se utilizó gas Ar a 1/L min durante 60 minutos. La temperatura del horno fue de 1020 °C.

Resultados (características morfológicas y estructurales)

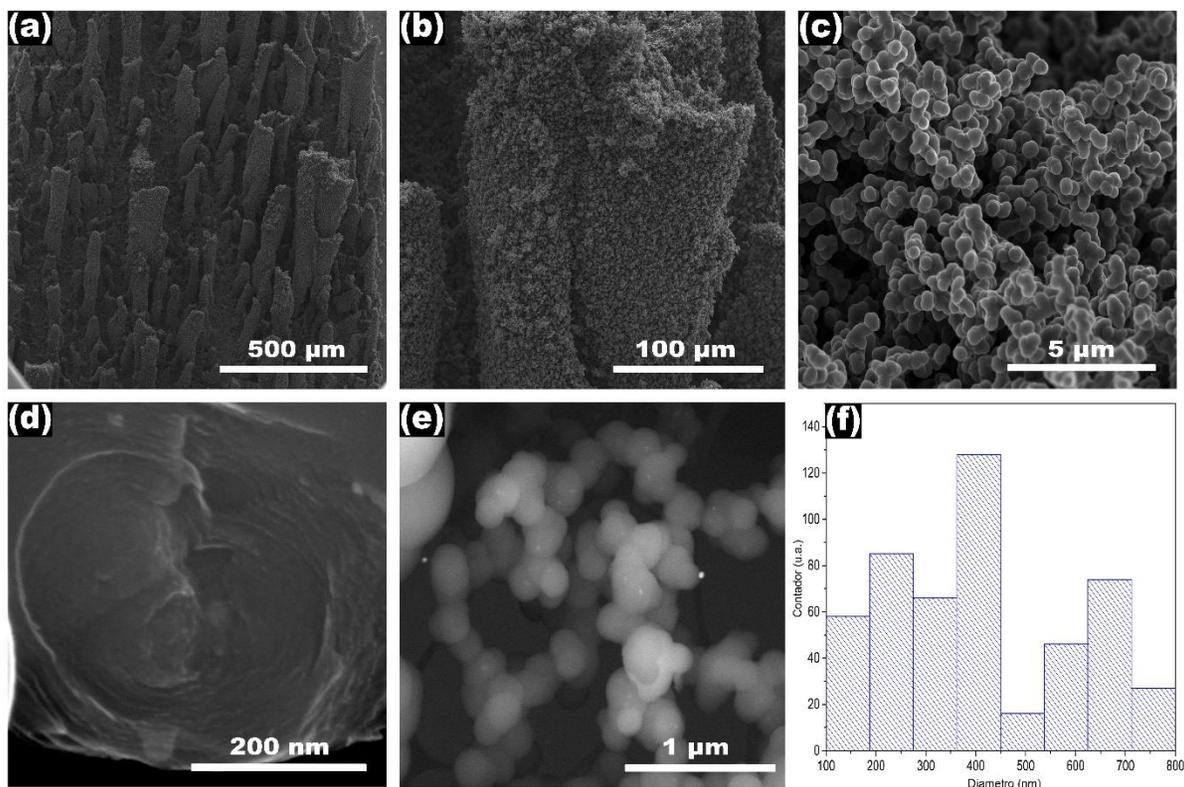


Figura 29 Micrografías SEM de esferas de carbono dopadas con fósforo. (a-b) Pilares de nanoestructuras de carbono formadas por cúmulos de esferas. (c) esferas de carbono. (d) Esfera abierta mostrando que las esferas se encuentran rellenas por varias capas. (e) micrografía de electrones secundarios mostrando nanopartículas de hierro dentro de las esferas (f) histograma de distribución de diámetro que indica que las esferas de carbono tienen un diámetro promedio de 410 nm.

En la [figura 29](#) se muestran las micrografías correspondientes a esferas de carbono producidas al adicionar tetrahidrofurano a la síntesis de nanotubos mostrada en el [capítulo 3](#), este compuesto ha demostrado tener la capacidad de promover la formación de esferas de carbono ^{77,78}, en la [figura 97\(a-b\)](#) se observa que las estructuras crecen en forma de columnas verticales, al realizar un acercamiento sobre una de ellas ([figura 29c](#)) se observa que están constituidas por cúmulos de esferas con morfología y tamaño homogéneo con un diámetro promedio de 410 nm ([figura 29f](#)), en la [figura 29d](#) se observa una esfera abierta, lo que permite observar que no están huecas en su interior, sino formadas por capas

dando la apariencia de una cebolla, La [figura 29e](#) muestra pequeños puntos que pueden corresponder a nanopartículas compuestas principalmente por hierro.

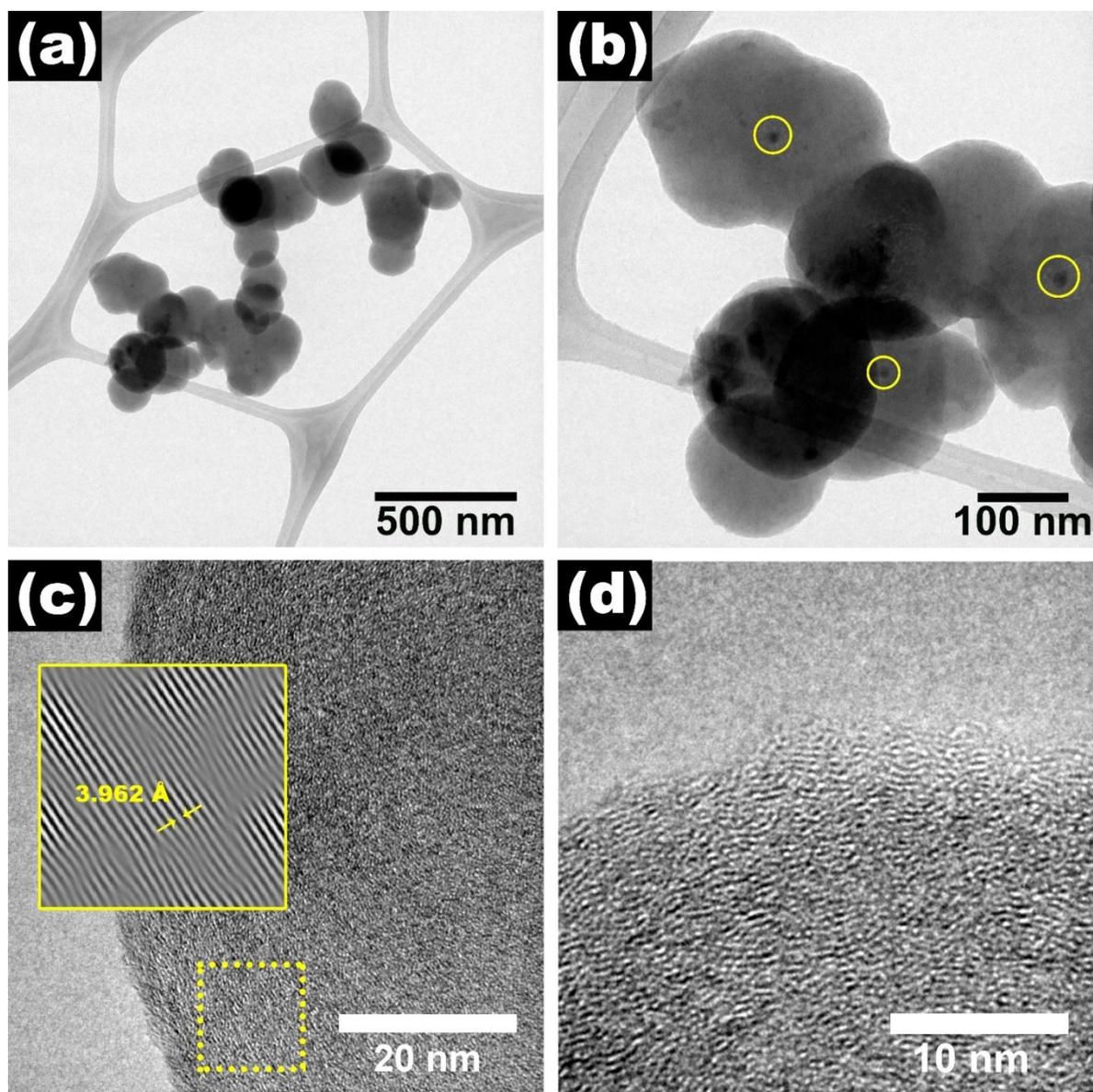


Figura 30 Micrografía TEM de las esferas de carbón sintetizadas con óxido de trioctilfosfina y tetrahidrofurano. (a) Cúmulo de esferas con diámetro promedio de 169 nm, (b) partículas en el interior de las esferas marcadas en círculos amarillos, con diámetro promedio de 10 nm. (d) HRTEM mostrando una distancia entre capas de 3.962 Å. (d) borde de una esfera mostrando hojuelas de grafeno abiertas en la superficie.

La [figura 30](#) muestra las micrografías TEM de las esferas con un diámetro promedio de 169 nm, se observa que no son huecas y que en su interior hay una partícula con diámetro promedio de 10 nm, esto indica que las capas de grafeno

se curvaron alrededor de la partícula formando varias capas dejándola en el centro de la esfera (figura 30b). La figura 30(c-d) muestra las capas de grafeno con una distancia interplanar de 3.962 Å, estas capas muestran bifurcaciones, las cuales generaron la curvatura de las hojas de grafeno para dar forma a la esfera.

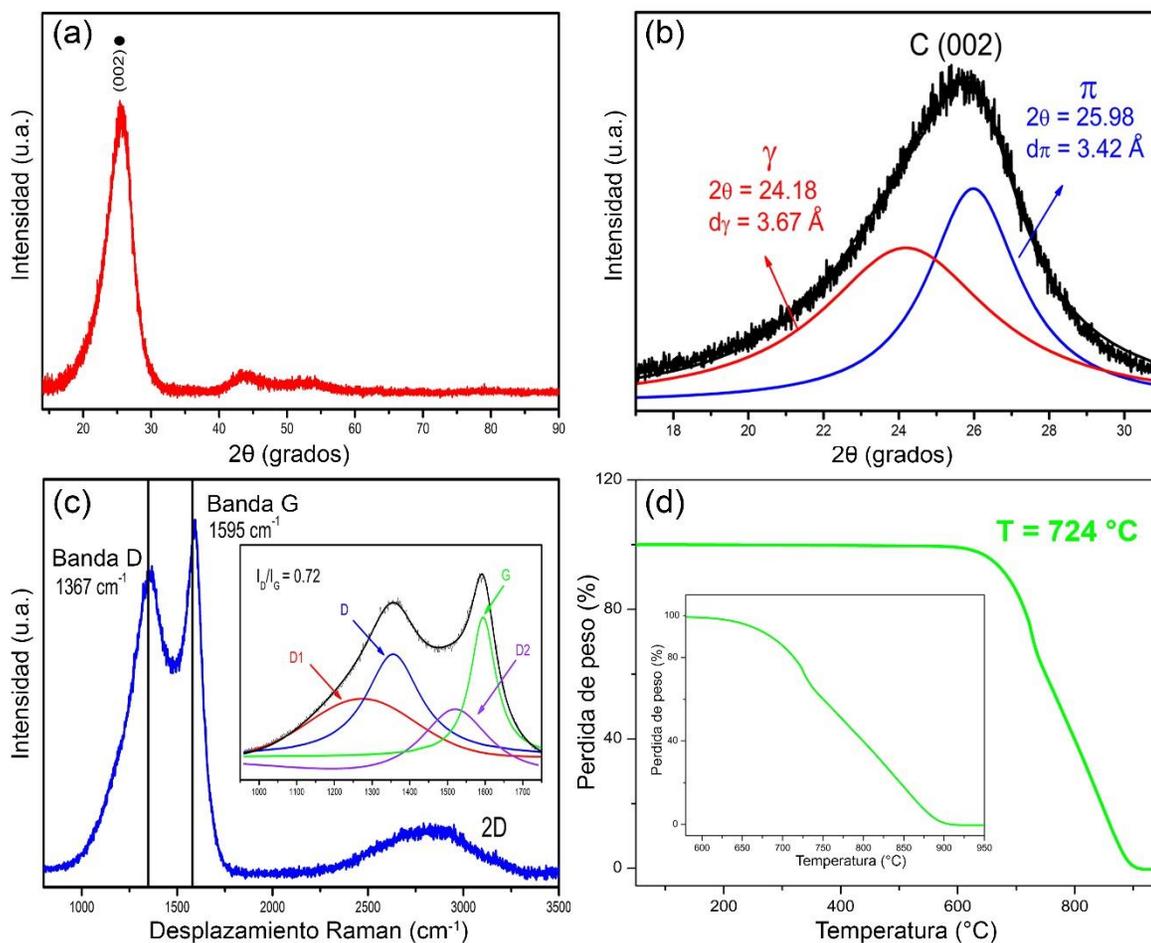


Figura 31 Resultados de las caracterizaciones realizadas a las esferas sintetizadas con óxido trietilfosfina y tetrahidrofurano (a) Patrón de difracción mostrando la reflexión (002) correspondientes al grafito, (b) deconvolución del pico (002) del grafito mostrando la presencia de picos correspondientes a material grafítico expandido (d_γ) y material grafítico bien ordenado (d_π), (c) espectro Raman mostrando las banda D y G características del grafito, el recuadro muestra la deconvolución del espectro revelando la banda D1, D, G y D2, con una relación $I_{D1}/I_G=0.72$, (d) TGA mostrando una temperatura media de degradación de 724°C , el recuadro muestra que los tubos comienzan a degradarse a partir de 600°C finalizando en 915°C , se observa un ligero cambio en la curva en 730°C indicando la degradación de un segundo compuesto en el material.

La cristalografía del material se determinó con la técnica de rayos X, el pico principal en el difractograma de la figura 31a corresponde al plano cristalográfico

(002) del grafito, la distancia interplanar general de la reflexión (002) se calculó usando la ley de Bragg, dando un resultado de 3.40 Å. La deconvolución del pico (002) se realizó con curvas pseudovoigt2, mostrando la presencia de picos correspondientes a material grafitico expandido ($d\gamma$) y material grafitico bien ordenado ($d\pi$)⁷⁹ con una distancia entre capas de 3.67 Å y 3.42 Å respectivamente.

En la [figura 31c](#) se muestra el espectro Raman de esferas de carbono en la región comprendida entre 900 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , se observan las bandas D y G ubicadas en 1367 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} respectivamente, puede notarse que la banda D tiene un ligero corrimiento a la derecha al igual que la banda G en comparación con los valores típicos para los picos D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) en grafito^{62,63} marcados con líneas perpendiculares. La relación de intensidades I_D/I_G arrojó un valor de 0.72 indicando la presencia de defectos asociados con la incorporación del fósforo dentro de la red de carbono.⁶⁴ La deconvolución de los picos D y G permitió la identificación de las señales D1 y D2 las cuales están asociadas a distintos tipos de vibraciones de las redes de carbono.

El Análisis con la técnica de TGA ([figura 31d](#)) mostró una temperatura de oxidación de 724 °C, el recuadro indica que muestra empieza a perder peso a partir de 600 °C finalizando en 915 °C, se observa un ligero cambio en la curva en 730 °C indicando una segunda descomposición de algún compuesto del material, estos resultados confirman que el dopaje con fósforo mejora la resistencia a oxidación térmica de las esferas de carbono, ya que la temperatura de oxidación es mayor que las previamente reportadas para este tipo de materiales.^{80,81}

Conclusiones

Se determinó que el uso de tetrahidrofurano en un experimento de CVD promueve la formación de estructuras esféricas de carbono. Con SEM se determinó que la morfología de las nanoestructuras es esférica con un diámetro promedio de 365 nm. A través de la técnica de TEM se determinó que las esferas no son huecas, y que en su interior se encuentra una partícula cubierta de capas de grafeno, generando la formación de la esfera. El análisis por XRD mostró usando la ley de Bragg, una distancia interplanar de 3.40 Å utilizando la reflexión (002) del grafito. La espectroscopia Raman reveló que el material contiene defectos en las capas de grafito, los cuales pueden atribuirse a la incorporación de átomos de fósforo dentro de la red de carbono. La estabilidad térmica medida con la técnica de TGA demostró que el dopaje con fósforo incrementa la temperatura de oxidación del material grafítico.

Conclusiones Generales

En este trabajo se mostró que es posible sintetizar y dopar diversas nanoestructuras de carbono, empleando precursores de fósforo tales como el óxido de trioctilfosfina y trifenilfosfina mediante la técnica de CVD.

Se determinó que el fósforo al introducirse en la red del grafito puede alterar la morfología generando modificaciones en las nanoestructuras como ocurrió en el caso de los nanotubos, en donde las paredes externas crecieron con bordes en forma de anillos. Así mismo, se determinó que es posible sintetizar esponjas formadas por nanotubos dopados con fósforo y nitrógeno, y que el tiempo de síntesis juega un papel importante en las propiedades del material, esto pudo observarse en las propiedades de absorción, ya que no todos los solventes pudieron ser absorbidos de la misma forma en ambas esponjas (PN-CNS-1 y PN-CNS-2) como ocurrió con el caso del etilenglicol, posiblemente porque algún grupo funcional de la esponja PN-CNS-1 genero la acción de repeler el etilenglicol impidiendo su absorción. El mecanismo de crecimiento propuesto podrá facilitar la comprensión de cómo es que se lleva a cabo la formación de esponjas de CNTs y cómo es que se lleva a cabo el dopaje de estos materiales.

Otro resultado de interés fue que al introducir un segundo precursor de carbono (tetrahidrofurano) en la síntesis puede dar lugar a la formación de esferas que también pueden ser dopadas con fósforo, para este material las propiedades que más se vieron beneficiadas fueron las térmicas, ya que, se observó un aumento en las temperaturas de descomposición al compararlas con esferas sin fósforo.

Perspectivas

A partir de los estudios presentados en esta tesis de maestría, se tiene como perspectiva el continuar con más pruebas para conseguir mejoras en las propiedades de absorción de solventes y almacenamiento de energía enfocándose en las esponjas de CNTs y las esferas de carbono. Para ello se pretende realizar más estudios electroquímicos tales como pruebas de carga y descarga y pruebas de capacidad de carga, para poder entender con más detalle todos los procesos electroquímicos presentes en estos materiales. Así mismo, se buscará realizar más caracterizaciones físico-químicas tales como la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) y estudios de propiedades magnéticas, mecánicas, y área superficial usando el método de BET, las cuales permitirán mejorar la comprensión de los efectos que ocasiona el fosforo como dopante en estructuras de carbono.

Finalmente, otro punto de interés será el uso de diferentes compuestos de fosforo dentro de la síntesis por CVD para así tener más claro como el uso de diferentes compuestos puede afectar el dopaje y las características de las estructuras de carbono como ocurrió con el caso del tetrahidrofurano y las esferas de carbono.

Bibliografía

1. Shenderova, O. A., Zhirnov, V. V. & Brenner, D. W. Carbon nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27**, 227–356 (2002).
2. Hu, Y., Shenderova, O. A., Hu, Z., Padgett, C. W. & Brenner, D. W. Carbon nanostructures for advanced composites. *Reports Prog. Phys.* **69**, 1847–1895 (2006).
3. *Nanostructured Carbon for Advanced Applications NATO Science Series.*
4. Terrones, M. *et al.* Graphene and graphite nanoribbons : Morphology , properties , synthesis , defects and applications. (2010)
doi:10.1016/j.nantod.2010.06.010.
5. Dekker, C. CNT as molecular quantum wires. *Phys. Today* 22–28 (1999).
6. Sumlo Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
7. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications. Introduction to Carbon Materials Research* (2001).
8. Robert R. Johnson, A. K. Carbon / Boron Nitride Nanostructure Builder Plugin, Version 1.5. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/nanotube/>.
9. Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S. & Patel, V. Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. *Procedia Mater. Sci.* **6**, 716–728 (2014).
10. Jourdain, V., Kanzow, H., Castignolles, M., Loiseau, A. & Bernier, P. Sequential catalytic growth of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **364**, 27–33 (2002).
11. Poole, C. P. & Frank Owens, J. J. INTRODUCTION TO NANOTECHNOLOGY Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.
12. Lu, Y. *et al.* Formation of bamboo-shape carbon nanotubes by controlled rapid decomposition of picric acid. *Carbon N. Y.* **42**, 3199–3207 (2004).
13. Gui, X. *et al.* Carbon nanotube sponges. *Adv. Mater.* **22**, 617–621 (2010).
14. Fajardo-díaz, J. L. *et al.* Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. **115**, 409–421 (2017).

15. Shannon, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* **452**, 301–310 (2008).
16. Dasgupta, A., Rajukumar, L. P., Rotella, C., Lei, Y. & Terrones, M. Covalent three-dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications. *Nano Today* vol. 12 116–135 (2017).
17. Lin, Z. *et al.* Carbon Nanotube Sponges, Aerogels, and Hierarchical Composites: Synthesis, Properties, and Energy Applications. *Advanced Energy Materials* vol. 6 (2016).
18. Hu, L. *et al.* Silicon-carbon nanotube coaxial sponge as Li-ion anodes with high areal capacity. *Adv. Energy Mater.* **1**, 523–527 (2011).
19. Zhong, J. *et al.* Carbon nanotube sponges as conductive networks for supercapacitor devices. *Nano Energy* **2**, 1025–1030 (2013).
20. Wang, J., Geng, G., Liu, X., Han, F. & Xu, J. Magnetically superhydrophobic kapok fiber for selective sorption and continuous separation of oil from water. *Chem. Eng. Res. Des.* **115**, 122–130 (2016).
21. Gui, X. *et al.* Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption. *Acta Mater.* **59**, 4798–4804 (2011).
22. Wang, J., Zheng, Y., Kang, Y. & Wang, A. Investigation of oil sorption capability of PBMA/SiO₂ coated kapok fiber. *Chem. Eng. J.* **223**, 632–637 (2013).
23. Xue, Z. *et al.* Superoleophilic and superhydrophobic biodegradable material with porous structures for oil absorption and oil-water separation. *RSC Adv.* **3**, 23432–23437 (2013).
24. Xia, B. Y., Gates, B., Yin, Y. & Lu, Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. 693–713 (2000) doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<693::AID-ADMA693>3.0.CO;2-J.
25. Deshmukh, A. A., Mhlanga, S. D. & Coville, N. J. Carbon spheres. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **70**, 1–28 (2010).
26. Kang, Z. C. & Wang, Z. L. On accretion of nanosize carbon spheres. *J. Phys. Chem.* **100**, 5163–5165 (1996).
27. Zhang, L. *et al.* Delivery of a chemotherapeutic drug using novel hollow

- carbon spheres for esophageal cancer treatment. *Int. J. Nanomedicine* **12**, 6759–6769 (2017).
28. Harada, T. *et al.* Catalytic activity and regeneration property of a Pd nanoparticle encapsulated in a hollow porous carbon sphere for aerobic alcohol oxidation. *Langmuir* **26**, 17720–17725 (2010).
 29. Yan, K. *et al.* Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nat. Energy* **1**, (2016).
 30. Ferrero, G. A. *et al.* Fe-N-Doped Carbon Capsules with Outstanding Electrochemical Performance and Stability for the Oxygen Reduction Reaction in Both Acid and Alkaline Conditions. *ACS Nano* **10**, 5922–5932 (2016).
 31. Sun, Q., He, B., Zhang, X. Q. & Lu, A. H. Engineering of Hollow Core-Shell Interlinked Carbon Spheres for Highly Stable Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **9**, 8504–8513 (2015).
 32. Hoffman, D. C. Chemistry of the Heaviest Elements. *Radiochim. Acta* **72**, 1–6 (1996).
 33. Cruz-silva, E. *et al.* Multiwalled Carbon Nanotubes. **2**, 441–448 (2008).
 34. Liu, W. *et al.* Polyphosphazene-derived heteroatoms-doped carbon materials for supercapacitor electrodes. *Carbon N. Y.* **129**, 420–427 (2018).
 35. Yu, Y. *et al.* Crystalline red phosphorus incorporated with porous carbon nanofibers as flexible electrode for high performance lithium-ion batteries. *Carbon N. Y.* **78**, 455–462 (2014).
 36. Li, J. C. *et al.* Carbon nanotube encapsulated in nitrogen and phosphorus co-doped carbon as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Carbon N. Y.* **139**, 156–163 (2018).
 37. Muñoz-sandoval, E., Fajardo-díaz, J. L., Sánchez-salas, R., Cortés-lópez, A. J. & López-urías, F. Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge- type Nanomaterials. 1–14 (2018) doi:10.1038/s41598-018-20079-9.
 38. He, Z. *et al.* Phosphorus Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes: An Excellent Electrocatalyst for the VO₂⁺/VO₂⁺ Redox Reaction. *ChemElectroChem* **5**, 2464–2474 (2018).

39. Deng, C. *et al.* Electrochemical detection of l-cysteine using a boron-doped carbon nanotube-modified electrode. *Electrochim. Acta* **54**, 3298–3302 (2009).
40. Cruz-Silva, E. *et al.* Phosphorus and phosphorus-nitrogen doped carbon nanotubes for ultrasensitive and selective molecular detection. *Nanoscale* **3**, 1008–1013 (2011).
41. Guo, M. Q. *et al.* Hydrothermal synthesis of porous phosphorus-doped carbon nanotubes and their use in the oxygen reduction reaction and lithium-sulfur batteries. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* **31**, 352–362 (2016).
42. Some, S. *et al.* Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors. *Adv. Mater.* **24**, 5481–5486 (2012).
43. Ramireddy, T. *et al.* Phosphorus-carbon nanocomposite anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 5572–5584 (2015).
44. Qian, J., Qiao, D., Ai, X., Cao, Y. & Yang, H. Reversible 3-Li storage reactions of amorphous phosphorus as high capacity and cycling-stable anodes for Li-ion batteries. *Chem. Commun.* **48**, 8931–8933 (2012).
45. Xu, Z. *et al.* Nanoconfined phosphorus film coating on interconnected carbon nanotubes as ultrastable anodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **356**, 18–26 (2017).
46. Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X. & Yang, H. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 4633–4636 (2013).
47. Yu, D., Xue, Y. & Dai, L. Vertically aligned carbon nanotube arrays co-doped with phosphorus and nitrogen as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2863–2870 (2012).
48. Cruz-Silva, E. *et al.* Heterodoped nanotubes: Theory, synthesis, and characterization of phosphorus - Nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano* **2**, 441–448 (2008).
49. Mohammadi, F. & Tavakol, H. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **26**, 218–225 (2018).

50. Mckee, D. W. Effect of adsorbed phosphorus oxychloride on the oxidation behavior of graphite. *Carbon N. Y.* **10**, (1972).
51. Zhou, W. & Wang, Z. L. *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications. Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* (2007). doi:10.1007/978-0-387-39620-0.
52. Inagaki, M. & Kang, F. *Front Matter. Materials Science and Engineering of Carbon* (2016). doi:10.1016/b978-0-12-805256-3.01001-1.
53. Chase, T. & Hirschfeld, T. FT-Raman Spectroscopy_ Development and Justification. *Appl. Spectrosc.* **40**, 133–137 (1986).
54. Nemanich, R. J. & Solin, S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *PHYSICAL REVIEW B* **20**, (1979).
55. Dresselhaus, M. S., Jorio, A. & Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 89–108 (2010).
56. Mansfield, E., Kar, A. & Hooker, S. A. Applications of TGA in quality control of SWCNTs. *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 1071–1077 (2010).
57. Freiman, S. Practice guide Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes.
58. Günzler, H. & Gremlich, H.-U. *IR-Spektroskopie An Introduction. IR-Spektroskopie* (2003). doi:10.1002/9783527662852.
59. Țucureanu, V., Matei, A. & Avram, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46**, 502–520 (2016).
60. Jia, Z. *et al.* Controllable and large-scale synthesis of carbon nanostructures: A review on bamboo-like Nanotubes. *Catalysts* **7**, (2017).
61. Biró, L. P. *et al.* Carbon nanotube Y junctions: Growth and properties. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 241–249 (2004).
62. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
63. Rebelo, S. L. H. *et al.* Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: Unraveling disorder in graphitic materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 12784–12796 (2016).

64. Crescenzi, M. De. Carbon nanotube sponges as tunable materials for electromagnetic applications. *Nanotechnology* **29**, (2018).
65. López-Díaz, D., López Holgado, M., García-Fierro, J. L. & Velázquez, M. M. Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **121**, 20489–20497 (2017).
66. Bom, D. *et al.* Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. *Nano Lett.* **2**, 615–619 (2002).
67. Figueiredo, J. L. & Pereira, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catal. Today* **150**, 2–7 (2010).
68. Daasch, L. W. & Smith, D. C. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. *Anal. Chem.* **23**, 853–868 (1951).
69. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts. Journal of Raman Spectroscopy* (2001). doi:10.1002/jrs.1238.
70. Qian, W. *et al.* Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **7**, 379–386 (2014).
71. Frackowiak, E. & Beguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N. Y.* **87**, 77–79 (2001).
72. Chen, B. *et al.* Oxygen/phosphorus co-doped porous carbon from cicada slough as high-performance electrode material for supercapacitors. *Sci. Rep.* **9**, 1–8 (2019).
73. MEDALIA, A. I. & KRAUS, G. *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. Science and Technology of Rubber* (ACADEMIC PRESS, 1994). doi:10.1016/b978-0-08-051667-7.50013-5.
74. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
75. Das, A. *et al.* Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210–215 (2008).
76. Robertson, J. & C., F. A. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon A. *Phys. Rev. B* **31**, 632–645 (2000).

77. Kang, W. J., Li, H. B., Yan, Y. & Qian, Y. T. Synthesis of Carbon/Carbon Core/Shell Nanofibers by Co-Pyrolysis of Tetrahydrofuran and Ferrocene. *Adv. Mater. Res.* **306–307**, 1211–1214 (2011).
78. Zhang, B., Bai, S., Cheng, H. M. & Cai, Q. K. Graphitization-induced microstructural changes in tetrahydrofuran-derived pyrolytic carbon spheres. *J. Mater. Res.* **21**, 2198–2203 (2006).
79. Cortés-López, A. J., Muñoz-Sandoval, E. & López-Urías, F. Oxygenated Surface of Carbon Nanotube Sponges : Electroactivity 2 and Magnetic Studies. (2019) doi:10.1021/acsomega.9b01773.
80. Poinern, G. E. J., Brundavanam, S., Shah, M., Laava, I. & Fawcett, D. Photothermal response of CVD synthesized carbon (nano)spheres/aqueous nanofluids for potential application in direct solar absorption collectors: A preliminary investigation. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **5**, 49–59 (2012).
81. Karna, P., Ghimire, M., Mishra, S. & Karna, S. Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres. *OALib* **04**, 1–7 (2017).