



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Nanoestructuras de carbono crecidas en sustrato
de carburo de boro”**

Tesis que presenta

Luz Adriana Valtierra Nieto

Para obtener el grado de

Maestro(a) en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., mes de año



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Nanoestructuras de carbono crecidas en sustrato de carburo de boro**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Luz Adriana Valtierra Nieto** y aprobada el **día 5 del mes de noviembre del 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Director de la tesis

Dr. Florentino López Urías

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Armando Encinas Oropesa

Miembro del Comité Tutorial

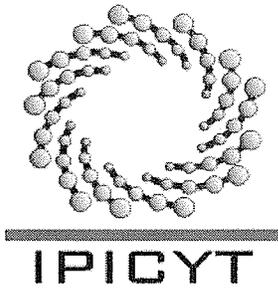


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de polímeros y compuestos nanoestructurados de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Emilio Muñoz Sandoval y apoyo del Dr. Florentino López Urías.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 595537) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN); a la Dra. Gladis Labrada, a la M. en C. Ana Iris Peña, a la M. en C. Beatriz Rivera, y al Dr. Héctor Silva, a la Dra. Mariela Bravo por el apoyo recibido en diversas caracterizaciones realizadas a las nanoestructuras de carbono.



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 065 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 5 días del mes de noviembre del año 2020, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	Presidente	IPICYT
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Secretario	IPICYT
Dr. Florentino López Urías	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Luz Adriana Valtierra Nieto

sobre la Tesis intitulada:

Nanoestructuras de carbono crecidas en sustrato de carburo de boro

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 5 días del mes de noviembre de 2020.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

*A mis padres Oscar y Luz Adriana su apoyo incondicional
A mi familia y amigos por estar siempre impulsándome a ser mejor*

Agradecimientos

Gracias a Dios por brindarme la oportunidad de seguir creciendo y mejorando día a día, aprendiendo de mis errores y siendo una mejor persona.

Quiero agradecer a al Dr. Emilio Muñoz Sandoval y al Dr. Florentino López Urías. Por darme la oportunidad de ser parte de su grupo pese a las condiciones y contratiempos que esto implicara. Así mismo por darme la confianza para manejar equipos dentro de su laboratorio para la experimentación.

Así mismo, a mis padres por estar siempre a mi lado. El apoyo incondicional, al darme la fortaleza que necesito para seguir adelante y todos sus consejos durante este proceso de crecimiento y madurez. Al igual que a mis hermanos y familia que hacen que un día difícil se vuelva más ameno.

Agradezco a mis profesores durante este recorrido. Por sus enseñanzas en un rubro completamente nuevo para mí, que me ayudaron al análisis de la presente tesis y aplicable a futuras investigaciones.

A mis compañeros de salón, laboratorio y colegas dentro de la institución, por compartir momentos de frustración, alegría y por permitirme ser parte de su proceso de crecimiento durante nuestra estancia dentro de IPICYT, siendo para mí un honor haber compartido esta experiencia.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xi
Resumen	xii
Abstract	xiii
Capítulo 1. Antecedentes.	1
1.1 El Carbono y sus propiedades	1
1.1.2 <i>Interpretación de espectroscopia Raman de compuestos de carbono</i>	3
1.2 Boro	4
1.3 Carburo de boro	4
1.3.1 <i>Composición y cristalinidad</i>	5
1.3.2 <i>Interpretación de espectroscopia Raman de compuestos de carbono y boro</i>	7
1.3.3 <i>Oxidación del BC con temperatura.</i>	8
Capítulo 2 Estado del arte.	10
Capítulo 3 Técnicas de caracterización y síntesis	13
3.1 Análisis termogravimétrico	13
3.2 Raman	13
3.3 Microscopia electrónica de barrido	14
3.4 Difracción de rayos X	15
3.5 Molienda Mecánica	16
3.6 Síntesis por CVD	16
4.1 Metodología	17
4.2 Caracterización	17

4.2.1	<i>Análisis SEM</i>	18
4.2.2	<i>Espectroscopía Raman</i>	19
4.2.3	<i>XRD</i>	20
4.2.4	<i>Análisis TGA</i>	21
4.3	<i>Conclusiones</i>	22
Capítulo 5 Síntesis por CVD		23
5.1	<i>Metodología</i>	23
5.2	<i>Pirólisis de los precursores de carbono</i>	24
5.3	<i>Caracterización</i>	26
5.3.1	<i>Análisis SEM</i>	27
5.3.2	<i>Análisis XRD</i>	30
5.3.3	<i>Dispersión RAMAN</i>	33
5.3.4	<i>TGA</i>	36
5.4	<i>Conclusiones</i>	38
Capítulo 6 Segmentación de la síntesis		39
5.3	<i>Metodología</i>	39
5.4	<i>Caracterización</i>	40
5.5	<i>Análisis SEM</i>	41
5.6	<i>Análisis XRD</i>	44
5.7	<i>Espectroscopia Raman</i>	48
5.8	<i>Análisis TGA</i>	51
5.9	<i>Conclusiones</i>	52
7	Referencias	52
8	Anexos	57

Lista de figuras.

FIG. 1 CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL CARBONO EN SU ESTADO NORMAL Y ESTADO EXCITADO	1
FIG. 2 ESQUEMA DE LAS ESTRUCTURAS DE CARBONO. A) DIAMANTE B) GRAFITO ADAPTADO DE KRUEGER, 2010 [4] C) GRAFENO OBTENIDO DE VESTA	2
FIG. 3 FORMAS ALOTRÓPICAS DE LOS ICOSAEDROS FORMADOS POR BORO A) FORMA TETRAGONAL, B) FORMA ROMBOÉDRICA.....	4
FIG. 4 ESTRUCTURA ROMBOÉDRICA GENERAL DEL BC. MUESTRA LAS CADENA CENTRAL DE 3 ÁTOMOS, LOS ÁTOMOS POLARES Y ECUATORIALES DENTRO DE LA ESTRUCTURA, GENERAL. REALIZADO EN VESTA....	5
FIG. 5 FORMAS ALOTRÓPICAS DE LA ESTRUCTURA BC FORMADO POR UN ICOSAEDRO B ₁₁ C CON DIFERENTES ESTRUCTURA DE CADENAS SIENDO “V” LA VACANCIA	6
FIG. 6 MUESTRA DE NANOVARRILLAS DE CARBURO DE BORO. LA FLECHA A MUESTRA LAS ESTRUCTURAS TUBULARES DE LOS CNTS DOPADOS CON BORO Y LA FLECHA B MUESTRA UNA ESFERA DE CATALIZADOR CON UN DIÁMETRO DE 90 NM. CRÉDITO A WEI ET AL., 2002 JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY [24].....	10
FIG. 7 ILUTRACIÓN DEL NANOTUBO DE CARBONO CATAIZADA POR BC PROPUESTA Y PUBLICADA EN EL ARTÍCULO DE HIRAHARA ET AL., 2000, ELSELVEIR [23]	10
FIG. 8 IMÁGENES TEM DE ALTA RESOLUCIÓN Y SUS MODELOS ESTRUCTURALES. IMÁGENES Y LOS MODELOS DE GRAFENO EN LAS SUPERFICIES (A) Y (A0) (101) Y (B) Y (B0) (003). CRÉDITO A NORIMATSU Y OTROS, 2012 JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER [27]	11
FIG. 9 ESQUEMA DE LA EVOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLES EN PRESENCIA DE B ₄ C. IMAGEN ADAPTADA DE LIAO ET AL. 2016 [28].....	11
FIG. 10 ESQUEMA PARA LA VISUALIZACIÓN CUALITATIVA DE LAS DISPERSIONES: RAYLEIGH Y RAMAN (STOKES Y ANTI-STOKES) CUANDO INTERACCIONA CON UNA ENERGÍA DE EXCITACIÓN DE HAZ LÁSER E ₀ OBTENIDO DE THEORY OF RAMAN SCATTERING - B&W TEK, N.D [33]	14
FIG. 11 IMAGEN SEM DE LOS DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA A) PRISTÍNO B) 30 MIN. C) 60 MIN. D) 120 MIN	18
FIG. 12 ESPECTROSCOPIA RAMAN DEL POLVO DE BC PRISTINO Y EL POLVO DE BC MOLIDO POR 1 HORA... 19	19
FIG. 13 PATRÓN XRD DEL POLVO BC PRISTINO Y DESPUÉS DE 1 HORA DE MOLIENDA.....	20
FIG. 14 TERMOGRAMA DE OXIDACIÓN DE 50 °C A 750 °C DEL POLVO PRISTINO Y DE LOS DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA DE BC	21
FIG. 15 SÍNTESIS POR CVD A) DIAGRAMA DEL HORNO DURANTE LA SÍNTESIS Y REPRESENTACIÓN DEL LA POSICIÓN DE LAS 4 PIEZAS EN EL HORNO BC B) DIAGRAMA DE LOS TIEMPOS, LA TEMPERATURA, EL FLUJO DE GAS Y LA IGNICIÓN DEL SPRAYER DURANTE LA SÍNTESIS	24
FIG. 16 PROCESO DE PIRÓLISIS A) MOLÉCULA DE TOLUENO. B) ALGUNOS RADICALES Y LA DESCOMPOSICIÓN DE BENZIL EN AZUL C) PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS	25
FIG. 17 A) MOLÉCULA DE N, N-DIMETIFORMAMIDA B) PRODUCTOS GENERADOS DE LA PIRÓLISIS	25
FIG. 18 IMÁGENES SEM DE LAS DISTINTAS POSICIONES DURANTE LA SÍNTESIS A) ESTRUCTURA ESFÉRICA OBTENIDA EN LA MUESTRA P1, B) ACERCAMIENTO A LA ESTRUCTURA ESFÉRICA DE A MUESTRA P1, C) MATERIAL TIPO TELA EN FORMA DE FIBRAS SOBRE PARTÍCULAS DE P1, D) ESTRUCTURA ESFÉRICA OBTENIDA EN LA MUESTRA P2, E) ACERCAMIENTO A LAS PARTÍCULAS FORAMDAS EN LA MUESTRA P2, F) MATERIAL TIPO TELA EN FORMA DE FIBRAS SOBRE P2, G) ESTRUCTURA ESFÉRICA OBTENIDA EN LA MUESTRA P3, H) ACERCAMIENTO AL MATERIAL TIPO TELA EN FORMA DE FIBRAS DENTRO DE LA ESFERA EN P3, I) ACERCAMIENTO A LAS ABERTURAS SOBRE ESTRUCTURA ESFÉRICA DE A MUESTRA P3, J) ESTRUCTURA ESFÉRICA OBTENIDA EN LA MUESTRA P4, H) ACERCAMIENTO AL MATERIAL TIPO TELA EN FORMA DE FIBRAS DENTRO DE LA ESFERA EN P4, I) ACERCAMIENTO AL RECUBRIMIENTO SOBRE ESTRUCTURA ESFÉRICA DE A MUESTRA P4	27
FIG. 19 PATRÓN DE XRD DEL POLVO DE 1 HORA DE MOLIENDA Y LAS DIFERENTES POSICIONES DE LA SÍNTESIS SOBRE BC P1, P2 Y P3	30

FIG. 20 ESTRUCTURAS DE BC DE ACUERDO A EL PORCENTAJE EN PESO DE SU COMPOSICIÓN ELEMENTAL. CORRESPONDIENDO EN NARANJA A MOLÉCULAS DE CARBONO, AZUL MOLÉCULAS DE BORO Y BLANCO CON AZUL A LAS PARTES DONDE EL BORO PUEDE PRESENTARSE	31
FIG. 21 POSIBLE ARREGLO DE UNA CAPA DE GRAFITO CON UNA COMPOSICIÓN DE BC ₅ . IMAGEN MODIFICADA DE J.G. NAENIN [48]	32
FIG. 22 ESPECTRO RAMAN DEL POLVO MOLIDO 1 HORA (1 H) Y DE LAS POSICIONES P1, P3 Y P4 DURANTE LA SÍNTESIS	33
FIG. 23 DECONVOLUCIÓN DE LAS BANDAS D Y G A) EN LA MUESTRA P1 Y B) EN LA MUESTRA P3	34
FIG. 24 DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES DE 2 ^{DO} ORDEN EN LA MUESTRA P1	35
FIG. 25 SEÑAL RAMAN OBTENIDA DE LA MUESTRA P2	35
FIG. 26 TERMOGRAMA DE OXIDACIÓN DE 50 °C A 750 °C DEL POLVO EN LA MOLIENDA DE 1 HORA (1H) Y DE LAS CUATRO DIFERENTES POSICIONES DENTRO DE LA SÍNTESIS.....	36
FIG. 27 TERMOGRAMAS CON SU DERIVADA DE A) P1 B) P2 C) P3 D) P4 E) POLVO DE B(OH) ₃ ADAPTADA DE S. GLANDA ET AL. [62]	37
FIG. 28 SÍNTESIS POR CVD A) REPRESENTACIÓN DE LA POSICIÓN DE LA PIEZA EN EL HORNO DURANTE LA SÍNTESIS, B) DIAGRAMA DE LAS MUESTRA TOMADAS CON SUS CONDICIONES DURANTE LA SÍNTESIS ESPECIFICANDO TIEMPOS, TEMPERATURA FLUJO DE GAS E INICIACIÓN DE SPRAYER DURANTE LA SÍNTESIS.....	40
FIG. 29 IMAGENES SEM DEL PROCESO DE SÍNTESIS PARA LA MUESTRA P1 A) PRISTINO, B) POLVO MOLIDO POR 1H, C) T5, D) T4, E) T3, F) T2, G) T1, H) P1	41
FIG. 30 IMÁGENES SEM DE LA MUESTRA T1 A) CONFORMACIÓN DE LA CUBIERTA SOBRE LAS PIEZAS DE BC. B) CUBIERTA SOBRE LAS PARTES AGLOMERADAS EN LA PIEZA BC DE T1	42
FIG. 31 PATRÓN DE XRD DEL POLVO DE 1 HORA DE MOLIENDA Y LAS MUESTRAS A DIFERENTES TIEMPOS DURANTE LA SÍNTESIS T1, T2, T4, T5 Y P1	44
FIG. 32 COMPORTAMIENTO EN PORCENTAJE DE COMPONENTES DENTRO DE LA MUESTRA SEGÚN EL TIEMPO DE SÍNTESIS. B _{BxCx} Y C _{BxCx} CORRESPONDEN A LA COMPOSICIÓN TOTAL DE BORO Y CARBONO DENTRO DE LAS ESTRUCTURAS DE BC. B _x C _x CORRESPONDE A LA CANTIDAD DE BC TOTAL SIN TOMAR EN CUENTA EL TIPO DE ESTRUCTURA	46
FIG. 33 DISTANCIAS INTERPLANARES DEL PICO 002 DEL GRAFITO EN LAS DIFERENTES MUESTRAS DURANTE LA SÍNTESIS DESDE LA MOLIENDA DE 1 HORA (1H) HASTA LA SÍNTESIS COMPLETA (P1) OBTENIDA DEL PATRÓN XRD	47
FIG. 34 ESPECTRO RAMAN DEL POLVO MOLIDO 1 HORA (1 H) Y DE LAS DIFERENTES MUESTRAS OBTENIDAS DURANTE LA SÍNTESIS	48
FIG. 35 RESULTADO DE LA DIFERENCIA DE INTENSIDADES ENTRE LAS BANDAS D Y G PRODUCIDAS EN LA MOLIENDA DE 1H Y DE LAS MUESTRA OBTENIDAS DURANTE LOS DIFERENTES TIEMPOS DURANTE SÍNTESIS.....	49
FIG. 36 INTENSIDAD DE LA BANDA D2 OBTENIDA DE LA DECONVOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS T5 A P1	50
FIG. 37 TERMOGRAMA DE OXIDACIÓN DE 50 °C A 750 °C DEL POLVO EN LA MOLIENDA DE 1 HORA (1H) Y DE LOS DIFERENTES TIEMPOS DE MUESTRAS DIRANTE LA SÍNTESIS DE P1	51
FIG. 38 PICOS DE DIFRACCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS BC SEGUN SU COMPOSICIÓN QUIMICA.....	57
FIG. 39 ESPECTRO RAMAN DEL B(OH) ₃ PURO	58

Lista de tablas

TABLA 1 RESULTADOS DEL PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DEL TAMAÑO DE GRANO EN LOS DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA.....	18
TABLA 2 RESULTADOS DEL EDS EN LA MUESTRA MOLIDA A 1 HORA DE CARBURO DE BORO.....	19
TABLA 3 PORCENTAJE DEL VOLUMEN DE LOS ELEMENTOS DE CONFORMACIÓN EN EL POLVO PRÍSTINO Y EL POLVO DESPUÉS DE 1H DE MOLIENDA DE BC.....	20
TABLA 4 INICIO DE LA TEMPERATURA DE OXIDACIÓN DEL BC Y PORCENTAJE DEL PESO FINAL A 750 °C DEL POLVO PRISTÍNO Y DE DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA DE BC.....	21
TABLA 7 COMPOSICIÓN EN PESO (WT) Y ATÓMICA (AT) OBTENIDA DEL EDS REALIZADO A P2 SOBRE LA PIEZA (FIG. 18E).....	28
TABLA 5 PORCENTAJE EN PESO OBTENIDO DEL EDS REALIZADO A LA ESFERA EN P1 Y A LAS FIBRAS SOBRE LAS PIEZAS EN P1.....	28
TABLA 6 COMPOSICIÓN EN PESO (WT) Y ATÓMICA (AT) OBTENIDA DEL EDS REALIZADO A P2 SOBRE LA AGLOMARACIONES DE FIBRAS (FIG. 18F).....	28
TABLA 8 PORCENTAJES EN PESOS OBTENIDAS DEL EDS DEL INTERIOR Y CAPA EXTERNA DE LA ESFERA EN P4.....	29
TABLA 9 PORCENTAJE EN VOLUMEN DE LA COMPOSICIÓN SEGÚN LA POSICIÓN DE LA MUESTRA OBTENIDOS DEL REFINAMIENTO DEL PATRÓN DE XRD.....	31
TABLA 10 INICIO DE LA TEMPERATURA DE OXIDACIÓN DEL BC, PORCENTAJE DEL PESO AL INICIAR LA OXIDACIÓN DEL BC Y PESO FINAL DE LA OXIDACIÓN A 750 °C DEL POLVO DE BC CON MOLIENDA DE 1 HORA (1H) Y DE LAS POSICIONES DENTRO DE LA SÍNTESIS.....	36
TABLA 11 ANÁLISIS EDS DE LA PARTE OSCURA Y CLARA EN LA PIEZA T1 (FIG 28A).....	43
TABLA 12 PORCENTAJE EN VOLUMEN DE LA COMPOSICIÓN SEGÚN SU MOMENTO DURANTE LA SÍNTESIS DESDE LA MOLIENDA DE 1 HORA HASTA LA SÍNTESIS TOTAL P1 OBTENIDO DEL REFINAMIENTO DEL PATRON XRD.....	44
TABLA 13 POSICIÓN DE LAS BANDAS D Y G SEGÚN EL TIEMPO DURANTE LA SÍNTESIS.....	49
TABLA 14 INICIO DE LA TEMPERATURA DE OXIDACIÓN DEL BC, PORCENTAJE DEL PESO AL INICIAR LA OXIDACIÓN DEL BC Y PESO FINAL DE LA OXIDACIÓN A 750 °C DEL POLVO DE BC CON MOLIENDA DE 1 HORA (1H) Y DE LAS MUESTRAS TOMADAS A DIFERENTES TIEMPOS DENTRO DE LA SÍNTESIS.....	51

Resumen

En este trabajo se estudian nanoestructuras de carbono fabricadas por el método de depósito químico de vapor utilizando como catalizador carburo de boro. Como precursor de carbono y nitrógeno se empleó una mezcla de tolueno y N,N-dimetilformamida. Se encontró que la morfología de las estructuras de carbono obtenidas depende de las condiciones específicas de síntesis. La preparación de los catalizadores se lleva a cabo mediante molienda mecánica; la síntesis de las nanoestructuras se realiza en cuatro zonas del reactor para comparar el efecto de la temperatura y presiones locales de síntesis. En este contexto, se estudiaron 4 muestras con contenidos diferentes de carbono, carburo de boro y de ácido bórico. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido. Las morfologías de las muestras obtenidas presentan geometrías esferoides conformada en su interior por material tipo tela en forma de fibras. A temperaturas locales más altas de síntesis, esas nanoestructuras presentan una delgada capa de carbono. Se muestra en este trabajo como mediante la técnica de depósito químico de vapor y bajo ciertas condiciones de síntesis se fabrican nanoestructuras con propiedades morfológicas y químicas poco comunes que pueden ser usadas en diferentes aplicaciones

PALABRAS CLAVE. Depósito químico de vapor, nanoestructuras de carbono, carburo de boro, ácido bórico

Abstract

In this work, carbon nanostructures manufactured by the chemical vapor deposition method using boron carbide as a catalyst are studied. A mixture of toluene and N,N-dimethylformamide was used as a carbon and nitrogen precursor. It was found that the morphology of the carbon structures obtained depends on the specific conditions of synthesis. The preparation of the catalysts is carried out by mechanical milling; the synthesis of the nanostructures is carried out in four areas of the reactor to compare the effect of temperature and local synthesis pressures. In this context, four samples with different contents of carbon, boron carbide, and boric acid were studied. All samples were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. The morphologies of the samples obtained show spheroid geometries formed inside by fabric-like material in the form of fibers. At higher local synthesis temperatures, these nanostructures present a thin layer of carbon. It is shown in this work how through the chemical vapor deposition technique and under certain synthesis conditions nanostructures are manufactured with uncommon morphological and chemical properties that can be used in different applications

KEYWORDS. Chemical vapor deposition, carbon nanostructures, boron carbide, boric acid.

Capítulo 1.

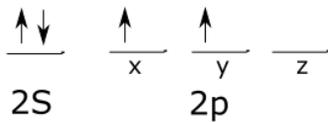
Antecedentes.

1.1 El Carbono y sus propiedades

El uso del carbono en diversas aplicaciones actualmente es de gran interés en la investigación de nuevos materiales. Considerando que algunas de sus propiedades como un alto módulo de Young y baja densidad que le da un auge en diversas aplicaciones. Se ha demostrado en varios artículos que sus propiedades dependen de su morfología, que a su vez dependen del sustrato y método de síntesis [1].

El carbono es un elemento con propiedades únicas, debido a que puede asumir varias formas y estructuras. Estas formas, dependen de cómo los átomos se unen y se acomodan en una estructura, por lo tanto la variación de estructuras, sus propiedades químicas y físicas cambian [1]. Basta con pensar que el carbono es el componente del diamante, que es el material más duro del planeta. En la naturaleza se presenta en un gran número de compuestos gracias a su habilidad de formar enlaces covalentes con otros elementos.

Estado Normal



Estado excitado

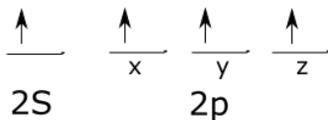


Fig. 1 Configuración electrónica del carbono en su estado normal y estado excitado.

Pero ¿qué les da esas peculiaridades a los átomos de carbono? El átomo de carbono tiene la característica de generar un cambio en su estructura electrónica si cambia su ordenamiento cristalino. La estructura electrónica del carbono es $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. A simple vista se podría pensar que el carbono solo tiene un par de electrones para su unión con otros elementos, sin embargo, al tratar de estar en un estado de mínima energía, genera una excitación de uno de sus electrones del orbital 2s al orbital 2p para lograr hibridarse en un estado excitado (Fig. 1). Esta configuración, genera

cambios en su estructura electrónica para las conformaciones espaciales sp , sp^2 y sp^3 . Por tanto, la clave reside en las distintas formas de distribución de los electrones en los orbitales de los átomos del carbono en el espacio, lo cual está íntimamente ligada al tipo de hibridación que se haya producido al unirse con otros elementos (hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc.).

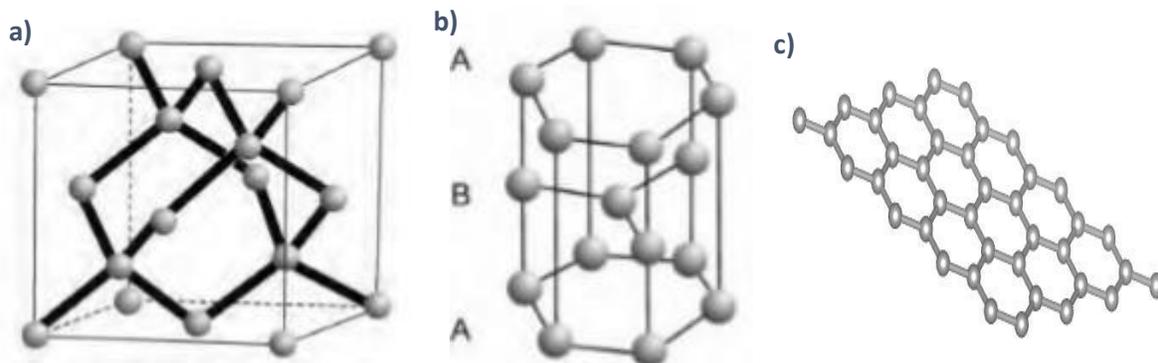


Fig. 2 Esquema de las estructuras de carbono. a) diamante b) grafito adaptado de Krueger, 2010 [4] C) Grafeno obtenido de vesta.

El carbono consta de distintas formas alotrópicas, como es el diamante, con un arreglo tridimensional tetraédrico unidos entre sí a través de sp^3 (Fig. 2a); siendo algunas de sus propiedades: un alto punto de fusión, excelente aislante térmico y eléctrico, el material más duro conocido y una completa transparencia [2].

Otra forma alotrópica muy común es el grafito, en su arreglo hexagonal de carbono tipo laminar, unidos por un enlace tipo sp^2 [1], conformado por varias capas en arreglos tipo ABAB (Fig. 2b). La unión entre las capas del grafito es por la fuerza de Van der Waals producida por una deslocalización en los orbitales $2p_z$ [3]. Las uniones entre las capas son más débiles que entre los átomos que conforman la capa, lo que le da propiedades anisotrópicas al material [4]. Por ejemplo, la dureza es mayor en el eje horizontal que en dirección perpendicular. Al igual, que es buen conductor de electricidad en el plano horizontal y aislante en la dirección perpendicular. Cuando el grafito se somete a altas presiones y temperaturas se puede convertir en la del diamante, como sucede en el interior de la tierra [2].

Si se disminuyera el espesor del grafito hasta que conste de una sola capa de espesor se obtiene grafeno. Manteniendo un arreglo planar de estructuras hexagonales conformadas por carbono de espesor de 1 átomo, esta estructura es parecida a una malla. El grafeno es la base de otras formas alotrópicas del carbono, por ejemplo al apilarse forma grafito o al unir los extremos conforma un nanotubo de carbono de varias capas (MWCNT) o de una capa (SWCNT) [1].

Las estructuras de carbono pueden tener defectos y/o dopamientos que le proveen de distintas propiedades. También existen los materiales gráfiticos nanocrystalinos, siendo

tamaños cristal inferiores a 100 nm, en donde una gran proporción de los átomos de carbono están situados dentro de defectos (vacíos, dislocaciones, límites de los granos y fallas de apilamiento) [3]. Al disminuir el tamaño de los cristales se generan diferentes propiedades, tales como un incremento de la rapidez en la transferencia electrónica heterogénea en su estado basal y un aumento de la resistencia a la corrosión más que los materiales grafiticos [5]. Según Ferrari y Robertson, los nanocristales de grafito son la segunda etapa de amorfización del grafito, antes del carbono amorfo y después del grafito [6].

1.1.2 Interpretación de espectroscopia Raman de compuestos de carbono

La espectroscopia Raman es muy utilizada en la caracterización de estructuras de carbono. Las estructuras y uniones entre los enlaces sp , sp^3 o sp^2 generan vibraciones de alta frecuencia con gran precisión. La estructura del carbono presenta un espectro en la región de 800 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . Dentro de esa zona se encuentran las bandas D y G. La banda G corresponde al estiramiento de los enlaces de los pares de átomos tipo sp^2 tanto de los anillos como de las cadenas. Se caracteriza por presentar un pico en el intervalo de 1560 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . La banda D se refiere a un movimiento de expansión y compresión de los anillos, lo que quiere decir que si no hay anillos no hay banda D. Esta banda se encuentra en la región entre 1300 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} y es conocida como banda de defectos. La banda 2D que se caracteriza por señales entre 2400 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} siendo estas señales del 2do. armónico de la banda D relacionadas con la estructura eléctrica del material [2] [6]–[8].

La espectroscopia Raman puede ser tan específica que distingue las diferencias entre las estructuras del carbono. El diamante genera un pico en 1335 cm^{-1} que resulta de la vibración de las dos caras-redes parciales centradas que se mueven una contra la otra. Mientras que la vibración del grafito se encuentra una banda en 1582 cm^{-1} , correspondiente a la energía de los enlaces de la hoja de grafito tipo sp^2 [9]. En el caso del nanocristal de grafito se muestra una energía de 1600 cm^{-1} generado por el aumento de enlaces tipo sp^2 en los anillos.

En las estructuras de carbono con mayor cantidad de anillos tipo sp^2 la intensidad llega a su máximo de 1600 cm^{-1} , como es el caso de los nanocristales de grafito en cualquier energía de excitación. En caso contrario, al tener mayor cantidad de cadenas tipo sp^2 , como lo es en carbono amorfo, la intensidad aumenta solo con energías de excitación de 244 nm, en caso de mayores energías se tiende a disminuir la intensidad [6].

1.2 Boro

El boro es un elemento químico que se encuentra en la corteza terrestre pero rara vez se encuentra en estado puro. Se combina principalmente con oxígeno para formar compuestos conocidos como boratos. Comúnmente forma compuestos como bórax y ácido bórico. Se considera ser un tipo de un metaloide, semiconductor [10].

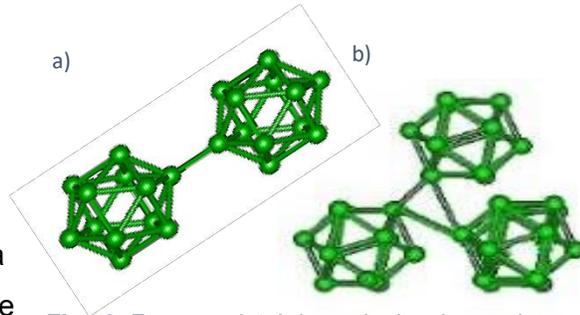


Fig. 3 Formas alotrópicas de los icosaedros formados por boro a) forma tetragonal, b) forma romboédrica.

La estructura electrónica del boro es $[\text{He}] 2s^2 2p^1$. El boro puede formar 3 uniones covalentes con los materiales no metálicos, lo que genera una estructura con vacancias y una atracción hacia los electrones comportándose como un ácido de Lewis [10]. Con un número de oxidación +3 y número de coordinación 6 o 7. El boro es un capaz de formar más enlaces que los que sus electrones de valencia le permiten, generando enlaces parecidos al enlace metálico al compartir electrones [11]. El boro se puede encontrar en forma amorfa en un color café o en forma metálica en color negro.

El boro presenta formaciones alotrópicas que tienen una estructura tipo icosaedro regular, la cual puede ser tetragonal siendo la unión de dos icosaedros por un enlace covalente de dos boros (Fig. 3a) y la unión de tres icosaedros, enlazados por dos electrones de los tres centros (Fig. 3b).

Entre las aplicaciones del boro se encuentra la farmacología, ya que se ha demostrado tener propiedades contra la artritis, en la industria de herramientas como recubrimiento para aumentar dureza, desgasificante y retardante de llamas. A altas temperaturas presenta un color verde intenso usado en las pirotecnias [12].

1.3 Carburo de boro

El carburo de boro (BC) es el tercer material más duro del planeta detrás del diamante y nitruro de boro cúbico. Con una escala de dureza de 9.497 en escala de Mohs. Se descubrió a finales del siglo XIX en la producción de boruros de metal [12]. Su producción se basa en

reaccionar B_2O_3 en un ambiente rico de carbono al hacer una reducción carbotérmica o por reacciones de fase gaseosa [13].

Entre sus propiedades se tiene como buen aislante eléctrico, alta conductividad térmica, alta resistencia y dureza (29.1GPa), alto modulo elástico (448GPa) [13] excelente resistencia a ácidos y alcalinos fuertes a elevadas temperaturas, buenas propiedades nucleares y absorción de neutrones (600 barns), alta resistencia al desgaste, alta resistencia a compresión, baja densidad ($2.52g \cdot cm^{-3}$), alta temperatura de fusión ($2450^\circ C$) en atmósfera controlada [14].

Dadas la combinación de sus propiedades, el BC se usa en aplicaciones donde se requiere su alta dureza como abrasivo en pulido y en herramientas con recubrimiento tipo diamante. Su capacidad de absorber neutrones, sin formar radionucleótidos de larga vida, lo hacen el material para absorber la radiación de neutrones por excelencia, usado en las plantas de energía nuclear. El uso en el ámbito militar como armadura balística debido a su dureza y baja densidad. El desarrollo de láminas delegadas de BC se ha implantado en recubrimiento de aparatos eléctricos [15].

Se establece en varios trabajos como el de Langrenaudie y Werheit et al. que tiene un band gap entre 3.0 y 0.48 eV, el cual es muy pequeño en comparación de otros semiconductores [16].

1.3.1 Composición y cristalinidad del CB

La composición química del carburo de boro fue estimada hasta 1930, siendo conocida



Fig. 4 Estructura romboédrica general del BC. muestra la cadena central de 3 átomos, los átomos polares y ecuatoriales dentro de la estructura, General. Realizado en Vesta.

comúnmente como B_4C [12]. Sin embargo, aún hoy en día, no se tiene con exactitud una fórmula química que determine la composición química del BC. Sus estructuras dependen de la cantidad de carbono que se tenga en la estructura [13].

Existen diferentes formas de sintetizar BC, sin embargo, en todas ellas el punto principal es la presencia de óxidos de boro en un ambiente rico en carbono con altas temperaturas. Al producir el BC es importante tomar en cuenta el equilibrio entre la cantidad de grafito formado y el BC. Los polvos obtenidos con menor cantidad de grafito libre poseen una mayor dureza y conductividad térmica según el artículo de Suri "Synthesis and consolidation of boron

carbide: a review.” [13]. Por tal motivo, la unión entre los átomos de B-B y B-C tienen un papel muy importante en la conformación cristalina del material y sus propiedades.

La estructura cristalina que se genera es la romboédrica con un grupo espacial $\bar{R}3m$. En la cual la cantidad de carbono varía entre 8.8 % y 22 % de carbono.

La estructura principal está conformada por icosaedros de 12 átomos (B_{12} o $B_{11}C$) en los vértices de la red romboédrica. A lo largo de la diagonal más larga del romboedro se encuentra una cadena de tres átomos (BCB, BBC, CVC o BVB), en la cual los extremos de dicha cadena están unidos covalentemente un átomo de boro de 3 icosaedros diferentes (Fig. 4).

La formación de icosaedros es debido a la tendencia del boro a formar enlaces covalentes y a su falta de electrones. El icosaedro está formado por dos sitios equivalentes. El primero son dos triángulos polares ubicados en las esquinas opuestas del icosaedro, los cuales forman uniones con los icosaedros vecinos como se muestra en la Fig 5. Los átomos restantes están en los sitios ecuatoriales [13].

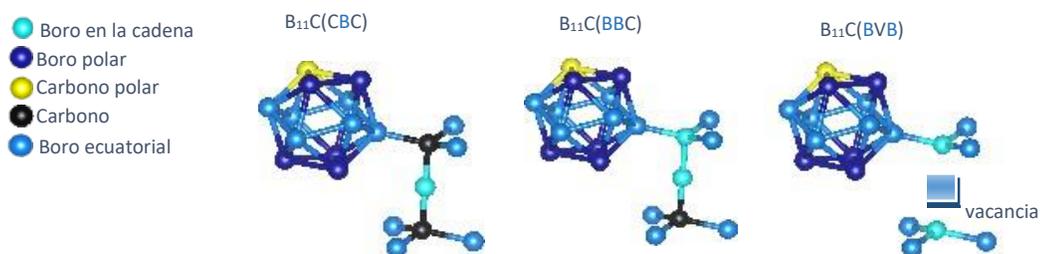


Fig. 5 Formas alotrópicas de la estructura BC formado por un icosaedro $B_{11}C$ con diferentes estructuras de cadenas siendo “V” la vacancia.

La estructura cristalina del carburo de boro, tiene varios poli-tipos ya que la composición del icosaedro depende de la cantidad de carbono. La estructura icosaedrica con mayor estabilidad en composiciones de 20% de carbono es $B_{11}C$ en donde el carbono lleva un orden en el icosaedro (Fig. 5). Mientras que en la estructura con 13.3% de carbono, la estructura icosaedrica predominante es B_{12} . [13]. Otras estructuras pocos estudiadas, pero posibles, es la formación de $B_{10}C_2$ en el cual los carbonos están en las esquinas de los sitios polares [13].

La unión de los tres átomos que conforman la cadena puede generar las siguientes combinaciones C-B-C, C-B-B, C-VC o B-V-B, siendo “V” una vacancia. Al aumentar la

concentración de carbono se forman enlaces C-B-C con icosaedros $B_{11}C$ (Fig. 5). Al sintetizar carburo de boro en un ambiente rico en carbono se obtiene formaciones con un 100% de icosaedros $B_{11}C$, mientras que en las cadenas se obtiene ~90% de C-B-C, <2% de C-B-B y ~10% de arreglos B-V-B [16]. Al disminuir la cantidad de carbono en el ambiente, se comienzan a formar estructuras con mayor cantidad de boro conformando el icosaedro B_{12} y cadenas con menor cantidad de carbono. Se debe de tomar en cuenta que las uniones de carbono-boro son más estables que las de boro-boro y los enlaces inter-icosaedros son más fuertes que las intra-icosaedros [13].

1.3.2 Interpretación de espectroscopia Raman de compuestos de carbono y boro

La espectroscopia de fonones es una herramienta sensible para detectar cambios estructurales en los sólidos cristalinos. En lo que respecta a la estructura el BC, existen grandes controversias debido a que el espectro Raman varía significativamente de acuerdo a la energía del láser usado [16].

Se ha demostrado que el CB tiene una absorción fundamental, la cual es extraordinariamente alta. Esto evita la excitación de los fonones cuando la energía del láser excede 2.09eV, el ancho de la banda prohibida del BC. Para excitaciones por encima de 2.09 eV la dispersión Raman se produce en la superficie de la muestra, lo que afecta al material analizado [16].

Teóricamente, el carburo de boro presenta 11 modos activos de Raman, 5 singletes A_{1g} y 6 dobletes E_g . Sin embargo, en los sólidos reales existe una gran variedad de modos presentes [17].

Con una energía de 514 nm, las señales características del carburo de boro se encuentran en el rango de 100 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} , con una serie de picos característicos representativos de la compleja estructura del carburo de boro. En la región de baja frecuencia se encuentra una pequeña banda a 120 cm^{-1} la cual se puede atribuir al modo de rotación del icosaedro [18], [19]. El doblete de las bandas $\sim 270\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 320\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a el movimiento de flexión entre la unión de la cadena triatómica y el icosaedro debido a un movimiento giratorio de la cadena y el movimiento de agitación del icosaedro [16], [20]. La banda generada en $\sim 481\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los movimientos rotatorios de los extremos de la cadena

triatómica.

La banda en 531 cm^{-1} se le atribuye a una vibración rígida con movimientos oscilatorios del icosaedro, la cual se puede definir un movimiento de desplazamiento rotacional [20].

Las bandas que se observan entre $\sim 728\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 830\text{ cm}^{-1}$ no se han determinado cuales son los modos fotónicos a los que están relacionados. Sin embargo, debido a la similitud que se presenta en el espectro del boro α -romboédrico, a estas bandas se les asigna los movimientos de compresión y estiramiento que se presenta en entre los átomos que forman el icosaedro en las uniones intra-icosahédricas e inter-icosahédricas [16], [17].

Las señales que se generan en la región de $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ se refiere a los modos de rotación y extensión de la cadena triatómica. Mientras que la banda que se genera en 1086 cm^{-1} corresponde a los movimientos de expansión y reducción del icosaedro [20].

1.3.3 Oxidación del BC con temperatura.

El BC es un material que tienen un alto punto de fusión (2450°C). Sin embargo, a altas temperaturas tiene una baja resistencia a la oxidación. La oxidación está limitada por la difusión del oxígeno entre los átomos del B y el C dando como productos B_2O_3 , HBO_3 y H_3BO_3 . En donde la oxidación del BC comienza alrededor de los 550°C en una atmósfera de oxígeno [21]. Otra característica es el aumento de la densidad del material según Wang et al., 2005 [22], aumentando su masa un 250% al oxidarse y al estar por encima del punto de fusión del B_2O_3 (450°C) comienza a fundirse y a formar una capa líquida, según vaya oxidándose el BC [22].

La ecuación química que se presenta al momento de oxidar el BC con mayor estabilidad térmica, a temperaturas relativamente bajas ($>800^\circ\text{C}$), dado el análisis de energía libre de Gibbs en una atmósfera con oxígeno, libre de humedad es la siguiente:



El tamaño de partícula del BC durante la oxidación tiene un papel muy importante. Entre menor sea el tamaño de partícula, la oxidación comenzará a menor temperatura. El aumento del área superficial de las partículas provoca mayor área de contacto con el oxígeno, acelerando el proceso.

El proceso de oxidación se da de la siguiente forma:

- a) La difusión del oxígeno a través de las capas del óxido superficial en la interfaz de BC/B₂O₃. Siendo este paso el predominante para la reacción de oxidación global de la muestra.
- b) . Reacción química entre BC y el oxígeno en la interfaz de BC/ B₂O₃ lo que produce una capa líquida uniforme de B₂O₃. Debido al aumento de temperatura o el paso de tiempo aumenta el grosor de la capa líquida de B₂O₃ acelerando la oxidación del material.
- c) Una vez alcanzada la temperatura de volatilización del B₂O₃ la tasa de oxidación disminuye.

Capítulo 2

Estado del arte.

Varios investigadores han reportado el uso de BC combinada con estructuras de carbono [23]–[29]. Desde la síntesis de nanotubos de carbono dopados con BC [30] o mezclas de BC con nanotubos de carbono multicapa [29], hasta el uso de carburo de boro para la producción de capas de grafeno [27].

En el artículo de Hirahara et al. [23], se demuestra la producción de nanotubos de carbono

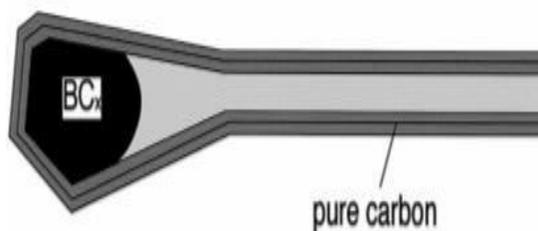


Fig. 7 Ilustración del nanotubo de carbono catalizado por BC propuesta y publicada en el artículo de Hirahara et al., 2000, Elsevier [23].

con multipared a partir de una ablación láser usando boro, BC y nitruro de boro como catalizador; obteniendo la síntesis de nanotubos de carbono. Las puntas de los nanotubos de carbono producidos, contenían un encapsulamiento de nanopartículas de BC de un tamaño de alrededor de 5 nanómetros (ver Fig.6). Además, se encontró que el boro es un catalizador para la creación de estructuras de

carbono. La energía de activación del boro para que se genere una catálisis es de 963 kJ/mol [23]. Al parecer el boro disminuye la energía requerida para que lleve a cabo la grafitización a comparación de otros materiales como es el caso del cobre [23].

En el 2002 el investigador Wei et al. [24] reportó la creación de nanovarillas de carburo de boro a partir de la mezcla y calentamiento de nanotubos de carbono generados por depósito de vapores con Níquel como catalizador y diatomita. Los nanotubos fueron sumergidos en ácido fluorhídrico para la eliminación del catalizador. Al calentar los nanotubos con polvos de boro y carbón, con una relación atómica de 4:1 a 1150°C, se obtuvo nanovarillas de

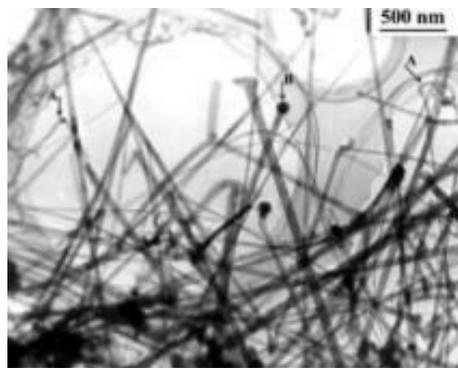


Fig. 6 Muestra de nanovarillas de carburo de boro. La flecha A muestra las estructuras tubulares de los CNTS dopados con boro y la flecha B muestra una esfera de catalizador con un diámetro de 90 nm. crédito a wei et al., 2002 journal of materials chemistry [24].

carbono dopadas con boro, las cuales se muestran muy rectas, quedando en la punta residuos de níquel con un diámetro de 90 nm (Fig. 7).

En el mismo año Renzhi & Bando [25] realizaron la síntesis de nanocables de BC por medio la evaporación de polvos de B/B₂O₃/C en una atmósfera de carbono sin la necesidad de un catalizador.

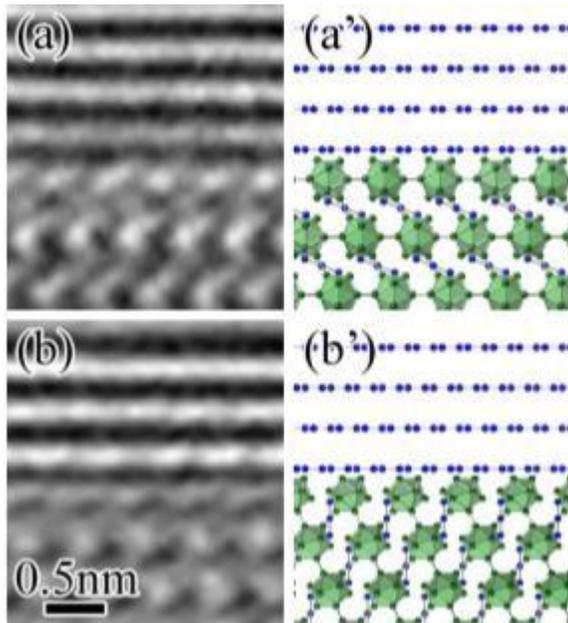


Fig. 8 Imágenes TEM de alta resolución y sus modelos estructurales. Imágenes y los modelos de grafeno en las superficies (a) y (a') (101) y (b) y (b') (003). Crédito a Norimatsu y otros, 2012 Journal of Physics: Condensed Matter [27].

En el 2012 Norimatsu et al. [27] crecieron capas de grafeno dopado con boro sobre partícula de 0.5 μm de B₄C, al calentar una temperatura de 1600-1900°C en un horno al vacío. El proceso que se describe, se basa en descomponer el BC a altas temperaturas con sustratos de carbono. Los resultados obtenidos son la creación de de capas de grafeno dopadas con átomos de boro sobre partículas de BC. Así mismo, se demuestra que el crecimiento del grafeno es anisotrópico, ya que el crecimiento solo se da en planos donde los icoosaedros de boro quedan en la superficie (ver Fig. 8).

En el 2016, Liao et al. [28] propone un método de catálisis del BC en presencia de oxígeno al tratar dopar los nanotubos con boro. El proceso consta de colocar el BC en un ambiente de oxígeno con nanotubos de carbono y calentar a 900 °C, permitiendo su oxidación y la formación de vapor B₂O₃. El vapor de B₂O₃ pasa a un ambiente de carbono,

En el 2016, Liao et al. [28] propone un método de catálisis del BC en presencia de

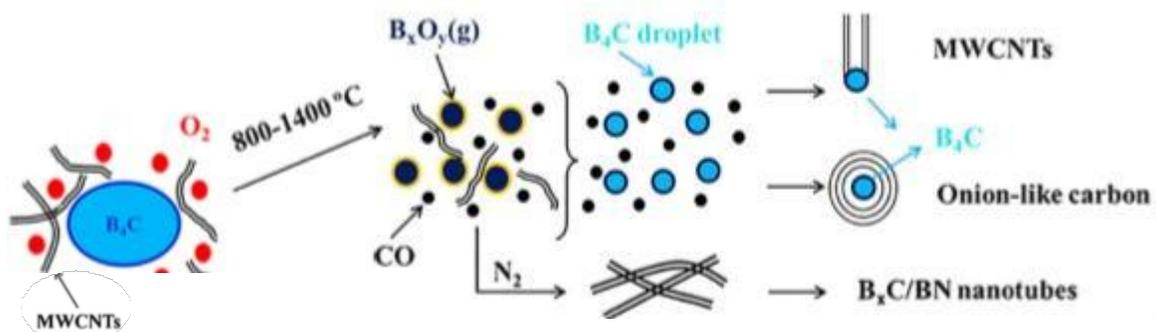


Fig. 9 Esquema de la evolución de la estructura de los nanotubos de carbono de paredes múltiples en presencia de B₄C. Imagen adaptada de Liao et al. 2016 [28].

CO y temperatura entre 800 °C y 1400 °C, permitiendo la reacción del vapor con el carbono del ambiente, formando pequeñas partículas de BC y CO₂. Enseguida, las pequeñas partículas de BC comienzan a interactuar con los átomos de carbono en el ambiente, produciendo estructuras de carbono. Las estructuras generadas son de tipo cebolla con núcleo de BC o nanotubos multicapa (ver Fig. 9). La formación de tipo cebollas se forma alrededor de nanopartículas de BC con tamaños entre 5 nm y 10 nm.

Un año más tarde, la investigación de Liao et al [31] realiza una mezcla de 100 gr de resina fenólica con 20 gr de carburo de boro, la cual se calentó a 800°. Lo que dio como resultado fue un encapsulamiento de BC en una multicapa de nanotubos de carbono. El resultado es parecido a lo obtenido en el artículo de Hirahara et al., [23].

Con esto se puede demostrar que el carburo de boro puede ser utilizado como catalizador para la formación de estructuras de carbono. Por tal motivo es que en la presente tesis se utilizar el BC como sustrato para generar nanoestructuras de carbono por medio de la técnica de Depósito Químico de Vapores (CVD, *Chemical Vapor Deposition* por sus siglas en inglés). Siendo el CVD una técnica novedosa para la creación de nanoestructuras de carbono usando un sustrato de BC.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización y síntesis

3.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico o “thermogravimetric analysis” (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica de medición de análisis térmico cuantitativo. El análisis se basa en el estudio de la variación del peso en una muestra cuando ésta es sometida a un protocolo de calentamiento térmico, estando expuesta a uno o diferentes medios como: aire, oxígeno, nitrógeno o el vacío. La medición puede ser en función de la variación de temperatura o ser isotérmica, es decir en función de tiempo conservando la temperatura constante. La cantidad de muestra es relativamente poca, tan solo unos cuantos miligramos y el protocolo del cambio la temperatura puede variar. Los resultados se dan en una gráfica denominada termograma o curva de descomposición. En el eje Y, normalmente, se escribe el % en peso y en el X la temperatura [32]. El TGA permite detectar procesos como: descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, entre otros. No permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, entre otros [32]. La forma para determinar con precisión los cambios en el termograma es por medio de un análisis diferencial, el cual consiste en graficar la primera derivada del termograma denominado análisis diferencial termogravimétrico [32].

3.2 Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de interacción de la luz con la materia, que permite obtener información sobre la composición del material. La información obtenida, es resultado de la dispersión de la luz proporcionando la información en base a los modos de vibración intermoleculares e intramoleculares, rotación u otros en las moléculas que conforman un material [33].

En la técnica Raman la forma de interacción entre la dispersión de los fotones en la materia

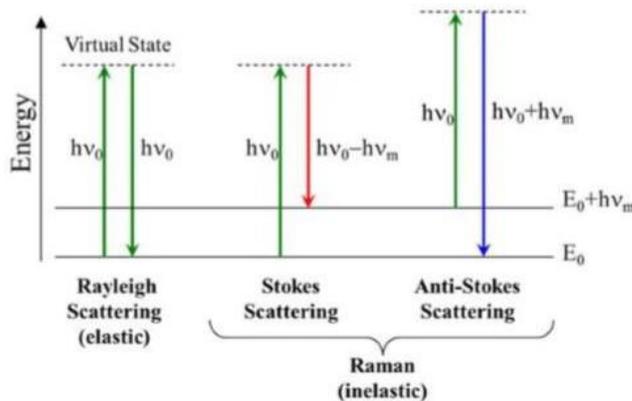


Fig. 10 Esquema para la visualización cualitativa de las dispersiones: Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes) cuando interacciona con una energía de excitación de haz láser E_0 obtenido de Theory of Raman Scattering - B&W Tek, n.d [33].

con la luz monocromática puede darse por dispersión elástica o dispersión de Rayleigh; producida cuando la energía del fotón incidente es la misma que la del fotón dispersado. Mientras que la dispersión inelástica, o el efecto Raman, se da cuando la energía de dispersión es diferente a la del fotón incidente [33] (ver Fig 10).

Cuando una molécula es excitada con un fotón y sucede el efecto Raman, la dispersión de la luz puede darse de dos formas; cuando la energía liberada sea mayor que la energía que incide se le conoce como anti-stokes. En caso contrario cuando la energía liberada terminar en un nivel más bajo de energía o que la energía que se libera es menor que la energía que incide se conoce como stokes [34].

3.3 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es la técnica de caracterización superficial no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales, al interactuar un haz de electrones con la materia para generar imágenes de una muestra de estudio [35].

El microscopio está compuesto por un emisor de electrones, una columna por donde viajan estos electrones, con una energía de 200 V y 30 keV en el vacío, que pasan por diferentes lentes electromagnéticas, un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra y dirigirlos a los detectores de electrones adecuados [31].

La técnica se basa en la interacción de la muestra con los electrones. Estas interacciones producen diferentes señales que determinan propiedades de la muestra las cuales son: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X. Dichas señales usan detectores específicos que traducen la información en imágenes [35].

La señal captada en los detectores de los electrones secundarios, los cuales son de baja energía y resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie). Debido a la colisión con el haz incidente, la obtención de información obtenida es de tipo topográfica de la muestra, dando a conocer textura y rugosidad de la muestra.

Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con el núcleo de los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad con la que se reflejan es proporcional al número atómico, proporcionando información de la composición superficial de la muestra [35].

La espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X (EDS) es el análisis para la identificación y cuantificación del porcentaje de los elementos que conforman la muestra. Este análisis se caracteriza por una dispersión inelástica de los electrones. Al chocar los electrones emitidos por el haz con los electrones de la muestra, a cierta energía, los electrones de la muestra se liberan dejando un átomo ionizado. Este átomo regresa a su estado original y libera energía. La energía liberada es característica de cada elemento, logrando identificar y cuantificar el porcentaje contenido de cada elemento en la muestra [36].

3.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización no destructiva para la identificación de las fases cristalinas que componen la muestra y en ciertos casos permite determinar el porcentaje de cada fase en la composición de la muestra [37].

El principio de esta técnica, reside en la dispersión de ondas constructivas de los rayos-X, dando lugar al fenómeno de la difracción de rayos-X. La disposición ordenada de átomos se expresa en la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Esta relación resulta en un gráfico llamado difractograma [38].

La XRD es una técnica muy efectiva, dado que cada elemento y moléculas tiene un difractograma único. A lo largo del tiempo se ha generado las cartas cristalográficas de los diferentes elementos y moléculas de los materiales cristalinos [38].

3.5 Molienda Mecánica

La molienda es el proceso por el cual se reduce el tamaño de una muestra. Existen diversos métodos para llevar a cabo la reducción. En el caso de la molienda mecánica se lleva a cabo en un molino. Existen diferentes tipos de molinos y su uso depende del tamaño y tipo de la muestra a utilizar. La molienda puede ser seca, cuando los materiales colocados en el molino son materiales secos, o húmeda, cuando los materiales colocados contienen sustancias líquidas elevando la humedad de la muestra [39].

El molino de bolas consiste en un vial cilíndrico en el cual se agregan bolas que cumplen la función de moler, los cuales pueden ser de acero, ágata o cerámico y dependen del tipo de muestra que se desee moler. El funcionamiento del molino de bolas es a partir del impacto y fricción de las bolas con la muestra al generar un movimiento vibracional sobre el vial. Los elementos para tomar en cuenta al momento de realizar la molienda es la velocidad, el tiempo, diámetro de bolas, tipo y cantidad de muestra. El molino de bolas puede ser utilizado para una reducción del tamaño, homogenización o aleación de muestras [39].

3.6 Síntesis por CVD

El método más común y barato para generar nanoestructuras de carbono es por depósito químico de vapores (CVD por sus siglas en inglés). Este método fue desarrollado desde 1960 para la producción de fibras de carbono [1]. La producción de estructuras de carbono por el método CVD, necesita una fuente de carbono (normalmente se usa una fuente gaseosa) que se descompone a una temperatura elevada y pasa sobre un material catalizador para la producción de estructuras de carbono. En general se usa metales de transición como catalizadores (Fe, Co o Ni) [40].

Las ventajas del método de CVD es que se usan temperaturas relativamente bajas para la producción de estructuras de carbono (550-1200°C), lo que lo hace un método barato. La pureza de las estructuras es buena, a menos que los materiales como la fuente de carbono o el catalizado tengan impurezas. Si se aplica para el crecimiento de nanotubos bajo condiciones específicas, se puede controlar morfologías dependiendo el sustrato utilizado [6].

El método CVD involucra el pirólisis de hidrocarburos o de la fuente de carbono, creando una atmósfera de moléculas de carbono e hidrógeno. Estas moléculas interactúan con el material catalizador para formar estructuras de carbono [5].

Capítulo 4

Molienda del Carburo de boro

4.1 Metodología

Se toman 5g del polvo de carburo de boro, proveído por K.D Unipress F1000, se molió en un vial de agata por 30,60 y 120 min por duplicado en cada tiempo. Se usó el molino de bolas Mixer/Mill 8000 armado en EUA.

El vial es lavado por 15-30 min en el molino de bolas con cuarzo (SiO_2), para absorber los residuos provenientes del vial. Los residuos pulverizados de cuarzo se vierten en un contenedor. Para asegurar la limpieza del vial, se sonica por 40 min en una solución de etanol.

4.2 Caracterización

La caracterización se realiza por TGA, en el equipo STA 4000 Perkin-Elmer, para analizar su comportamiento de oxidación a altas temperaturas. Se usa una rampa de calentamiento de 50 °C a 750 °C aumentando la temperatura 10 °C/min. La caracterización de tamaño y morfología se llevó a cabo por el equipo SEM Beam (FIB/SEM) montado sobre pintura de plata. El tamaño de los granos fue medido por medio del software ImageJ. Una caracterización EDS fue llevada a cabo para conocer los elementos que contiene la muestra. La composición química, se lleva a cabo por espectroscopia RAMAN Renishaw, con un láser verde de Ar de 514.5 nm (2.41eV) y XRD con un SmartLab RIGAKU con un rango de 5° a 80° en el rango de 2 Θ con una radiación Cu- α de 1.5406 Å.

4.2.1 Análisis SEM

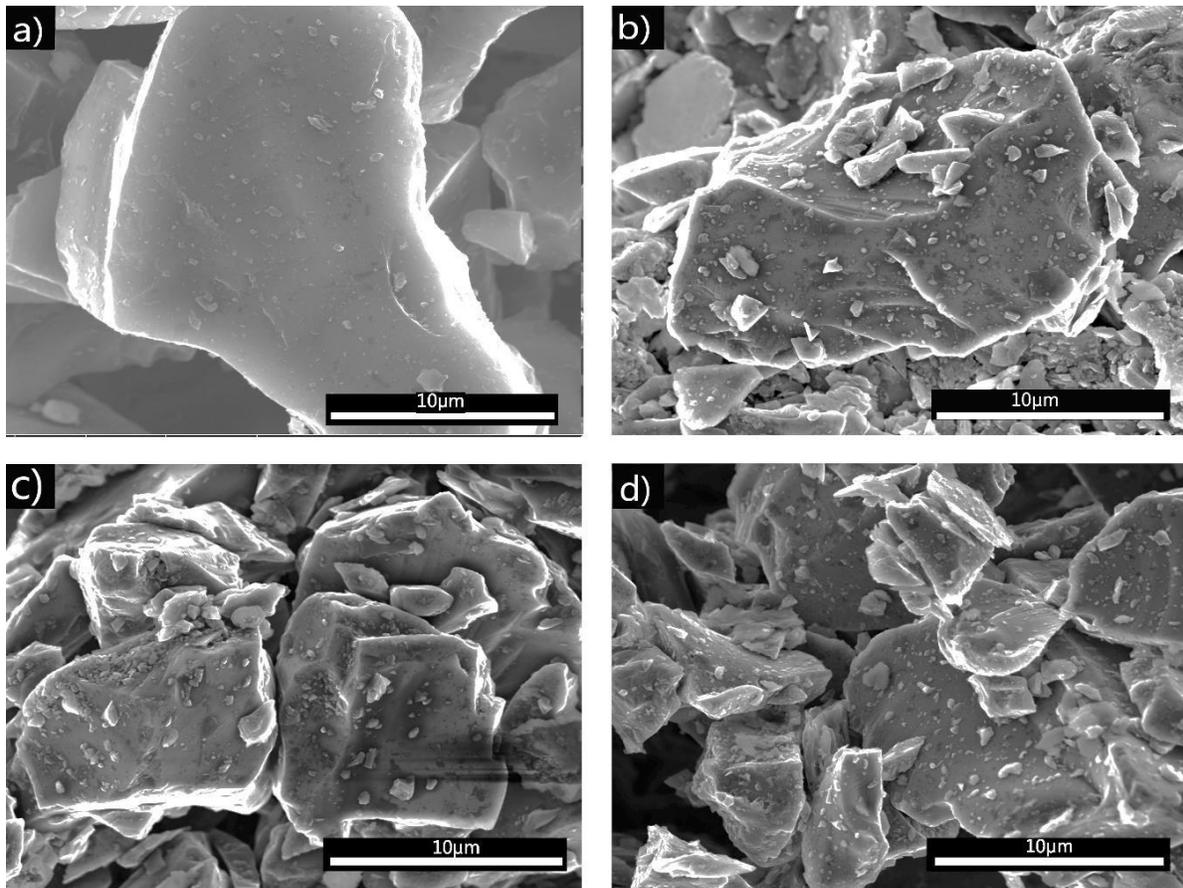


Fig. 11 Imagen SEM de los diferentes tiempos de molienda a) prístino B) 30 min. c) 60 min. d) 120 min.

Como se muestra la Fig.

11, el tamaño de los granos varía con el tiempo de molienda. A mayor tiempo de molienda menor es el tamaño medio de los granos. Es posible notar que en la molienda hay pequeños granos sobre los granos de mayor tamaño, mientras que al en el polvo prístino no son apreciables. Es posible notar la intensificación de pequeñas manchas oscuras sobre las piezas después de la molienda.

	Promedio μm	Error
Pristino	22.45	7.2
30 min	20.43	6.4
1 h	16.91	6.3
2 h	13.86	8.2

Tabla 1 Resultados del promedio y desviación estándar del tamaño de grano en los diferentes tiempos de molienda.

En las mediciones realizadas, la desviación estándar de los granos es muy amplia debido a que existe una variación muy grande entre los tamaños de grano. La molienda de 30 min. tiene una menor desviación estándar que el polvo prístino, lo que indica que se logró generar una mayor homogeneidad en el tamaño de grano. Sin

embargo, la molienda de 2 horas logra un tamaño de grano promedio mucho menor, pero con la mayor desviación (ver [Tabla 1](#)).

Elemento	Wt%	At%
B	90.18	91.08
C	9.81	8.92

Tabla 2 Resultados del EDS en la muestra molida a 1 hora de carburo de boro.

El tamaño de grano es importante, ya este tendrá repercusiones durante la síntesis y propiedades que el material posee. Como se ve en el siguiente apartado.

Para corroborar que se tiene los componentes del carburo de boro se realizó un análisis EDS en la muestra molida por 1 hora, el cual confirma los componentes de boro y carbono en el polvo base. ([Tabla 2](#)).

4.2.2 Espectroscopía Raman

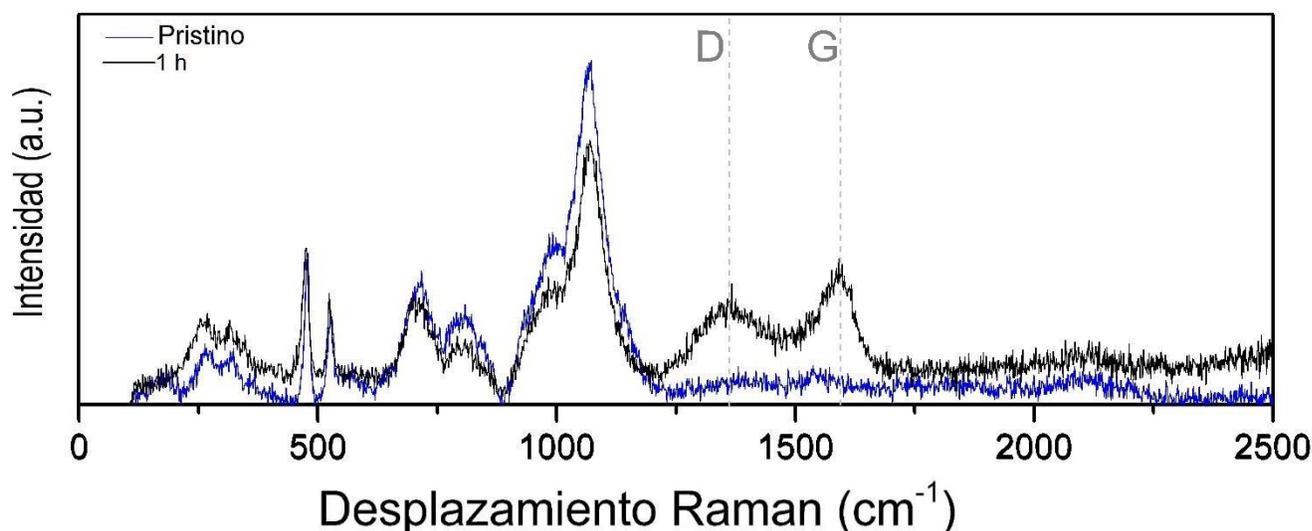


Fig. 12 Espectroscopía Raman del polvo de BC prístino y el polvo de BC molido por 1 hora

En la espectroscopía Raman, para el caso prístino y el molido por 1 hora, muestra patrones muy similares en el rango de 100 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} . Las bandas en este rango corresponden a las características del carburo de boro asegurando su existencia sobre la muestra.

Como se muestra en la [Fig.12](#) existen una diferencia muy notable en el intervalo correspondiente entre 1200 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} , del polvo prístino (curva azul) y del polvo obtenido después de la molienda de una hora (curva negra). Esta región corresponde a las bandas D y G de carbono con picos en 1360 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} respectivamente, con una diferencia de I_D/I_G de 0.52. La diferencia producida después de la molienda, indica que hubo

un desprendimiento de los átomos de carbono que se encontraban en las estructuras del carburo de boro; logrando formar estructuras gráficas con defectos.

4.2.3 XRD

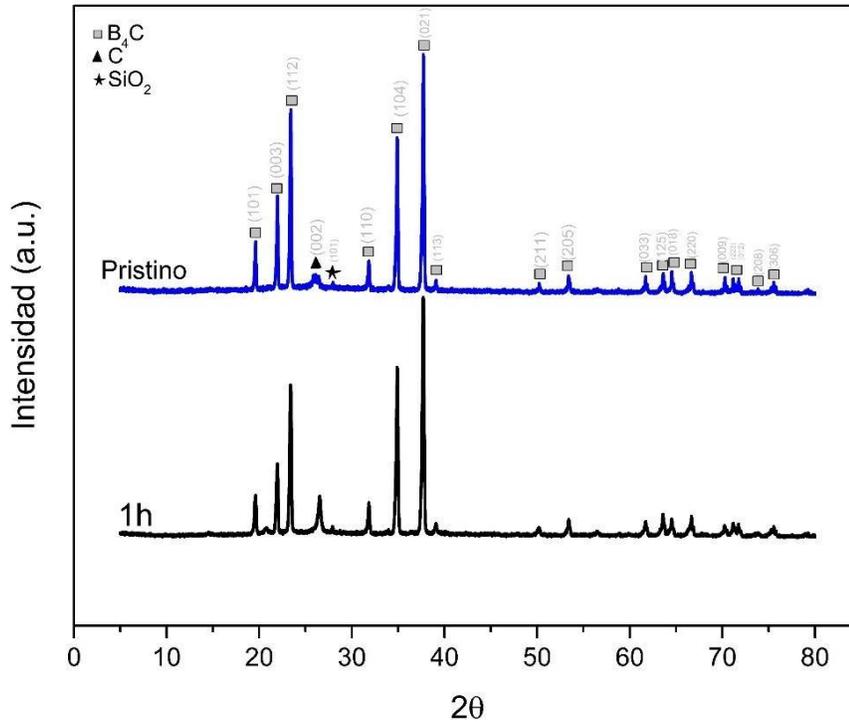


Fig. 13 Patrón XRD del polvo BC prístino y después de 1 hora de molienda.

El BC puede variar su estequiometría para mantener un equilibrio con su entorno. El desprendimiento y reordenamiento de los átomos dentro de la estructura del carburo de boro es posible. Gao & Ma, 2019 muestra que el desgaste del carburo de boro produce estructuras $B_{50}C_2$ y nano-cristales de grafito [41].

En el caso de la molienda producida durante la experimentación, se observa un cambio en el patrón de XRD. El pronunciamiento del pico en 26.6° en el patrón de 1 hora de molienda

	Pristino	1h
	Vol %	
B_4C	76.06	20.3
$B_{13.45}C_{1.7}$	21.63	74.74
SiO_2	0.28	0.37
Grafito	2.02	4.59

Tabla 3 Porcentaje del volumen de los elementos de conformación en el polvo prístino y el polvo después de 1h demolienda de BC.

es claramente visible. Reafirmando lo visto en el espectrómetro Raman y lo dicho en el artículo de Gao & Ma, [33]. El desprendimiento de carbono tiene un efecto en la estructura BC, produciendo un reordenamiento de los átomos internos y generando estructuras con mayor cantidad de boro.

Los patrones correspondientes al carburo de boro presentan ciertas diferencias de intensidad y

posicionamiento. El refinamiento Rietveld realizado demuestra que la molienda presenta un reordenamiento de estructura al perder carbono (Tabla 3). La estructura predominante es $B_{13.45}C_{1.7}$, y está compuesta por 87.69% de boro y 12.31% de carbono. Mientras que la estructura presente en el prístino, en su mayoría es de B_4C , con composición de 80% de boro y 20% de carbono. Esto demuestra que con el desgaste de carburo de boro en la molienda es posible la formación de estructuras de carbono como el grafito.

4.2.4 Análisis TGA

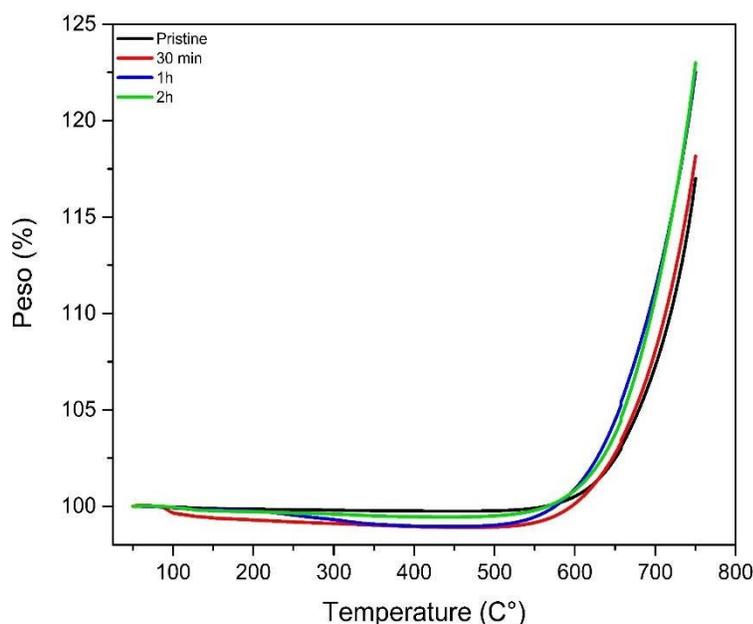


Fig. 14 Termograma de oxidación de 50 °C a 750 °C del polvo prístino y de los diferentes tiempos de molienda de BC.

	Temperatura de inicio de oxidación °C	Peso final de oxidación %
Pristine	526	117.00
30 min	507	118.16
1 h	498	122.52
2 h	493	122.99

Tabla 4 Inicio de la temperatura de oxidación del BC y porcentaje del peso final a 750 °C del polvo prístino y de diferentes tiempos de molienda de BC.

El comportamiento que se observa en el termograma en la Fig. 14 es el esperado, dado que el BC es altamente oxidable al aumentar su temperatura formando óxido de boro, provocando un aumento en el peso [22].

Al realizar la molienda en el termograma se observan diferencias. Una de las diferencias es el aumento de peso con mayor aceleración según el tiempo de molienda. Como se puede ver, el mayor peso ganado a 750 °C fue en la molienda de 2 horas, con un aumento del 22.9%, sin embargo, la diferencia es de solo 0.47% con el de 1 hora de molienda. Mientras que con el polvo prístino la diferencia con la molienda de 2 horas es de 5.99% (Tabla 4).

Se puede observar que entre mayor sea el tiempo de la molienda, la oxidación comienza a temperaturas más bajas. Esto se atribuye a la reducción de tamaño de grano con la molienda, lo que aumenta el área superficial del grano, permitiendo que el oxígeno interactúe con mayor facilidad con los átomos de carburo de boro y forme óxido de boro [21].

4.3 Conclusiones

La molienda logra disminuir el tamaño promedio de los granos de BC. El desprendimiento del carbono del BC con la molienda logra generar estructuras gráficas, observadas en la espectroscopia Raman y XRD. Un reordenamiento de la estructura del BC con mayor concentración de boro se observa al realizar el refinamiento Rietveld del polvo después de la molienda demostrado en el XRD. Por medio del TGA, se demuestra que el tamaño de partícula si tiene un efecto en la oxidación. A menor tamaño de partícula menor temperatura para inicio de oxidación. Sin embargo, el peso final de la muestra no varía mucho entre 1 hora de molienda y 2 horas. Esto puede atribuirse a que la desviación estándar del tamaño de partícula en la molienda de 1 hora es menor. Por tales motivos es que la síntesis para la creación de nanoestructuras de carbono solo se tomó el polvo de la molienda de 1 hora.

Capítulo 5

Síntesis por CVD

5.1 Metodología

Se tomó 500 mg del polvo molido por 1 hora de BC y se prensó en una prensa marca Carver con una presión de 20 Ton. por 30 min.

La pieza prensada se parte por la mitad y se colocan horizontalmente en un tubo de cuarzo en diferentes posiciones. La boquilla del extremo del tubo de cuarzo se encuentra a una distancia de 10 cm al horno tubular. La primera pieza se coloca 23.5 cm después de los 10 cm y las demás piezas se colocan con una separación 7 cm entre cada una (Fig. 15a).

Como precursor de carbono se usó tolueno y N,N-dimetilformamida en una relación de 22.2:1 y se administra por medio de un nebulizador. La atmósfera utilizada es un flujo de gas de Ar.

La síntesis se llevó a 850 °C. Las condiciones para alcanzar la temperatura son con un flujo de Ar de 1 L/min hasta que a temperatura sea 850 °C, se mantiene por 30 min con un flujo de gas de 2.5 L/min. Pasado este tiempo, se enciende el nebulizador que contiene los percusores de carbono con una frecuencia de 5.5 KHz y amplitud de 7 KHz por 32 minutos. Transcurrido ese tiempo, se cambia la frecuencia a 5 y amplitud de 6.1 y se mantiene por 8 minutos para mantener las condiciones. Al terminar el tiempo de síntesis se baja la temperatura, pero se mantiene la atmósfera con un flujo de 1 L/min hasta llegar a temperatura ambiente (Fig. 15b).

Terminado el proceso las piezas de carburo de boro se colectaron y se analizan.

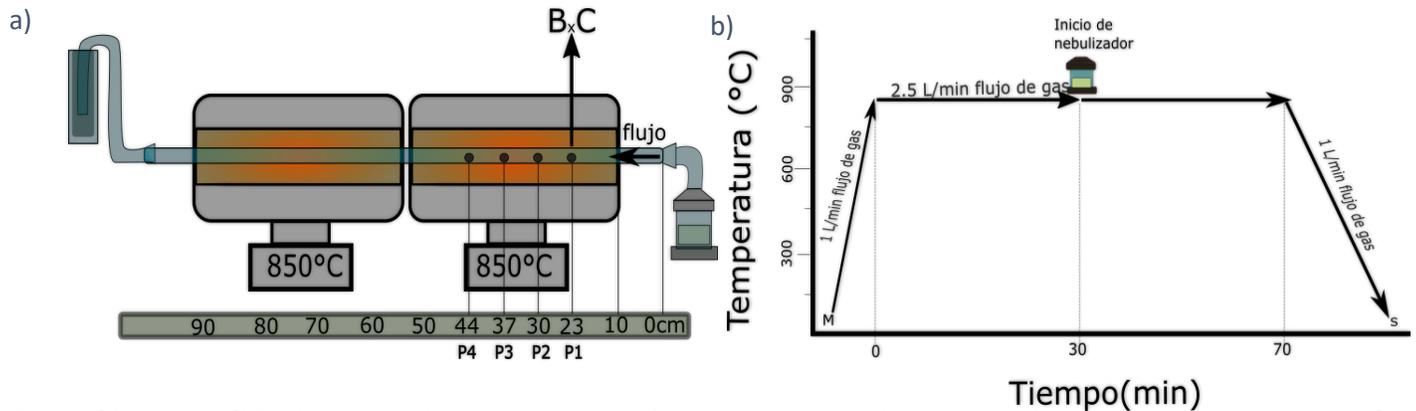


Fig. 15 Síntesis por CVD a) diagrama del horno durante la síntesis y representación de la posición de las 4 piezas en el horno BC B) diagrama de los tiempos, la temperatura, el flujo de gas y la ignición del nebulizador durante la síntesis.

5.2 Pirólisis de los precursores de carbono

Para poder entender mejor el proceso y los componentes involucrados se explicará brevemente la pirólisis generada durante la síntesis.

La atmósfera usada en la síntesis es con un flujo de argón para evitar la oxidación por e aire. El gas de argón llega al vaso de vidrio del nebulizador que contiene los precursores de carbono Tolueno y el N,N-dimetilformamida. Estos precursores son sometidos a una vibración de un piezoeléctrico que trabaja a cierta frecuencia y potencia, lo cual los descompone en pequeñas gotas microscópica que son arrastradas por el gas hacia el tubo de cuarzo, que se encuentra dentro de los hornos. Al ingresar a la zona caliente se lleva a cabo la pirólisis e inicia el proceso de crecimiento de las nanoestructuras por acción de los catalizadores

La pirólisis es el proceso de descomposición del carbono en una atmósfera exenta de oxígeno. El carbono sufre varios cambios, tanto físicos y químicos, al incrementar la temperatura. Las temperaturas entre 375 °C y 700 °C son las que generan una descomposición térmica del carbono, logrando la formación de metano, alcanos y aromáticos [42].

El tolueno es un compuesto volátil, ya que su evaporación comienza a los es de 25 °C. La descomposición del tolueno puede producir varios productos. A temperaturas entre 800 °C y 1000 °C, lleva una serie de reacciones generando que, a su vez, se mezclan para producir moléculas estables como: metano, benceno, hidrógeno y dibenzil (Fig. 16) [43]. Las

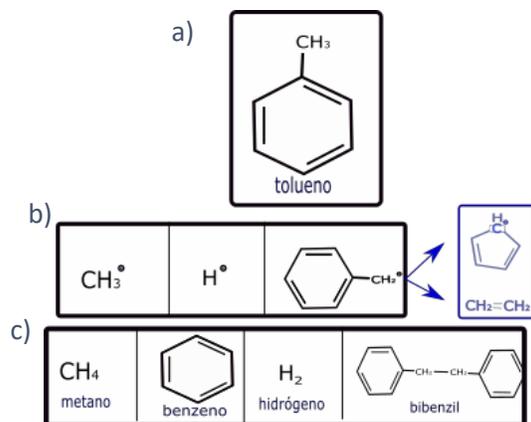
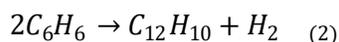
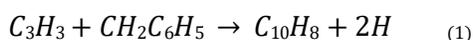


Fig. 16 proceso de pirólisis a) molécula de tolueno. b) algunos radicales y la descomposición de benzil en azul c) productos de la pirólisis.

moléculas se descomponen en una reacción homolítica, lo que quiere decir que separación de los electrones del enlace covalente es de un electrón para cada fragmento evitando la generación de iones, pero si de productos reactivos. Este proceso se realizar varias veces en una molécula como se muestra en la Fig. 16b las moléculas azules son subproductos del benzilo siendo eteno y un reactivo fenílico.

Otras reacciones que se pueden llevar a cabo en temperaturas mayores de 700 °C es la creación de anillos concatenados, como la naftalina [44], la cual puede ser producida por las siguientes reacciones:



En e l caso del N,N- dimetilformamida, en temperaturas entre 500 °C y 1100 °C, produce gas con moléculas de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono (Fig.17). En condiciones de 850 °C las moléculas con la mayor presencia en % molar son el hidrógeno, seguido por la molécula de nitrógeno [45].

La síntesis que se lleva a cabo en la experimentación cuenta con los compuestos y radicales generados por estos elementos. Cabe resaltar, que estos compuestos tienen un calor de vapor muy bajo, por lo que su evaporación se da en la temperatura de trabajo. Dado el montaje y arrastre de vapor, una pequeña

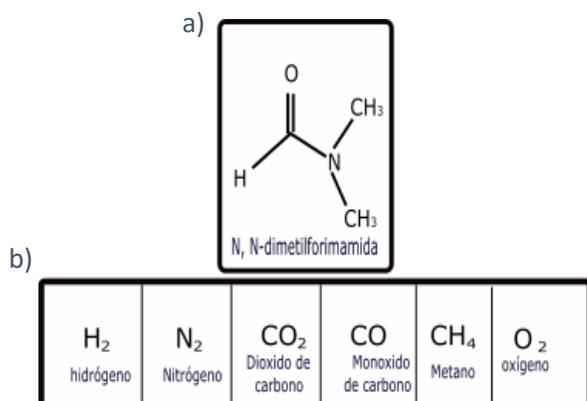


Fig. 17 A) MOLÉCULA DE N, N-DIMETILFORMAMIDA B) PRODUCTOS GENERADOS DE LA PIRÓLISIS.

cantidad de estos compuestos pueden estar presentes en la síntesis, aun sin haber encendido el nebulizador. La atmósfera durante la síntesis no solo está conformada de

Ar, sino también de radicales, metano e hidrógeno generado por el arrastre del gas.

.5.3 Caracterización

Las muestras caracterizadas se numeran como en la [Fig.15a](#). La composición química de las muestras se realizó por espectroscopia, usando un láser verde de Ar de 514.5 nm (2.41eV) y XRD con un SmartLab RIGAKU en el rango de 5° a 80° en 2 θ con una radiación Cu- α de 1.5406 Å. La caracterización realizada por TGA, en el equipo STA 4000 Perkin-Elmer, para analizar su comportamiento de oxidación a altas temperaturas. El análisis fue realizado con una rampa de calentamiento de 50 °C a 750 °C aumentando la temperatura 10 °C/min. La caracterización de tamaño y morfología se llevó a cabo por el quipo SEM Beam (FIB/SEM).

5.3.1 Análisis SEM

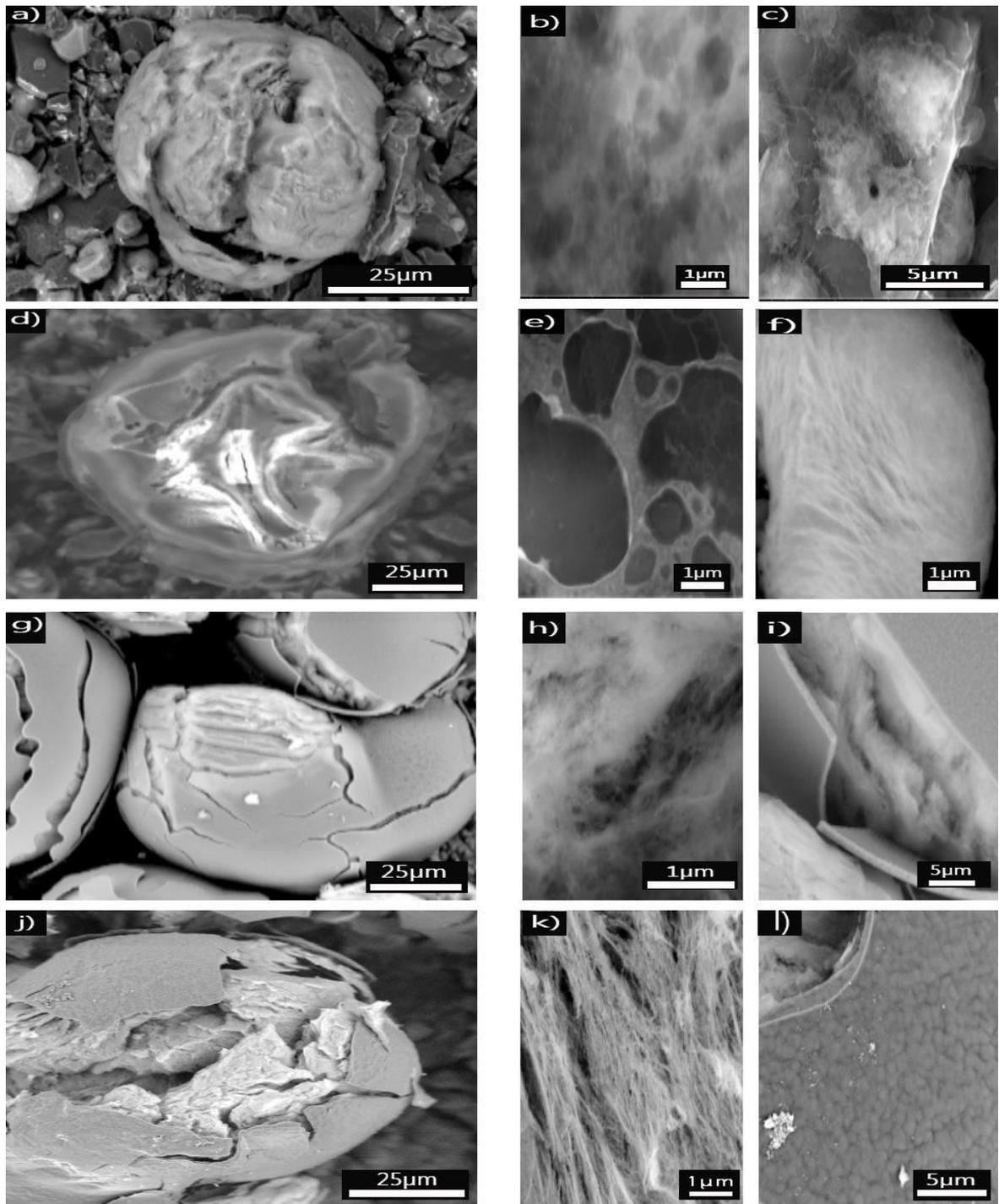


Fig. 18 Imágenes SEM de las distintas posiciones durante la síntesis a) estructura esférica obtenida en la muestra P1, b) acercamiento a la estructura esférica de a muestra P1, c) material tipo tela en forma de fibras sobre partículas de P1, d) estructura esférica obtenida en la muestra P2, e) acercamiento a las partículas formadas en la muestra P2, f) material tipo tela en forma de fibras sobre P2, g) estructura esférica obtenida en la muestra P3, h) acercamiento al material tipo tela en forma de fibras dentro de la esfera en P3, i) acercamiento a las aberturas sobre estructura esférica de a muestra P3, j) estructura esférica obtenida en la muestra P4, h) acercamiento al material tipo tela en forma de fibras dentro de la esfera en P4, i) acercamiento al recubrimiento sobre estructura esférica de a muestra P4

Como se puede ver la Fig. 18 la posición si afecta la morfología de la pieza. Durante la síntesis se observa la formación de esferas con diferentes morfologías y fibras que se encuentran dentro de las esferas y recubriendo el BC.

Elemento	Wt% Esfera P1	Wt% P1 en pieza
B	38.13	51.18
C	2.7	9.15
O	58.39	38.94
Si	0.37	0.06

Tabla 5 Porcentaje en peso obtenido del EDS realizado a la esfera en P1 y a las fibras sobre las piezas en P1.

La pieza P1 muestra formaciones esféricas a lo largo de toda la pieza con un diámetro entre de 30-50 μm . Cada esfera está recubierta por una especie de tela (ver Fig. 18b), en las cuales se puede notar que tienen conformaciones circulares como si fuera un tejido de fibras. Este tipo de conformaciones también se encuentra en forma extendida sobre unas capas de un material sólido formado (ver Fig. 18c). El EDS

de la tela en la esfera y la pieza de carburo de boro muestra que su composición es mayormente de oxígeno y boro. Dentro de la composición de la muestra también se observan cantidades pequeñas de silicio lo que puede deberse a alguna contaminación o reacción con el tubo de cuarzo (Tabla 5).

La pieza P2, consiste también en conformaciones esféricas, pero de manera más espaciada dentro de la muestra, con un tamaño entre 90 y 101 μm . La mayor diferencia que se observa es la formación del material tipo tela con mayor definición y localizadas dentro de la muestra (ver Fig. 18f). Estas conformaciones de aglomeraciones fibrosas muestran un aumento en la cantidad de carbono y oxígeno dentro de su composición (Tabla 6). Por otra parte, las partes tipos cáscaras también están cubiertas con estas telas, pero en menor medida y de manera más espaciada (ver Fig. 18e). Al comprobar su composición, se encontró que existe un aumento de carbono en la muestra (Tabla 7).

Elemento	Wt %	At %
B	45	50.81
C	29.38	29.86
O	24.99	19.06
Si	0.63	0.27

Tabla 6 Composición en peso (WT) y atómica (AT) obtenida del EDS realizado a P2 sobre la pieza (Fig. 18e)

Elemento	Wt %	At %
B	49.54	52.34
C	49.12	46.71
O	1.34	0.96

Tabla 7 Composición en peso (WT) y atómica (AT) obtenida del EDS realizado a P2 sobre la aglomeraciones de fibras (Fig. 18f)

En P3 y P4 las conformaciones esféricas presentan un tamaño entre 95-100 μm , las cuales están en toda la muestra. Note como el material tipo-tela es más abundante y está cubierto por una capa de carbono (ver [Tabla 8](#)). Se puede ver que este recubrimiento no es liso, ya que aparecen morfologías dentro y fuera de la capa. Cabe destacar que la pieza P4 muestra mayor definición

Elemento	Wt% Dentro la esfera	Wt% cubierta de esferas
B	48.53	-
C	4.31	99.47
O	41.5	0.53
Si	5.67	-

Tabla 8 Porcentajes en pesos obtenidas del EDS del interior y capa externa de la esfera en P4.

de las fibras tipo tela dentro de la esfera ([Fig. 18k](#)) y mayor grosor en las estructuras del recubrimiento ([Fig. 18l](#)). Mientras que, la pieza P3 muestra conformaciones esféricas más definidas delimitando las fibras tipo tela dentro de estas.

Es visible que las morfologías generales en las 4 piezas constan de esferas y según la posición de la pieza se genera o no una capa bien definida de carbono, como es el caso de P3 y P4. Otra morfología es el material tipo tela que consiste en un arreglo poco uniforme de fibras muy delgadas, siendo las primeras dos posiciones donde se encuentra más dispersa, mientras que en las siguientes dos posiciones se encuentra específicamente dentro de las esferas recubiertas de un material carbonoso. La composición elemental de estas fibras dado por el EDS, es mayormente de oxígeno.

5.3.2 Análisis XRD

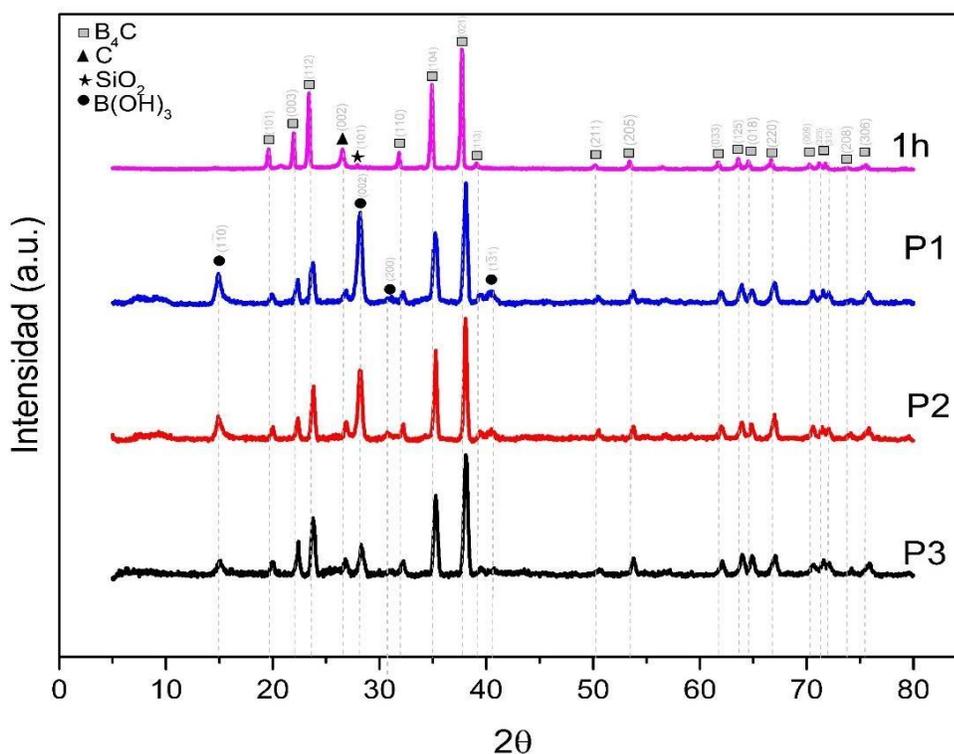


Fig. 19 Patrón de XRD del polvo de 1 hora de molienda y las diferentes posiciones de la síntesis sobre BC P1, P2 y P3.

La síntesis se lleva a cabo en un ambiente con alto contenido de carbono e hidrogeno con temperaturas de 850 °C. Este ambiente, junto con las condiciones de temperatura y presión transforma el BC y provoca la formación de las esferas de diferente tipo de acuerdo a su posición dentro del reactor o tubo de cuarzo. Los patrones de difracción pertenecientes a la estructura de carburo de boro muestran un desplazamiento a la derecha en las muestras después de la síntesis. El desplazamiento se le atribuye a un cambio en la estructura de BC. El tipo de estructura y la cantidad de productos son dependientes de la posición en la que se encuentre la muestra dentro del tubo de cuarzo durante la síntesis.

Como se muestra en [Tabla 9](#), la composición predominante de la molienda $B_{13.45}C_{1.7}$, la cual desaparece por completo después de la síntesis. Por otro lado, la composición de B_4C va en aumento de P1 a P3, hasta llegar a un 77.27%. Cabe destacar que la estructura B_4C es la más estable en condiciones de alto contenido de carbono [13]. Dentro de las estructuras del BC, aparece una estructura $B_{11.15}C_{2.85}$ donde la cantidad de carbono es de 22.12%. La posición P1 resulta tener el mayor porcentaje de la estructura $B_{11.15}C_{2.85}$ ([Fig. 20](#)).

	1 h	P1	P2	P3
	Vol %			
B_4C	20.3	59.22	67.41	77.28
SiO_2	0.37	0.6	0.36	0.21
Grafito	4.59	4.82	7.22	12.12
$B(OH)_3$	-	26.07	21.39	6.53
$B_{13.45}C_{1.7}$	74.74	-	-	-
$B_{11.15}C_{2.85}$	-	9.28	3.6	3.86

Tabla 9 Porcentaje en volumen de la composición según la posición de la muestra obtenidos del refinamiento del patrón de XRD.

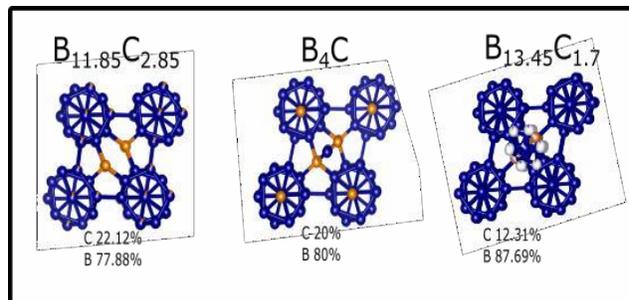


Fig. 20 Estructuras de BC de acuerdo a el porcentaje en peso de su composición elemental. Correspondiendo en naranja a moléculas de carbono, azul moléculas de boro y blanco con azul a las partes donde el boro puede presentarse.

Otro compuesto generado durante la síntesis es el ácido bórico ($B(OH)_3$). Es posible que este compuesto se genere debido al oxígeno e hidrógeno de la N,N-dimetilformamida al interactuar con el boro a temperatura de 850 °C. Según las posiciones de la pieza este compuesto presenta un decremento, ya que en P3 su porcentaje disminuye drásticamente. Un factor importante que hay que considerar es la temperatura. La pieza con mayor temperatura de síntesis es la P3 en donde la cantidad de $B(OH)_3$ es menor. El EDS muestra que el $B(OH)_3$ puede ser el elemento principal que conforme las estructuras tipo fibras, debido a su alto contenido de oxígeno. La cantidad de $B(OH)_3$ en P3 parece estar sujeta a las formaciones de las esferas, mientras que en P1 y P2 se encuentra dispersa por toda la muestra.

En el proceso de molienda provocó que la cantidad de carbono aumentara. El pico generado a 26.52° en 2 θ corresponde exactamente el plano 002 del grafito, siendo el espacio interplanar de 3.361Å. Después de la síntesis, el pico muestra un ligero corrimiento a la derecha hasta 26.82° en 2 θ correspondiente a un espacio interplanar de 3.33 Å. El corrimiento de los picos está relacionado con la cristalinidad del grafito [46]. El grafito

comercial tiene un espacio interplanar de 3.355Å, el cual es tomado como estándar para el grado de cristalinidad. Cuando el espacio interplanar disminuye, la cristalinidad aumenta [46]. Lo que se traduce en que después de la síntesis se logra una conformación de grafito con una mayor cristalinidad. Además de la posibilidad de dopamiento de manera sustitucional con boro en la estructura del grafito como se muestra en la Fig. 21. El corrimiento a la derecha se da al sustituir los boros en una forma ordenada disminuyendo la distancia $d_{(002)}$, este fenómeno se ha visto en varios artículos [46], [49]. Por otro lado, la cantidad de carbono va en aumento según la posición de la muestra, al ser P3 la muestra con mayor porcentaje de carbono. Sin embargo, no tenemos evidencia experimental que eso suceda en nuestro caso, por lo que se necesita una investigación más profunda que está fuera del alcance de este trabajo.

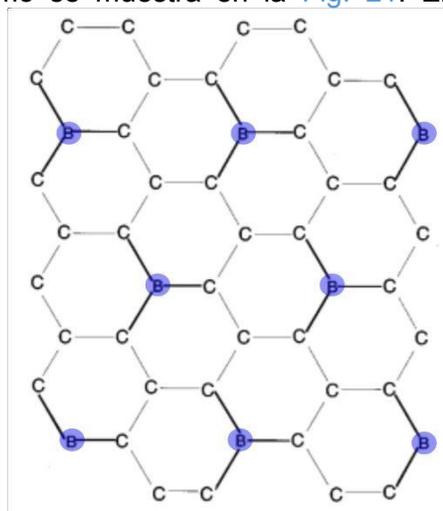


Fig. 21 Posible arreglo de una capa de grafito con una composición de BC_5 . Imagen modificada de J.G. Naenin [48].

La información obtenida en el análisis de XRD, se tiene que las condiciones en P1 propician el crecimiento de $B(OH)_3$, posiblemente a partir del desprendimiento de boro de las piezas de carburo de boro y conformando estructuras de carburo de boro con mayor proporción de carbono. Así mismo, la síntesis logra la conformación de un material de carbono presentado en los difractogramas un desplazamiento hacia la derecha, lo cual podría estar relacionado a un dopamiento de boro en su estructura. La muestra P3 presenta un mayor contenido de carbono grafitico. Otro aspecto a considerar es que el B_4C es la estructura con mayor estabilidad en ambientes de temperaturas altas y gran cantidad de carbono e hidrógeno.

5.3.3 Dispersión RAMAN

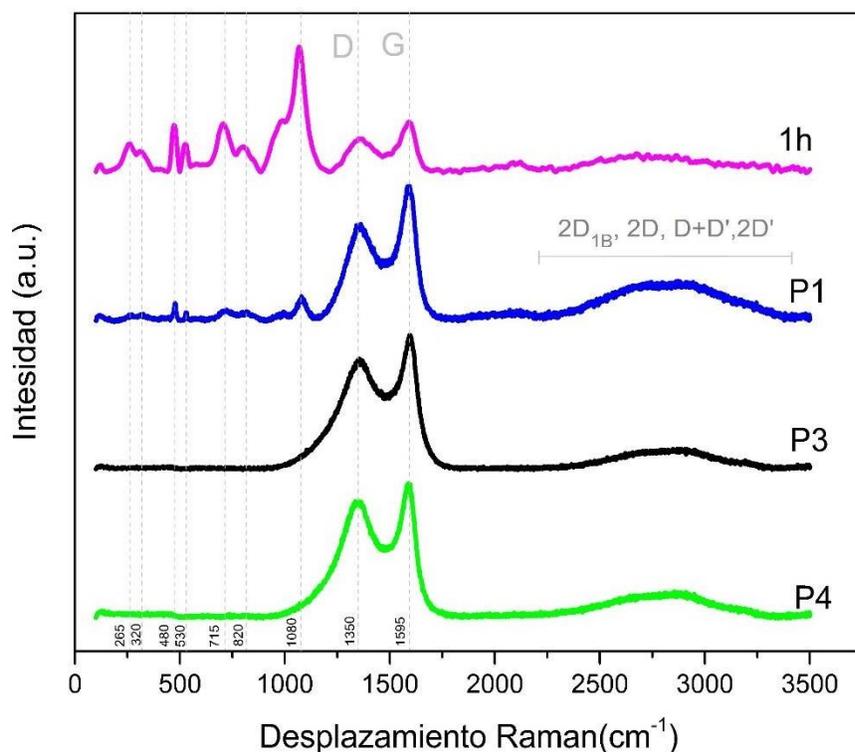


Fig. 22 Espectro Raman del polvo molido 1 hora (1 h) y de las posiciones P1, P3 y P4 durante la síntesis

La Fig. 22 muestra los espectros del polvo de BC molido 1 h (curva rosa), de la muestra P1 (curva azul), P3 (curva negra) y P4 (curva verde). Como se observa los picos de la curva rosa corresponden al BC. Sin embargo, es posible distinguir las bandas D y G en este material, lo cual es indicativo de la existencia de material grafitico, coincidiendo con lo encontrado en el difractograma de este material. En el caso de la curva azul (P1) la señal de carbono con defectos (banda D) y la banda que representa a un material de carbono sin defectos (banda G) se notan apreciablemente. Esto motiva que las señales de BC se vean reducidas. El fenómeno donde las bandas predominantes son de estructuras de carbono, pese que en la muestra presente BC en su composición, se ha visto en otros artículos [49], [50].

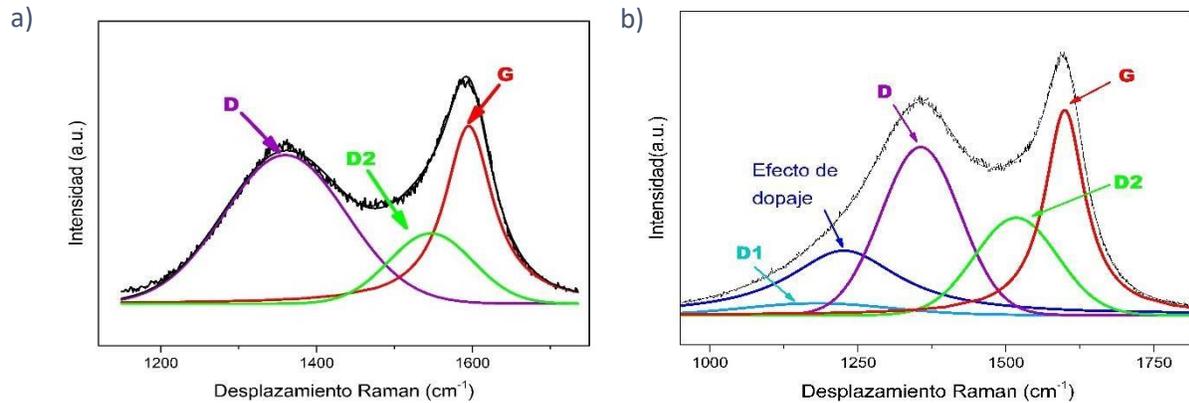


Fig. 23 Deconvolución de las bandas D y G a) en la muestra P1 y b) en la muestra P3.

En los resultados mostrados en la muestra P1, existe una diferencia en las bandas D y G al comparar con la señal generada por P3 y P4. Al momento de realizar la deconvolución con curvas Lorentz-Gauss (Fig. 23a) en P1, aparece la banda D2 dada entre 1500cm^{-1} y 1550cm^{-1} ; la cual se relaciona con una fase amorfa del carbono producida por enlaces olefínicos sp^2 [6], [51]. En las muestras P3 y P4, al realizar la deconvolución, mediante una combinación de curvas Lorentz-Gauss, de las bandas entre 1000cm^{-1} y 1700cm^{-1} ; se encuentra que la diferencia se debe a que poseen una banda entre los 1230cm^{-1} y 1240cm^{-1} , el cual está relacionado con una resonancia tipo fano. Esta resonancia se relaciona con la interferencia cuántica de dos estados, los cuales son la unión del estado base del material con el estado discreto y continuo de excitación. Este efecto se genera en la espectroscopía por la presencia de heteroestructuras [52]; lo que pudiera atribuirse al dopaje del grafito por boro y/o nitrógeno. Dicho efecto se ha definido más ampliamente en dopaje por boro (Fig. 23b) [53][54]. Otras bandas que se muestran en el rango son las bandas D y G con una longitud de onda de $\sim 1354\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1595\text{cm}^{-1}$ respectivamente. El posicionamiento de la banda G se encuentra entre grafito y nanocristales de grafito en la escala de amorfización propuesta por A. C. Ferrari and J. Robertson [6]. La generación de las bandas D1 en longitudes de alrededor de 1100cm^{-1} y 1200cm^{-1} producida por un desorden en grafito relacionado con uniones entre sp^2 y sp^3 [51].

Como se puede observar en la Fig 22 además de las bandas D y G de primer orden aparecen las bandas de segundo orden del carbono. Al deconvolucionar la señal de 2200

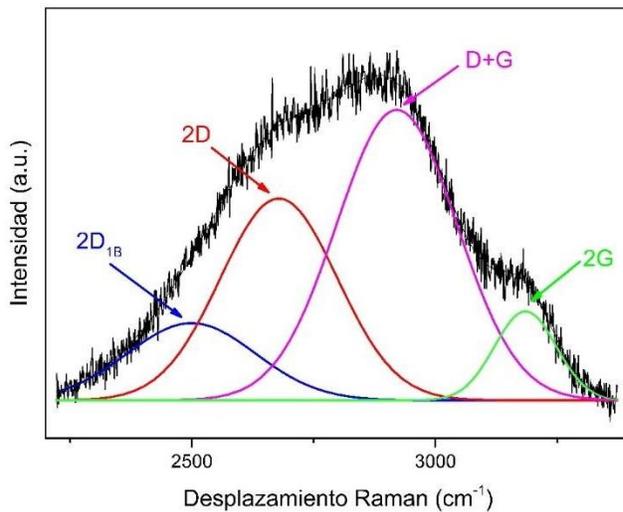


Fig. 24 Deconvolución de las señales de 2^{do} orden en la muestra P1

cm⁻¹ a 3400 cm⁻¹ con curvas tipo gaussianas para las muestras P1, P3 y P4, se encuentran las bandas G* o 2D_{1B}, G' ó 2D, D+G ó D+D' y 2G (ver Fig 24). La banda 2D_{1B} localizada alrededor de ~2500 cm⁻¹ está relacionada con el número de capas del grafito [55] y según su posición puede determinar la pureza de las capas de grafito, si se encuentra en longitudes de alrededor de los ~ 2499 cm⁻¹ la pureza del carbono es baja y en ~2536 cm⁻¹ se relaciona con materiales de carbono mayormente puros [51]. En

el caso de la muestra P1 la deconvolución muestra picos alrededor de los 2505 cm⁻¹ atribuyendo a la mezcla de carbono-boro que puede existir en las capas gráficas. La banda 2D aparece en las longitudes de onda entre 2660 cm⁻¹ y 2700 cm⁻¹ causada por la doble resonancia de fonones inelásticos

difractados, por lo que no es necesario que el material presente defectos [32], [51]. La D+G en longitudes entre 2920 cm⁻¹ y 2940 cm⁻¹ es una banda producida por la combinación de señales, la cual si requiere que la muestra de carbono contenga defectos para su activación [51]. La banda 2G localiza alrededor ~3176 cm⁻¹, corresponde a un sobretono de la banda G [56], [57].

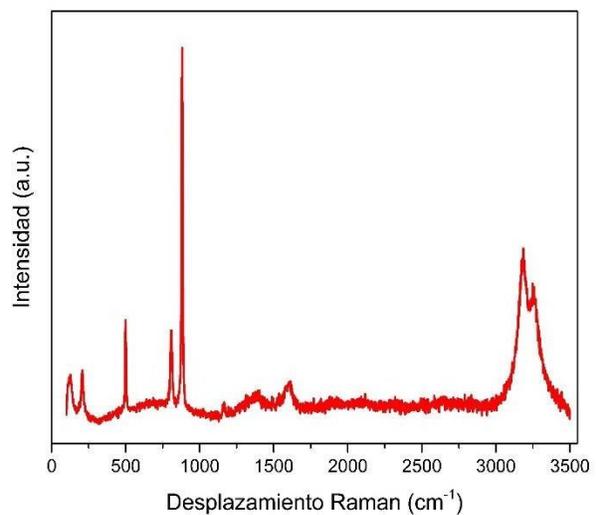


Fig. 25 Señal Raman obtenida de la muestra P2

Para P2 (Fig .25) la estructura de la curva es muy diferente a la anterior, inclusive no se asemeja mucho a la P1, no se ha encontrado la razón de esta atípica curva en la caracterización Raman. Sin embargo, se encontró que picos en las longitudes de onda de

130 cm^{-1} , 206 cm^{-1} , 500 cm^{-1} y 885 cm^{-1} corresponden a los picos generados por el $\text{B}(\text{OH})_3$. El pico generado en $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de vibración tipo extensión que existe en la molécula de Si-CH_3 [58]. Las señales en las regiones de $\sim 3180 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3240 \text{ cm}^{-1}$ podrían tener dos orígenes. Por un lado, se podría atribuir a sobretonos de las bandas G y D', por las bandas 2G y 2D', ubicadas en las regiones de $\sim 3180 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3233 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente [55]. También estas bandas, podrían tener relación con la vibración tipo extensión de moléculas de OH producida por la solvatación de agua entre las moléculas con bandas entre 3170 cm^{-1} [59]. Al ser la espectrometría Raman es una caracterización puntual, es posible que el punto analizado en la muestra P2 corresponda a las fibras con composición de $\text{B}(\text{OH})_3$, generados sobre la muestra mostradas en la Fig. 18f. Como ya se dijo este comportamiento no sigue la tendencia de P1 y P3 por lo que aun cuando no lo descartamos lo vamos a trabajar más para estar seguros de que no se trata de alguna caracterización local y no de toda la muestra.

5.3.4 TGA

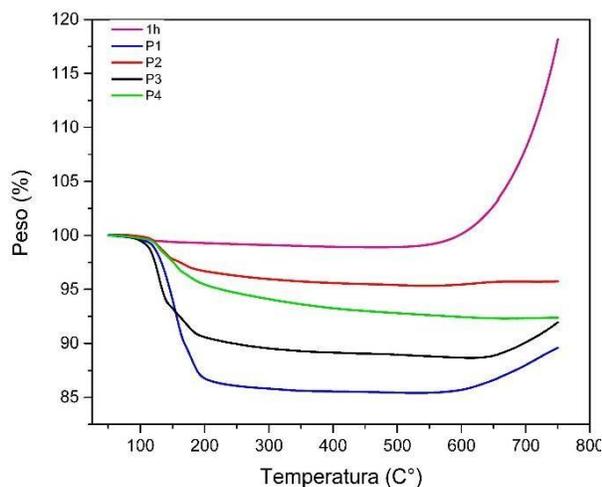


Fig. 26 Termograma de oxidación de 50 °C a 750 °C del polvo en la molienda de 1 hora (1h) y de las cuatro diferentes posiciones dentro de la síntesis.

	Temperatura de inicio de oxidación °C	Peso al inicio de Oxidación %	Peso final de Oxidación %
1h	498	99	122.52
P1	534	85.40	89.6
P2	544	95.33	95.73
P3	606	88.65	91.65
P4	612	92.34	92.38

Tabla 10 Inicio de la temperatura de oxidación del BC, porcentaje del peso al iniciar la oxidación del BC y peso final de la oxidación a 750 °C del polvo de BC con molienda de 1 hora (1h) y de las posiciones dentro de la síntesis.

Dado que la composición y morfología varía en cada muestra, los comportamientos frente a la oxidación también varían, como se puede ver en el termograma de la Fig. 26. Todas las muestras P1, P2, P3 y P4 presentan un aumento de peso en la temperatura donde inicia la oxidación del BC. Por ejemplo, para el polvo obtenido de la molienda la temperatura

donde inicia a oxidarse es 498 °C y puede ser de hasta 612 °C para la muestra P4 (Tabla 10). Todas las muestras presentan una caída en el peso dentro del rango de 100 °C a 250 °C que corresponde a grupos funcionales con oxígeno [60]. Al analizar el termograma y su diferencial como se muestra en la Fig 27, se encontró que las temperaturas están relacionadas con la deshidratación del compuesto de B(OH)₃ y SiO₂ [61], [62].

La muestra con mayor pérdida de peso, en el rango de 100 °C y 250°C, corresponde a la muestra P1, ya que presenta una mayor cantidad de B(OH)₃ en la superficie obtenido en el análisis Rietveld. La muestra P3 presenta la segunda mayor pérdida de peso, cabe resaltar que en el análisis SEM la muestra P3 presenta estructuras esféricas cubiertas de carbono con interior fibroso de B(OH)₃. Por lo que la pérdida de peso podría estar asociada a este compuesto. A comparación de la muestra P2 donde las composiciones de B(OH)₃ se encontraban específicamente localizadas y con un pequeño recubrimiento sobre BC. La disminución del peso es el menor en P2 y P4 presenta un poco más de pérdida de peso que P2.

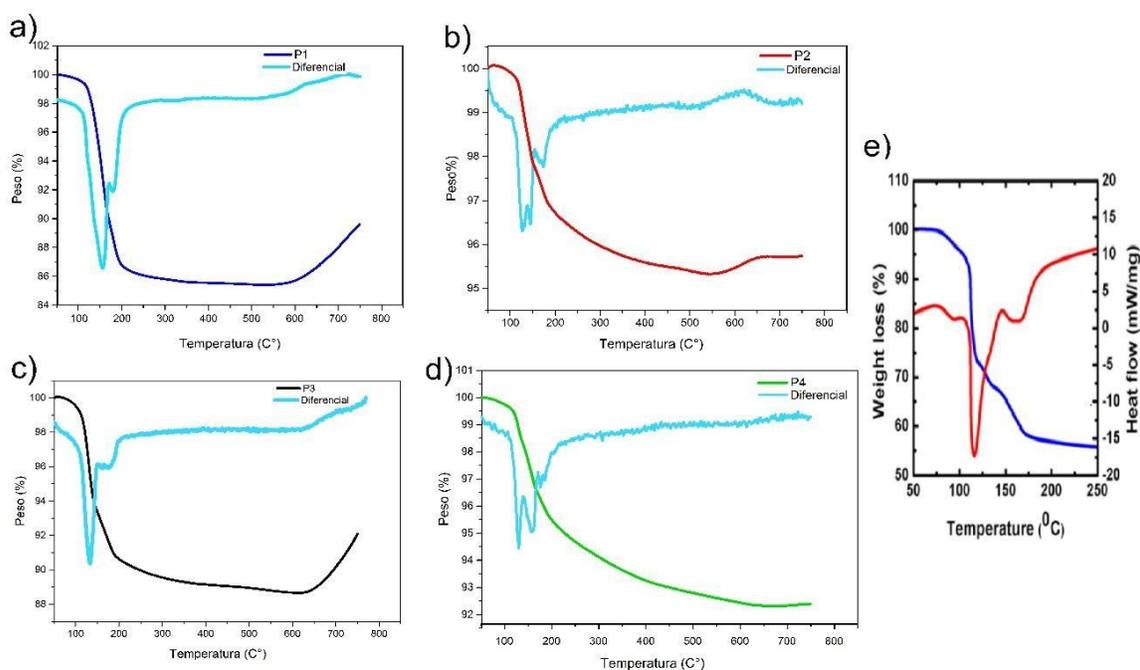


Fig. 27 Termogramas con su derivada de a) P1 b) P2 c) P3 d) P4 e) polvo de B(OH)₃ adaptada de S. Glanda et al. [62].

Como se puede observar, existe un aumento de peso en los últimos segmentos de la síntesis, lo que se le atribuye a la oxidación del boro. Sin embargo, el aumento de peso varía según la posición de la muestra. Siendo similar el aumento de peso P1 y P3. Mientras que el

aumento de peso es muy poco en P2 y casi imperceptible en P4. Lo cual indicaría que la mayor parte de esta muestra P4 es carbono.

El corrimiento de la temperatura en el inicio de oxidación se le puede atribuir a la estructura de carbono [60]. Obteniendo un aumento en la temperatura de oxidación, al aumentar el contenido de carbono en la muestra.

El TGA nos demuestra que es posible distinguir cualitativamente la composición de las muestras. Diferentes contenidos de $B(OH)_3$ y carbono cristalino se pueden asociar a pérdidas de peso y oxidaciones observadas en los termogramas. Sin embargo, es necesario investigar más profundamente estos cambios para poder elucidar lo que está sucediendo en la síntesis de cada material.

5.4 Conclusiones

Es evidente que el posicionamiento de las muestras, dentro el tubo de cuarzo o reactor, afectan dramáticamente su morfología y composición. Los resultados de SEM muestran diferentes estructuras esféricas según la posición en la síntesis. En los resultados del análisis XRD se encuentra que es posible la conformación de estructuras de $B(OH)_3$ obtenidas en el refinamiento Rietveld confirmado en el análisis TGA; siendo P1 la posición con mayor cantidad. Así mismo, el comportamiento y reorganización de la estructura BC durante la síntesis a una estructura con mayor contenido de carbono es posible por medio del método de CVD. La posible generación de grafito dopado con boro de manera ordenada, por medio de síntesis CVD, es posible la causa de la estructura de los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD). El análisis TGA muestra una disminución en la oxidación de la muestra y un aumento en la temperatura de oxidación según el posicionamiento.

Capítulo 6

Segmentación de la síntesis

Para determinar el origen de las morfologías encontradas en la síntesis de nuestras nanoestructuras es importante realizar un estudio de tallado de cada una de las etapas de síntesis. Por lo tanto, el proceso de fabricación se dividió en 5 etapas. Cada una de las cuales se estudió con las diferentes técnicas con las que cuenta la división de materiales avanzados.

6.1 Metodología

Se toma 500 mg del polvo molido por 1 hora de BC y se lleva a una prensa Carver con una presión de 20 Ton. por 30 min. La pieza prensada se coloca en un tubo de cuarzo. La boquilla del extremo del tubo se encuentra a una distancia de 10 cm al horno tubular. La pieza se coloca 23.5 cm después del inicio del horno, que corresponde a la muestra P1 (Fig. 28a).

La primera muestra se obtiene al llevar el sistema de fabricación a una temperatura de 850 °C con un flujo de Ar de 1 L/min que circula por el tubo de cuarzo. Al llegar a la temperatura se enfría el sistema y se toma la primera muestra denominada T5. Se repite nuevamente el proceso, pero ahora se deja con un flujo de gas de 2.5 L/min durante 10 min y se apaga el sistema para dejar enfriar y coleccionar la muestra T4. EL proceso se repite con la variación de dejar la muestra 20 min, se apaga el sistema y se toma la muestra denominada T3. El proceso se repite, nuevamente con las condiciones descritas, pero con la variación de dejar un tipo de 30 min en el interior del tubo, dejando enfriar la muestra y coleccionando la muestra denominada T2. La penúltima muestra (T1) se obtuvo repitiendo el proceso y encendiendo el nebulizador por 10 s con una frecuencia de 5.5 KHz y amplitud de 7 KHz, transportando los precursores. Para finalizar se dejan las mismas condiciones por 32 min. Transcurrido ese tiempo se cambia la frecuencia a 5KHz y amplitud de 6.1 KHz y se mantiene por 8 minutos para mantener las condiciones de la nube de los precursores de carbono. Una vez completados los 40 minutos se baja la temperatura, pero se mantiene la atmósfera con un flujo de 1 l/min hasta llegar a temperatura ambiente obteniendo la síntesis total. Esta muestra se denomina P1 (Fig. 28b).

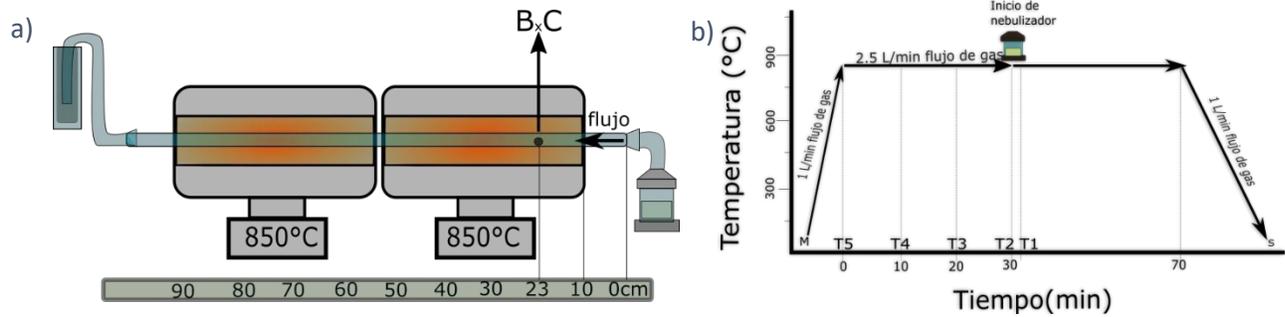


Fig. 28 Síntesis por CVD a) representación de la posición de la pieza en el horno durante la síntesis, b) diagrama de las muestras tomadas con sus condiciones durante la síntesis especificando tiempos, temperatura flujo de gas e iniciación de nebulizador durante la síntesis.

6.2 Caracterización

La composición química de las muestras se realizó por espectroscopia RAMAN Renishaw, tomado por un láser verde de Ar de 514.5nm (2.41eV) y XRD con un SmartLab RIGAKU con un rango de 5° a 80° en el rango de 2θ con una radiación Cu-κ_α de 1.5406 Å. Las propiedades ante la oxidación a altas temperaturas por análisis TGA, en el equipo STA 4000 Perkin-Elmer. El análisis fue realizado con una rampa de calentamiento de 50°C a 750°C aumentando la temperatura 10°C/min. La caracterización de tamaño y morfología se lleva a cabo por el equipo SEM Beam (FIB/SEM).

6.2.1 Análisis SEM

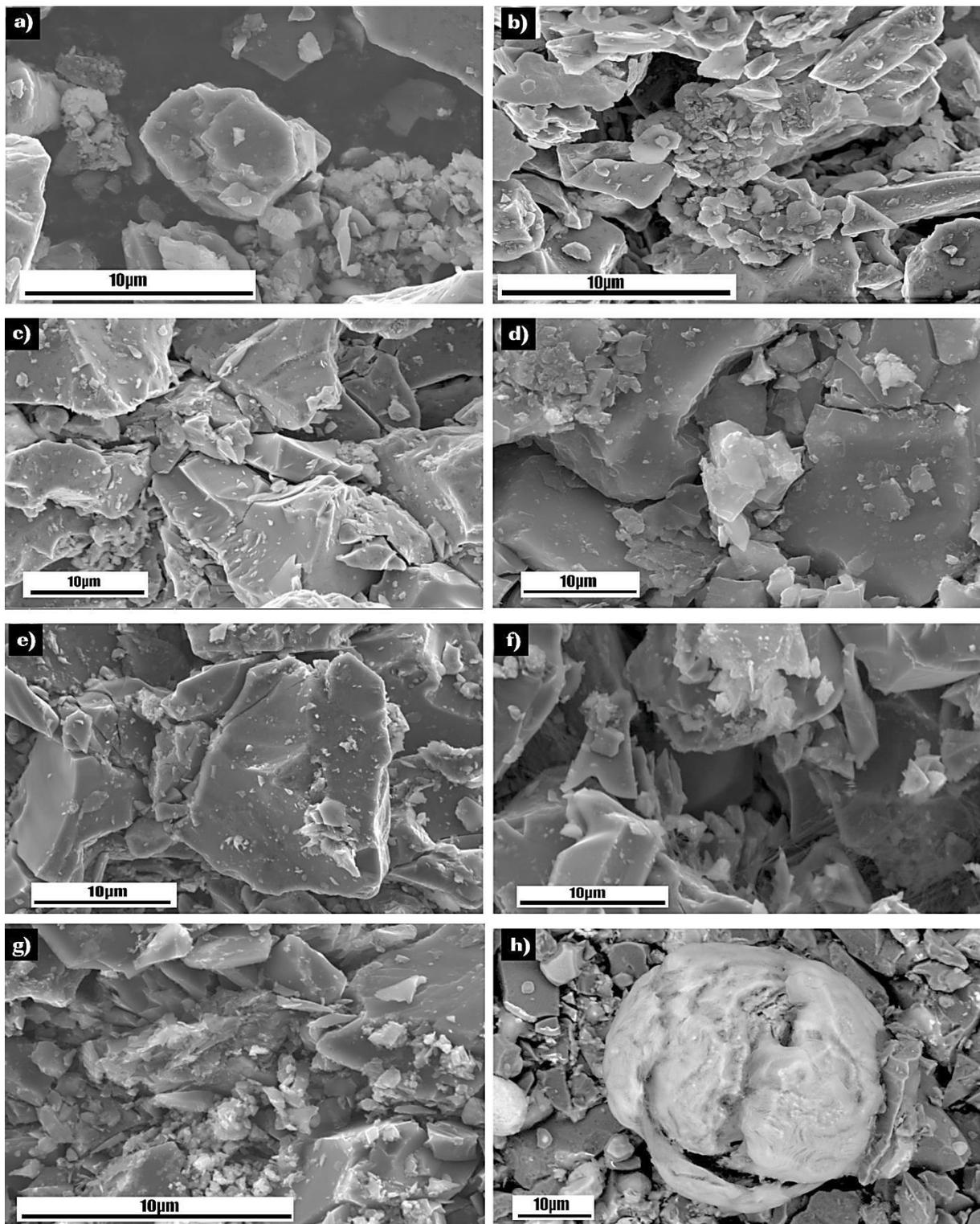


Fig. 29 Imágenes SEM del proceso de síntesis para la muestra P1 a) Prístino, b) polvo molido por 1h , c) T5, d) T4, e) T3, f) T2, g)T1, h) P1.

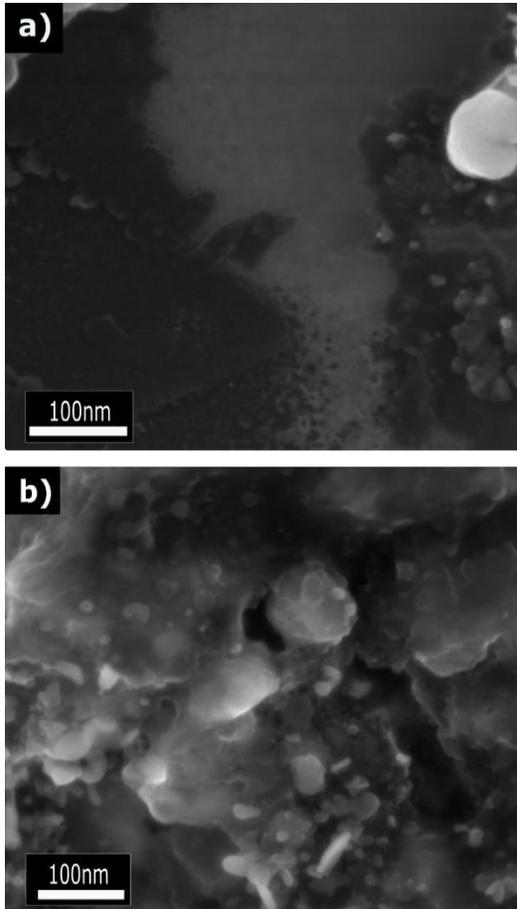


Fig. 30 Imágenes SEM de la muestra T1 a) conformación de la cubierta sobre las piezas de BC. B) cubierta sobre las partes aglomeradas en la pieza BC de T1.

El proceso de síntesis desde el prístino hasta llegar a la síntesis de P1 se muestra en la Fig. 29. La diferencia entre el polvo prístino y la molienda es el tamaño de grano, lo que produce diferencias en la estructura y propiedades (ver capítulo 4). Siguiendo el proceso, el polvo molido 1h a la muestra T5 no muestra cambio notorio sobre su topografía, manteniendo la misma forma y estructura sobre el polvo BC (Fig. 29c).

La muestra T4, se observa como comienzan a suavizarse los bordes de los granos formando estructuras con menos defectos visibles sobre las piezas. Así mismo, los granos más pequeños parece que hubieran comenzado a fundirse. Las manchas negras, que tienen mayor intensidad durante la molienda, no aparecen en T4. Formación tipo hojuelas son visibles en gran parte de la pieza (Fig. 29d).

Siguiendo con la muestra T3, se comienza a visualizar algunas partes con un poco de conformaciones diferente a la de los granos;

estas conformaciones aparecen con un tono más claro en la imagen (Fig. 29e). En general la conformación T4 y T3 son muy parecidas.

La muestra T2 se observan con claridad fibras en la parte inferior derecha de la muestra (Fig. 29f). Dichas fibras están entre las piezas de BC formando un tipo de red entre ellas. Así mismo, conformaciones más abultadas y con formación topográfica un poco difusa sobre las piezas son visibles en esta muestra.

En la muestra T1, se pueden observar con mayor frecuencia conformaciones con tamaños más pequeños y con diferentes morfologías sobre la pieza. Partes recubiertas por conformaciones con un tono más claro sobre las piezas de carburo de boro, como se muestra en Fig. 30a. A estas diferencias de tono se le realiza EDS, en donde se encontró la parte oscura es en su mayoría boro y carbono; mientras que la parte más clara aumenta

su cantidad de oxígeno y silicio. Así mismo, en partes donde los granos son más pequeños se ve un recubrimiento sobre las piezas (ver Fig. 30b).

Al finalizar la síntesis, la muestra produce un cambio conformando esferas cubiertas de un tipo tela con fibras, que a su vez están compuestas en su mayoría por oxígeno. La dispersión de esta tela esta sobre las piezas de BC pareciendo que esta adherida (ver Fig.18c).

Elemento	Parte Oscura	Parte Clara
	Wt%	
B	85.76	43.02
C	13.96	14.24
O	0.22	22.88
S	0.06	19.86

TABLA 11 Análisis EDS de la parte oscura y la parte clara en la pieza T1 (FIG 28A).

Se puede decir que, en las conformaciones topográficas, los primeros tiempos se realiza una homogeneización de las piezas, seguido del inicio de la generación de fibras sobre las piezas de carburo de boro. Al encender el nebulizador se producen conformaciones más notorias y específicas, mostrándose con un cambio de tono y obteniendo una composición mayormente de oxígeno. Para finalizar con conformaciones esféricas y recubrimientos tipo fibras.

6.2.2 Análisis XRD

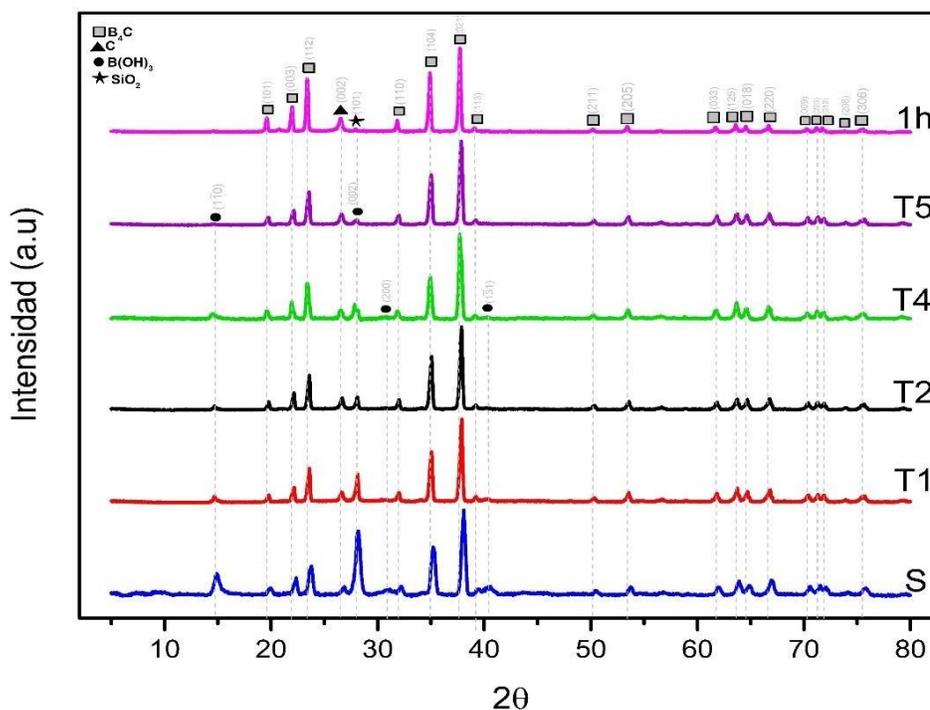


Fig. 31 Patrón de XRD del polvo de 1 hora de molienda y las muestras a diferentes tiempos durante la síntesis T1, T2, T4, T5 y P1.

	1h	T5	T4	T2	T1	P1
	Vol%					
B₄C	20.3	27.12	23.32	47.86	87.61	59.2
B_{13.45}C_{1.7}	74.74	68.63	65.41	45.73	-	-
B_{11.15}C_{2.85}	-	-	-	-	1.39	3.27
B(OH)₃	-	1.22	7.6	5.36	6.63	26.07
Grafito	4.59	2.78	3.21	2.98	4.09	4.82
SiO₂	0.37	0.24	0.4	0.23	0.27	0.6

Tabla 12 Porcentaje en volumen de la composición según su momento durante la síntesis desde la molienda de 1 hora hasta la síntesis total P1 obtenido del refinamiento del patrón XRD.

La [Fig. 31](#) muestra los patrones de difracción obtenidos de las muestras. En ellos es posible visualizar un corrimiento de los picos pertenecientes a las estructuras de BC y las estructuras de carbono hacia la derecha. Así mismo, el proceso que transcurre del polvo molido por una 1 hora a T5, muestra una aparición picos pertenecientes al B(OH)₃. La cantidad de SiO₂ presente en la muestra, no presenta una variación significativa como se muestra en la [Tabla 12](#).

En los picos correspondientes al BC muestran un desplazamiento hacia la derecha, siendo más notorio conforme pasa el tiempo durante la síntesis; lo que indica que existe un cambio dentro de su estructura (ver Fig. 31). El desplazamiento a la derecha se le atribuye a una disminución de la cantidad de boro en su estequiometría [63]. Al realizar el refinamiento Rietveld de los picos, se encontró una mezcla de estructuras del BC que conforman y cambian con el paso el tiempo en la síntesis.

En lo relacionado con a la composición de BC, aumenta la composición tipo B_4C , la cual tiene mayor cantidad de carbono en su estructura, que la $B_{13.45}C_{1.7}$. Sin embargo, la cantidad de estructuras de carbono generadas disminuye considerablemente en T5 (Tabla. 12). Dado que la cantidad de estructuras de carbono disminuye al aumentar la temperatura de la muestra y la cantidad de estructuras B_4C aumenta, se puede considerar que la muestra T5 requiere mantener el equilibrio del BC tomando carbono de las estructuras de carbono tipo grafito generado durante la molienda y produciendo estructuras más estables en condiciones de altas temperaturas [64].

Las diferencias entre T5 y T4, es el aumento en de la cantidad de estructuras de carbono y $B(OH)_3$. Cabe destacar que la cantidad del BC disminuye, por lo que el proceso realizar una degradación del BC.

En la muestra T2 se muestra una mayor degradación del compuesto de BC. Se muestra un porcentaje de estructuras muy similar entre $B_{13.45}C_{1.7}$ y B_4C . Por otro lado, la cantidad de estructuras de carbono vuelve a disminuir. Al ver la Fig. 32 la disminución de las estructuras de grafito se refleja en el aumento en la cantidad de carbono dentro de la estructura de BC.

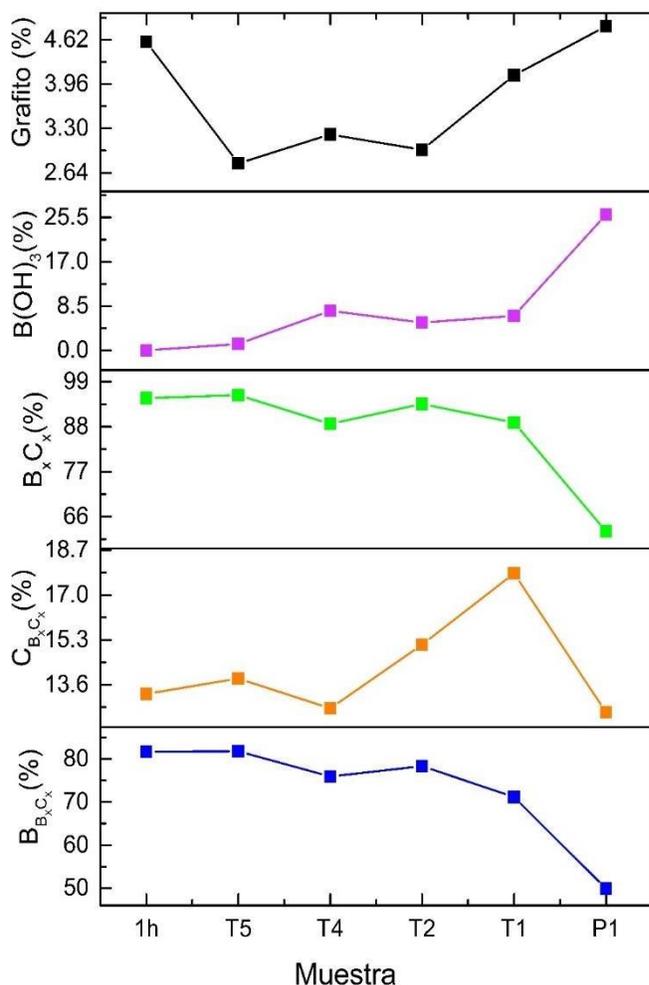


Fig. 32 Comportamiento en porcentaje de componentes dentro de la muestra según el tiempo de síntesis. $B_{B_xC_x}$ y $C_{B_xC_x}$ corresponden a la composición total de boro y carbono dentro de las estructuras de BC. B_xC_x corresponde a la cantidad de BC total sin tomar en cuenta el tipo de estructura.

En la muestra T1, al ser el tiempo en donde se dio inicio al nebulizador por 10 s, el ambiente presenta un aumento considerable en la cantidad de carbono e hidrógeno. Estas condiciones eliminan la estructura $B_{13.45}C_{1.7}$ dando paso a la estructura $B_{11.15}C_{2.85}$, siendo una estructura con mayor cantidad de carbono (Fig 21). Sin embargo, la estructura B_4C , siendo la más estable en condiciones de alto contenido de carbono [13], es la estructura predominante. Así mismo, el aumento de carbono en el ambiente logra un aumento importante en cantidad de estructuras de carbono formado.

En lo correspondiente al comportamiento de aumento y disminución de la formación de $B(OH)_3$, en la Fig. 32 se observa una relación con la cantidad de boro dentro de la estructura de BC. Por lo tanto, existe un desprendimiento de átomos de boro de

la estructura BC, logrando formar estructuras como el $B(OH)_3$.

En lo relacionado con la formación de estructuras de carbono, en la difracción existe un desplazamiento hacia la derecha conforme va avanzando la síntesis. Esto se puede notar al sacar la distancia interplanar ($d_{(hkl)}$) de la red cristalina de carbono que corresponde al pico (002) del grafito, ubicado entre 25.8° a 26.8° en 2θ [65]. La diferencia generada durante la síntesis se encuentra en la Fig. 33. Como se observa la tendencia de la distancia interplanar es a disminuir conforme pasa el tiempo, al pasar de 3.361 \AA en la molienda a 3.324 \AA al finalizar la síntesis. La disminución de $d_{(002)}$ está relacionada con el aumento de la

cristalinidad [46]. Con esto se puede entender que el grado de cristalinidad en la estructura de carbono es mayor conforme pasa la síntesis.

El desglose que se propone del proceso en la formación de las estructuras de carbono es que, del polvo molido al llegar a T5 genera un reordenamiento de los átomos de BC tomando carbono de la estructura tipo grafito formado durante la molienda. Al disminuir la cantidad del grafito, se produce una formación más cristalina del carbono y estructuras BC

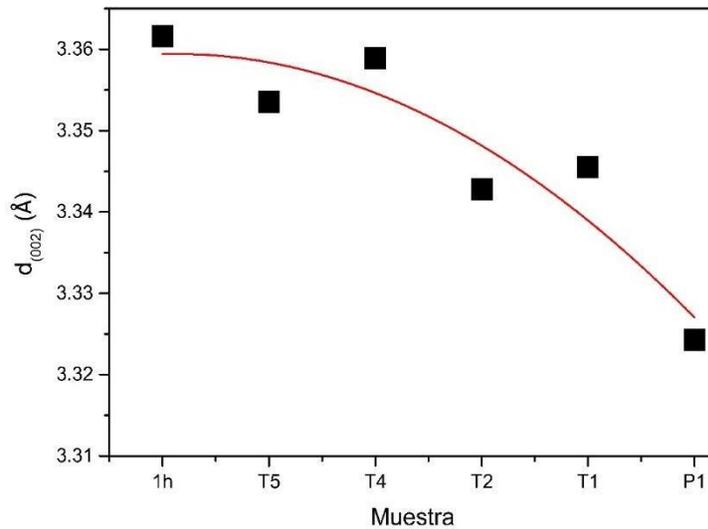


Fig. 33 Distancias interplanares del pico 002 del grafito en las diferentes muestras durante la síntesis desde la molienda de 1 hora (1h) hasta la síntesis completa (P1) obtenida del patrón XRD.

con mayor contenido de carbono. Pasando a la muestra T4, el aumento en la formación de estructuras de carbono sobre la muestra produce un aumento en su distancia interplanar al tener un mayor número de defectos. La disminución de $d_{(002)}$ en T2 va relacionada con un decremento en la cantidad de las estructuras de carbono en la muestra. Sin embargo, la disminución de $d_{(002)}$ es considerable; por lo que se plantea que en la muestra T2 se haya logrado una sustitución ordenada del boro sobre las estructuras de carbono logrando una disminución de la distancia interplanar como se muestra en Fig. 22 [46], [49]. Al llegar a la muestra T1, se observa un aumento en la distancia interplanar, lo cual se atribuye al aumento de carbono en el ambiente producido al iniciar el nebulizador, aumentando la cantidad de estructuras de carbono producidas y disminuyendo la cristalinidad. Al finalizar la síntesis se observa que la distancia interplanar siguió disminuyendo, pese a que la cantidad de carbono obtenida en el análisis Rietveld es mayor que la obtenida al inicio. Por lo tanto, se plantea la posibilidad de una sustitución ordenada del boro sobre las estructuras de carbono.

La difracción de XRD logra mostrar el cambio en la estructura de BC. Pasando de estructuras con mayor contenido de boro a estructuras con mayor contenido de carbono. El desprendimiento de átomos de boro de la estructura BC, es generado desde el inicio de la síntesis, lo que indica que la temperatura de 850 °C es suficiente para lograr un desprendimiento del boro y la conformar B(OH)₃. El aumento de la cristalinidad de la estructura de carbono es visible gracias al corrimiento del pico (002) del grafito.

6.2.3 Espectroscopia Raman

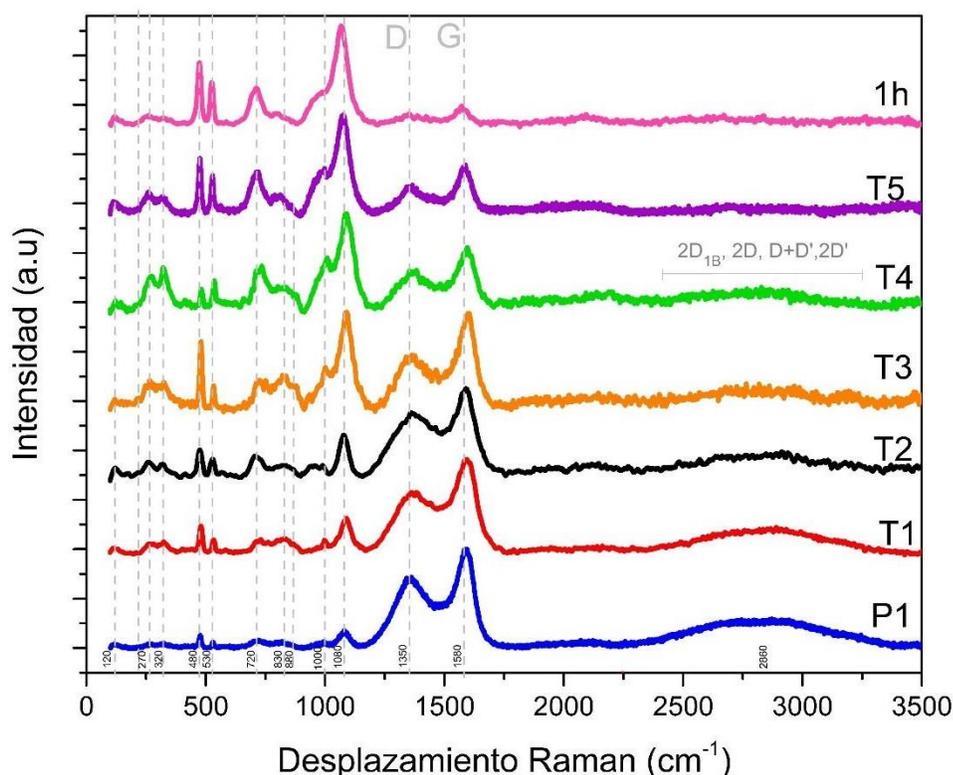


Fig. 34 Espectro Raman del polvo molido 1 hora (1 h) y de las diferentes muestras obtenidas durante la síntesis.

En la Fig. 34 se muestra como aumentan la intensidad en las bandas D y G conforme el paso del tiempo durante la síntesis, mientras que las intensidades pertenecientes al BC en la región de 100 cm⁻¹ a 1100cm⁻¹ disminuyen.

En lo relacionado con los picos del BC, los primeros en presentar cambios son los posicionados en las longitudes de ~720 cm⁻¹ y ~830 cm⁻¹. En T5 aparece un pequeño codo alrededor de los 850 cm⁻¹, lo que se puede atribuir al comienzo de la formación de estructuras B(OH)₃. Al pasar a T3 se aprecia un mayor cambio en estas longitudes de onda, dado que el origen de las bandas de ~720 cm⁻¹ y ~830 cm⁻¹ está dado por movimientos de

compresión y estiramiento entre los átomos que forman el icosaedro por las uniones intra-icosahédricas e inter-icosaedricas [16], [17]. Por lo que, la diferencia se podría atribuir al cambio generado por la producción de estructuras de BC con mayor contenido de carbono, afectando en mayor medida a las estructuras del icosaedro durante la síntesis y al desprendimiento de boro de estas estructuras. Por otro lado, el mayor decremento de las señales producidas por el BC se observa en T2, por lo que se puede atribuir a este tiempo el momento de cambio de estructuras BC con mayor contenido de boro, a uno con mayor contenido de carbono. Además, en este tiempo se observa un decremento significativo en el rango de $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ el cual puede ser producido por un cambio dentro de la cadena, ya que está relacionado con movimientos de rotación y extensión de la cadena de tres átomos en la estructura del BC.

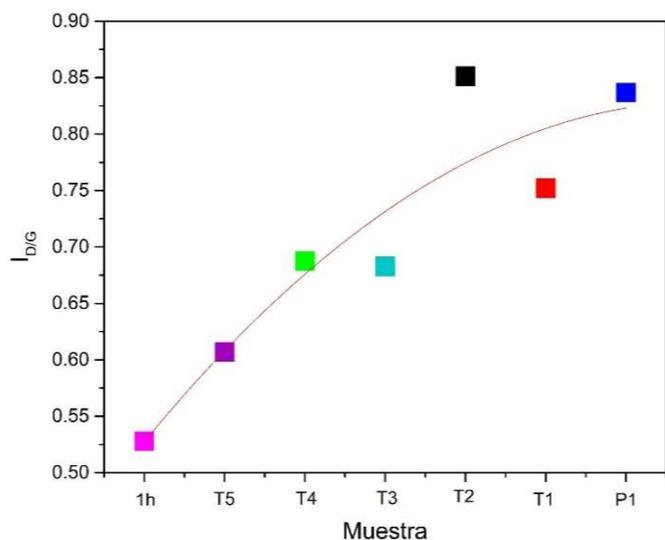


Fig. 35 Resultado de la diferencia de intensidades entre las bandas D y G producidas en la molienda de 1h y de las muestras obtenidas durante los diferentes tiempos durante síntesis.

	D	G	D2
	cm ⁻¹		
1h	1360.9247	1572.85	
T5	1355.8592	1586	1554
T4	1364.5495	1598.22	1548
T3	1362.2397	1600.72	1550.71
T2	1367.3953	1593.85	1547.61
T1	1368.3132	1599.60	1538.49
P1	1359.8048	1595.35	1500.27

Tabla 13 Posición de las bandas D y G según el tiempo durante la síntesis.

Al analizar las bandas D y G producidas durante los diferentes tiempos de síntesis, se encontró que la diferencia de intensidades entre la banda D y G disminuyen conforme pasa la síntesis. Debido a que la banda D se le atribuyen las vibraciones relacionadas con defectos estructurales y la banda G está relacionada con las vibraciones producidas por los enlaces sp^2 , el aumento en el resultado de la diferencia entre las intensidades, producida por las bandas, se relaciona con materiales con mayor número de defectos. Este fenómeno se puede ver en la Fig. 35 ya que conforme la síntesis avanza, se produce un material gráfitico con mayor número de defectos.

Otro aspecto, son las pequeñas diferencias generadas en las posiciones de los picos de las bandas D y G, como se muestra en la [Tabla 13](#). La banda G, se aprecia que la posición

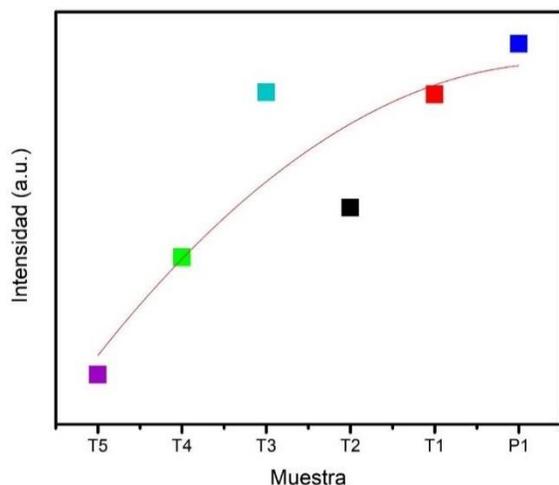


Fig. 36 Intensidad de la banda D2 obtenida de la deconvolución de las muestras T5 a P1.

aumenta considerablemente en las primeras tres posiciones hasta llegar a longitudes de onda de 1600 cm^{-1} ; a la cual se le atribuye longitudes pertenecientes a nanocristales de carbono [6]. Al continuar la síntesis, el posicionamiento del pico disminuye. Al llegar a la muestra T1 el posicionamiento vuelve a aumentar lo que podría estar relacionado con el cambio de atmósfera producida al iniciar el nebulizador.

Al momento de realizar la deconvolución de las bandas D y G aparece la banda D2 la cual está relacionada con estructuras amorfas de carbono. La banda D2 está ausente en la muestra de la molienda a 1 hora, sin embargo, como se muestra en la [Fig 36](#) la intensidad de esta banda aumenta conforme pasa el tiempo en la síntesis.

Al tomar en cuenta estos resultados se encuentra que la estructura de BC está siendo afectada por el ambiente. En primer lugar, sobre las uniones boro-boro del icosaedro, al cambiar a conformaciones con mayor contenido de carbono. En lo referente a las estructuras de carbono, existe un aumento en los defectos conforme se lleva a cabo la síntesis, demostrado en el resultado las diferencias entre las intensidades de las bandas D y G. El aumento en la producción de estructuras amorfas de carbono está determinado por el aumento en la intensidad de la banda D2. Mientras que se reafirma la producción de B(OH)_3 al aparecer intensidades en longitudes de onda en 850 cm^{-1} .

6.2.4 Análisis TGA

En el termograma de los diferentes tiempos de síntesis, mostrado en la Fig. 37, se observa cómo es que la temperatura de inicio de oxidación de la pieza va en aumento conforme la

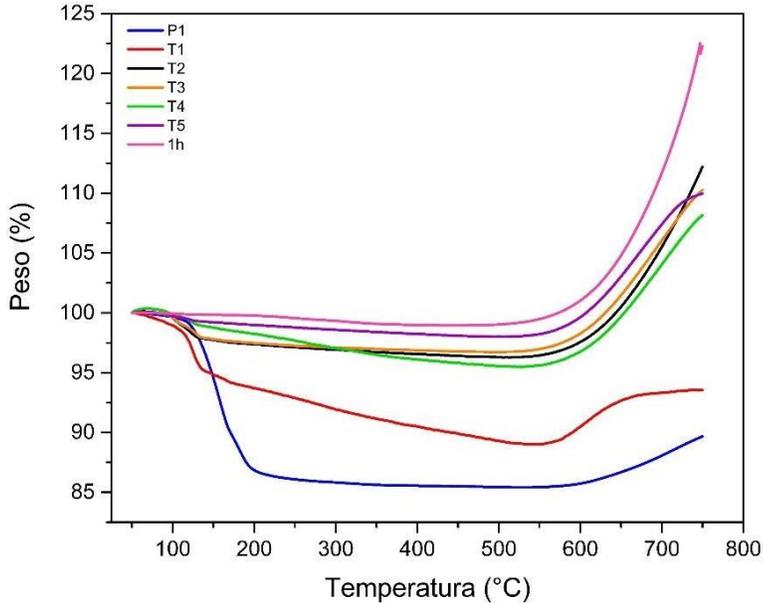


Fig. 37 Termograma de oxidación de 50 °C a 750 °C del polvo en la molienda de 1 hora (1h) y de los diferentes tiempos de muestras durante la síntesis de P1

	Temperatura de inicio de oxidación °C	Peso al inicio de Oxidación %	Peso final de Oxidación %
1h	498	99	122.52
T5	501	98	109.96
T4	503	95.54	108.16
T3	507	96.73	110.25
T2	509	96.29	112.19
T1	525	89.07	93.55
P1	534	85.4	89.67

Tabla 14 Inicio de la temperatura de oxidación del BC, porcentaje del peso al iniciar la oxidación del BC y peso final de la oxidación a 750 °C del polvo de BC con molienda de 1 hora (1h) y de las muestras tomadas a diferentes tiempos dentro de la síntesis.

síntesis transcurre. En el capítulo anterior se menciona que la cantidad de grafito en la muestra afecta la temperatura de inicio de oxidación. Sin embargo, la temperatura de oxidación aumenta sin importar que la cantidad de grafito sea menor que en la generada durante la molienda. Esto se le puede atribuir a dos cosas. Una posibilidad que aplica con las muestras T5, T4, T3 y T2 es que al transcurrir el tiempo en la síntesis la pieza está expuesta un mayor tiempo a una alta temperatura provocando una sinterización, lo que a su vez provoca que exista menos espacio entre los granos y al momento de realizar el TGA, sea más difícil para las moléculas del oxígeno pasar entre los granos de la pieza, disminuyendo el área superficial de la muestra retardando la oxidación. Por otro lado, en la muestra T1 existe una mayor diferencia en la temperatura de inicio y en la velocidad de oxidación; por lo que no solo se le puede atribuir a la cantidad de estructuras de carbono

en la muestra, sino también a el tipo de estructura sobre la muestra, ya que como se muestra en la Fig. 35 la cristalinidad del grafito aumenta al disminuir su $d_{(002)}$.

En el caso de las caídas que se observan en el rango de 100 °C y 250 °C se relacionan con la cantidad de $B(OH)_3$ sobre la muestra las cuales varían según el tiempo de síntesis. Por lo que se espera que la mayor pedida se encuentre en P1 siendo el total de la síntesis donde se tienen una mayor cantidad de $B(OH)_3$.

6.3 Conclusiones

Conforme al proceso de síntesis, es posible ver la evolución de los componentes generados. Mostrando diferencias en su topografía y formación de estructuras con alto contenido de oxígeno al realizar el análisis por microscopia SEM y EDS. Al analizar los difractogramas de rayos-X, es notorio como la estructura de BC cambia a una estructura con mayor contenido de carbono, reafirmando que la estructura B_4C es la más estable en ambientes con alto contenido de carbono. Así mismo, el análisis demuestra que la producción de $B(OH)_3$ comienza con solo llegar a la temperatura de 850 °C y su producción está ligada al desprendimiento de boro de las estructuras de BC.

La producción de estructuras de carbono en a lo largo de la síntesis de P1, demuestra que se genera una disminución de la $d_{(002)}$, lo que se relaciona con un aumento de cristalinidad en estas estructuras. El aumento en la cristalinidad podría estar relacionado con un dopamiento ordenado de boro en la estructura tipo grafito, aunque es necesario un análisis más profundo para su comprobación. Siendo T2 un tiempo clave al propiciar el ambiente adecuado para la generación de estructuras de carbono con un mayor grado de cristalinidad al disminuir drásticamente la $d_{(002)}$. Así mismo, el análisis Raman muestra que existe un aumento significativo en las bandas producidas por el carbono en T2, siendo un tiempo importante durante la síntesis. El termograma muestra que no solo la cantidad de estructuras de carbono en la muestra aumenta la temperatura de oxidación, sino que también el tipo de conformaciones de carbono interviene.

7 Referencias

- [1] N. Yahya, P. Puspitasari, K. Koziol, and P. Guiseppe, *Carbon and oxide nanostructures. Synthesis, characterization and applications.*, vol. 5. 2011.
- [2] R. David, M. Orozco, and V. Rodríguez González, "Síntesis y caracterización de materiales compuestos de óxido de grafeno con nanopartículas de plata y con dióxido de titanio," 2011.

- [3] A. Milev, M. Wilson, G. S. K. Kannangara, and N. Tran, "X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite," vol. 111, pp. 346–350, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.04.024.
- [4] A. Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology*. 2010.
- [5] H. Kabir *et al.*, "The sp²-sp³ Carbon Hybridization Content of Nanocrystalline Graphite from Pyrolyzed Vegetable Oil, Comparison of Electrochemistry and Physical Properties with Other Carbon Forms and Allotropes," *Carbon N. Y.*, no. 2019, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.12.058.
- [6] A. . Ferrari and J. Robertson, *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*, vol. 2, no. Robertson 2002. 2004.
- [7] H. Pierson and H. Pierson, *H.O.pierson - Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*. 1994.
- [8] I. F. Cheng, "Electrochemical Sensing with the Pseudo-Graphite , GUITAR Graphene from the University of Idaho Thermolyzed Asphalt Reaction An Ideal Electrode," 2018.
- [9] J. Hodkiewicz, "Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy -application note," *Thermo Fish. Sci.*, 2010, doi:10.1088/0022-3727/46/12/122001.
- [10] F. U. Miguel, "20/05/2014." pp. 1–17, 2014.
- [11] J. Isasi, "J. isasi."
- [12] A. Rovira, O. Tutor, I. M. Mel, and C. M. Ar, "Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Aeronáutica °," 2015.
- [13] A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, and T. S. R. C. Murthy, *Synthesis and consolidation of boron carbide : a review*, vol. 55, no. 1. 2010.
- [14] U. de Sevilla, *Desarrollo de TiMMCs vía prensado en caliente. .*
- [15] V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, and M. Chhowalla, "Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 11, pp. 3605–3628, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x.
- [16] A. Hushur, M. H. Manghnani, H. Werheit, P. Dera, and Q. Williams, "High-pressure phase transition makes B₄C boron carbide a wide-gap semiconductor," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 4, 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/4/045403.
- [17] H. Werheit *et al.*, "Raman effect in icosahedral boron-rich solids," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 2, 2010, doi: 10.1088/1468-6996/11/2/023001.
- [18] H. Werheit, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, H. W. Rotter, and K. A. Schwetz, "Some properties of single-crystal boron carbide," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 2, pp. 575–579, 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2003.04.005.
- [19] K. Shirai and S. Emura, "Lattice Vibrations of Boron Carbide," *J. Solid State Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 93–96, 1997, doi: 10.1006/jssc.1997.7321.
- [20] J. Guo, L. Zhang, T. Fujita, T. Goto, and M. Chen, "Pressure-induced depolarization and

- resonance in Raman scattering of single-crystalline boron carbide," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 6, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.060102.
- [21] Y. Q. Li and T. Qiu, "Oxidation behaviour of boron carbide powder," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 444, pp. 184–191, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.08.068.
- [22] J. Wang, Q. Guo, L. Liu, and J. Song, "The preparation and performance of high-temperature adhesives for graphite bonding," vol. 25, pp. 495–501, 2005, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2005.01.006.
- [23] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, and S. Iijima, "Boron-catalyzed multi-walled carbon nanotube growth with the reduced number of layers by laser ablation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 324, no. 1–3, pp. 224–230, 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)00567-4.
- [24] J. Wei, B. Jiang, Y. Li, C. Xu, and B. Wei, "Straight boron carbide nanorods prepared from carbon nanotubes," pp. 3121–3124, 2002, doi: 10.1039/b204792f.
- [25] M. Renzhi and Y. Bando, "High purity single crystalline boron carbide nanowires," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 364, no. 3–4, pp. 314–317, 2002, doi:10.1016/S0009-2614(02)01312-X.
- [26] J. Y. Lao, W. Z. Li, J. G. Wen, and Z. F. Ren, "Boron carbide nanolumps on carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 3, pp. 500–502, 2002, doi: 10.1063/1.1435062.
- [27] W. Norimatsu, K. Hirata, Y. Yamamoto, S. Arai, and M. Kusunoki, "Epitaxial growth of boron-doped graphene by thermal decomposition of B₄C," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 31, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/31/314207.
- [28] N. Liao, Y. Li, S. Jin, Y. Xu, S. Sang, and Z. Deng, "Combined Effects of Boron Carbide, Silicon, and MWCNTs in Alumina-Carbon Refractories on Their Microstructural Evolution," vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1111/jace.14543.
- [29] B. Wang *et al.*, "Multi-walled carbon nanotube-reinforced boron carbide matrix composites fabricated via ultra-high-pressure sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 16, pp. 11084–11095, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03677-4.
- [30] M. Menetrier, T. Shirasaki, A. Derre, A. Tressaud, and S. Flandrois, "Synthesis and characterization of boron-substituted carbons," vol. 38, pp. 1461–1467, 2000.
- [31] N. Liao, Y. Li, S. Jin, S. Sang, and G. Liu, "Reduced brittleness of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) containing Al₂O₃-C refractories with boron carbide," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 698, no. February, pp. 80–87, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.05.045.
- [32] R. S. Salas, "Estudio experimental de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y de óxido de grafeno," POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C., 2017.
- [33] B&W Tek, "Theory of Raman Scattering - B&W Tek." [Online]. Available: <https://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>. [Accessed: 07-Apr-2020].
- [34] METTLER TOLEDO, "Espectroscopia Raman | Instrumentación, introducción y principios." [Online]. Available: https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html. [Accessed: 07-Apr-2020].

- [35] UNED, "sem," *Microscopia electronica*. [Online]. Available: <https://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>. [Accessed: 20-Apr-2020].
- [36] J. Goodge, "Energy-dispersive detector (EDS)," 2011. [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html. [Accessed: 18-May-2020].
- [37] "X-ray Powder Diffraction (XRD)." [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. [Accessed: 18-May-2020].
- [38] *What is X-ray Diffraction? - YouTube*. 2019.
- [39] Anonimo, "REDUCCIÓN DE TAMAÑO. MOLIENDA (I)," 1996. [Online]. Available: https://ocw.bib.upct.es/pluginfile.php/5547/mod_resource/content/1/Tema_4_-_Molienda_I_.pdf.
- [40] A. Q. Fernando, "Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono. Alca Quispe Fernando." p. 1991, 1991.
- [41] Y. Gao and Y. Ma, "Shear-Driven Chemical Decomposition of Boron Carbide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 37, pp. 23145–23150, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b03599.
- [42] Portal de Ingeniería Química, "Pirólisis - Ingeniería Química," 2018. [Online]. Available: <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/361-pirolisis>. [Accessed: 16-May-2020].
- [43] M. B. Colket and D. J. Seery, "Reaction mechanisms for toluene pyrolysis," *Symp. Combust. Technol. Res. Cent.*, vol. 25, no. 1, pp. 883–891, 1994, doi: 10.1016/S0082-0784(06)80723-X.
- [44] C. T. Brooks, S. J. Peacock, and B. G. Reuben, "Pyrolysis of benzene," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, pp. 652–662, 1979, doi: 10.1039/F19797500652.
- [45] D. D. Dicholkar, V. G. Gaikar, and S. Kumar, "Studies on steam pyrolysis of amides as a waste solvent management method," *Energy Procedia*, vol. 7, no. June 2014, pp. 534–539, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.06.074.
- [46] J. Y. Howe, C. J. Rawn, L. E. Jones, and H. Ow, "Improved crystallographic data for graphite," *Powder Diffr.*, vol. 18, no. 2, pp. 150–154, 2003, doi: 10.1154/1.1536926.
- [47] H. L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer, I. Tomandl, and M. Pumera, "Boron and nitrogen doping of graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in a BF₃ or NH₃ atmosphere: Contrasting properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 42, pp. 13146–13153, 2013, doi: 10.1039/c3ta12460f.
- [48] J. G. Naeini, B. M. Way, J. R. Dahn, and J. C. Irwin, "Raman scattering from boron-substituted carbon films J.," vol. 54, no. 1, pp. 144–151, 1996, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.144>.
- [49] Y. A. Kim *et al.*, "Raman spectroscopy of boron-doped single-layer graphene," *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6293–6300, 2012, doi: 10.1021/nn301728j.

- [50] N. P. Stadie, E. Billeter, L. Piveteau, K. V. Kravchyk, M. Döbeli, and M. V. Kovalenko, "Direct Synthesis of Bulk Boron-Doped Graphitic Carbon," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 7, pp. 3211–3218, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00376.
- [51] D. López-Díaz, M. López Holgado, J. L. García-Fierro, and M. M. Velázquez, "Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 37, pp. 20489–20497, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06236.
- [52] M. Kroner *et al.*, "The nonlinear Fano effect," *Nature*, vol. 451, no. 7176, pp. 311–314, 2008, doi: 10.1038/nature06506.
- [53] B. Dec *et al.*, "Gas composition influence on the properties of boron-doped diamond films deposited on the fused silica," *Mater. Sci. Pol.*, vol. 36, no. 2, pp. 288–296, 2018, doi: 10.2478/msp-2018-0046.
- [54] S. Koizumi, C. Nebel, and M. Nesladek, *Physics and Applications of CVD Diamond*. 2000.
- [55] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [56] Y. Kawashima and G. Katagiri, "Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite," *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 14, pp. 10053–10059, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.10053.
- [57] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, and C. Veríssimo, "Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 11, pp. 2202–2211, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.03.003.
- [58] J. C. K. Lam *et al.*, "Vibrational spectroscopy of low-k/ultra-low-k dielectric materials on patterned wafers," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 5, p. 051513, 2011, doi: 10.1116/1.3625099.
- [59] M. Mizuno, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *Femtosecond dynamics of the solvated electron in water studied by time-resolved Raman spectroscopy*. Elsevier B.V., 2004.
- [60] G. Zhang, M. Wen, S. Wang, J. Chen, and J. Wang, "Insights into thermal reduction of the oxidized graphite from the electro-oxidation processing of nuclear graphite matrix," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 1, pp. 567–579, 2018, doi: 10.1039/c7ra11578d.
- [61] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, and H. Okur, "Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 5, pp. 736–740, 2006, doi: 10.1007/BF02705920.
- [62] S. Gandla, S. R. Gollu, R. Sharma, V. Sarangi, and D. Gupta, "Dual role of boron in improving electrical performance and device stability of low temperature solution processed ZnO thin film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 15, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1063/1.4933304.
- [63] K. Y. Xie *et al.*, "Microstructural characterization of boron-rich boron carbide," *Acta Mater.*, vol. 136, no. July, pp. 202–214, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.06.063.
- [64] W. Jiang, G. Nadeau, K. Zaghib, and K. Kinoshita, "Thermal analysis of the oxidation of

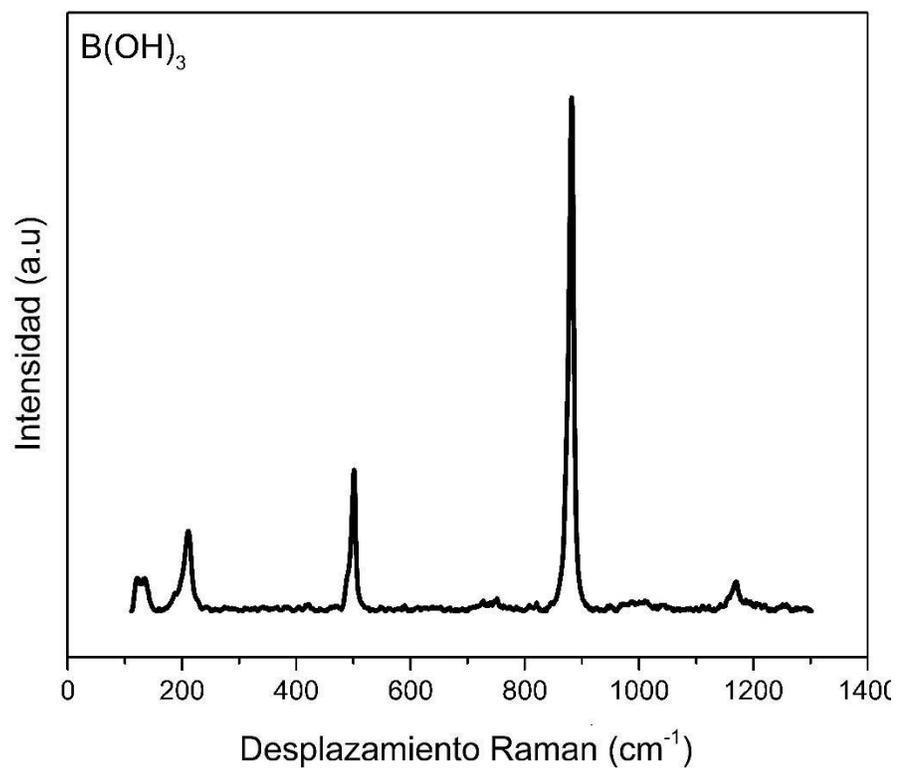


Fig. 39 Espectro Raman del $B(OH)_3$ puro