



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Crecimiento y estudio de nanoestructuras de
carbono sintetizadas sobre láminas de Cu
mediante CVD**

Tesis que presenta

Lic. Brenda Verónica Padilla Teniente

Para obtener el grado de

Maestra en Nanociencias y Materiales

**Director de la Tesis:
Dr. Emilio Muñoz Sandoval**

San Luis Potosí, S.L.P., julio 2022



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “Crecimiento y Estudio de Nanoestructuras de Carbono crecidas en Cu por CVD” presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Brenda Verónica Padilla Teniente** y aprobada el **día de mes de año** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Director

Dr. Florentino López Urías
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Juan Luis Fajardo Díaz
Miembro del Comité Tutorial

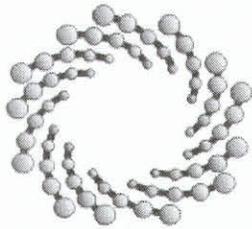


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanoestructuras de Carbono y Sistemas Laminares de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Emilio Muñoz Sandoval.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **1090552** y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Las caracterizaciones presentadas en este trabajo de tesis fueron realizadas en el Laboratorio de Investigaciones en nanociencias y nanotecnología cuya Coordinadora es la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado y bajo la supervisión de los técnicos asociados a este Laboratorio, a saber, M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, el Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra, el Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez,



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

La Secretaría Académica del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 079 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 12 días del mes de julio del año 2022, se reunió a las 08:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías

Presidente

IPICYT

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Secretario

IPICYT

Dr. Juan Luis Fajardo Díaz

Sinodal externo

**Universidad
de Shinshu**

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

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Brenda Verónica Padilla Teniente

sobre la Tesis intitulada:

Crecimiento y estudio de nanoestructuras de carbono sintetizadas sobre láminas de Cu mediante CVD

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

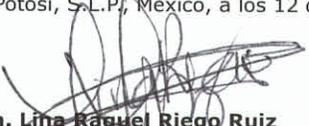
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 10:35 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe la Secretaría Académica 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 12 días del mes de julio de 2022.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dra. Lina Raquel Riego Ruiz
Secretaría Académica


IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicatorias

A Dios por el don de la vida y la oportunidad de compartirla

A mis padres Verónica y Narciso y a mi hermano Oscar por depositar su confianza en mí y por su apoyo incondicional a lo largo de todo este proceso

Agradecimientos

A mis padres y mi hermano por apoyarme en cada decisión y vivir conmigo esta etapa.

Muy especialmente al doctor Emilio Muñoz por aceptar dirigir el proyecto de investigación, por compartir sus conocimientos conmigo y por su paciencia y compromiso hacia conmigo.

A mis compañeros de laboratorio Verónica, Sayma, Felipe, Brenda, Pancho, Paco con quienes compartí muchas aventuras, anécdotas y me ayudaron a resolver dudas, problemas y dificultades dentro y fuera del laboratorio.

A mis compañeros de generación Azu, Alexandra, Nayeli, Vero, Uziel y Pancho porque a pesar de la distancia supimos unirnos como grupo, acompañarnos y ayudarnos entre todos.

A todos mis profesores de maestría por su esmero, dedicación y paciencia durante las clases en línea.

A mis amigos Karla Díaz, Ruth Cabrera, Grecia Cedillo, Chely Enciso, Ariana Álvarez, León y Pablo Hernández, Jesús Vanegas, Miguel Acuña y todos los demás que de alguna u otra manera estuvieron acompañándome todo este tiempo, alentándome y dándome consejos que sin su compañía todo hubiera sido complicado.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología por permitir el uso de los equipos de caracterización para mi trabajo de tesis. En particular a la M. en C. Ana Iris, a la M. en C. Beatriz Adriana, al Dr. Héctor Silva y al Dr. Ignacio Becerril, técnicos de dicho Laboratorio y a su coordinadora la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su apoyo para el uso de las instalaciones del LINAN.

Índice

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Índice de Tablas	x
Índice de Figuras	xi
Resumen	xvi
Abstract	xvii
Capítulo 1: Introducción	- 18 -16
1.1 Breve antecedente	- 18 -16
1.2 El carbono	- 18 -16
1.3 Las nanoestructuras de carbono	- 18 -16
1.4 La fabricación de las nanoestructuras de carbono	- 20 -18
Justificación	- 27 -25
Hipótesis	- 27 -25
Objetivos generales	- 27 -25
Objetivos específicos	- 27 -25
Capítulo 2: Metodología	- 28 -26
2.2 Materiales	- 29 -27
2.2.1. Sustancias químicas	- 29 -27
2.2.2. Materiales de apoyo para el proceso	- 31 -29
2.2.3. Componentes del equipo de CVD	- 35 -33
2.3 Metodología de fabricación	- 39 -37
2.3.1. Preparación del sustrato	- 39 -37
2.3.2. Tubo de cuarzo	- 39 -37
2.3.3 Conexión del nebulizador	- 41 -39
2.3.4. Conexión del sistema de enfriamiento	- 43 -40
2.3.5. Conexión de todo el sistema	- 44 -42
2.3.6. Desconexión del sistema	- 47 -44
2.4 Muestras obtenidas	- 47 -45
Capítulo 3	- 54 -52
Resultados	- 54 -52
3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	- 54 -52
3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	- 61 -59
3.3 Espectroscopia Raman	- 69 -67
3.4 Difracción de rayos X	- 71 -69
Capítulo 4	- 75 -73
Discusión, Resultados y Perspectivas	- 75 -73
4.1. Discusión	- 75 -73
4.2 Conclusiones	- 76 -74
4.3 Perspectivas	- 77 -75
Anexo 1	- 79 -77

A1.1 Metodología de caracterización.....	<u>- 79 -77</u>
1.1. SEM.....	<u>- 79 -77</u>
1.1.1 Preparación de la muestra.....	<u>- 81 -78</u>
1.2. TEM.....	<u>- 84 -81</u>
1.2.2. Funcionamiento del proceso de un TEM.....	<u>- 84 -82</u>
1.2.3. Preparación de la muestra.....	<u>- 85 -83</u>
1.3. Raman.....	<u>- 88 -85</u>
1.3.1. Preparación de la muestra.....	<u>- 89 -86</u>
1.4. DRX.....	<u>- 90 -87</u>
1.4.1. Preparación de la muestra.....	<u>- 91 -88</u>
Bibliografía.....	<u>- 94 -91</u>

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Pesos de los nanotubos de carbono obtenidos en el tubo.....	46
Tabla 2.2. Zonas de la síntesis donde hubo mayor producción de nanotubos de carbono.....	76
Tabla 3.1. Planos cristalográficos de del Cu según la carta cristalográfica 00-004-0836.....	68

Índice de Figuras

- Figura 2.1.** Sustancias químicas utilizadas en todo el proceso de síntesis. a) Etanol; b) isopropanol; c) acetona; d) jabón comercial; e) metanol; f) bencilamina; g) ferroceno; h) gas hidrógeno-argón.....29
- Figura 2.2.** Materiales de apoyo para el proceso de síntesis. a) varilla de acero metal; b) cinta de teflón; c) pinzas de acero inoxidable; d) pinzas de tres dedos; e) vasos de precipitado; f) regla y plumón; g) toallas Kimtech; h) papel; i) baño ultrasónico; j) la grasa de vacío; k) grapas; l) soportes; m) papel aluminio comercial kirkland.....32
- Figura 2.3.** Componentes del CVD, a) láminas de cobre doble cara de 3M; b) vaso de vidrio y nebulizador; c) generador de frecuencias; d) fluxómetro digital; e) tubo de cuarzo; f) tapones de neopreno; g) conectores; h) condensador de Leibig; i) trampa de vidrio para vacío; j) mangueras; k) horno tubular; l) campana de extracción.....36
- Figura 2.4.** Representación esquemática del tubo de cuarzo con las conexiones correspondientes.....38
- Figura 2.5.** Cuerpo de nebulizador donde se aprecian las conexiones con terminación en rosca hacía el serpentín para el agua de enfriamiento (flecha azul), la conexión en rosca para el gas de arrastre (flecha amarilla) y la conexión al generador de frecuencias (flecha roja).....39
- Figura 2.6.** Condensador de Leibig sobre el soporte (parte exterior) trampa colocada a la altura requerida en el soporte (interior), al mismo tiempo se pueden observar las conexiones con las mangueras.....42

Figura 2.7. Sistema de CVD montado y listo para iniciar la síntesis.....	44
Figura 2.8. Fotografía de las 5 síntesis realizadas, a) a 750° C; b) a 800° C; c) a 850° d) a 900° C; e) a 950° C.....	46
Figura 2.9. Representación de los sustratos después de ser cortados y etiquetados para un mejor análisis.....	47
Figura 2.10. Ilustración de una de las muestras recolectadas al raspar el tubo, del lado izquierdo se observa el material sobre la báscula y de lado derecho el material recolectado.....	48
Figura 2.11. Muestra siendo sometida a oxidación.....	50
Figura 3.1. Micrografías panorámicas de las muestras de estudio, a) muestra ZI-750, b) ZII-750 aparentemente con buena producción de nanotubos de carbono; c) muestra ZI-850, d) muestra ZII-850, donde posiblemente se encuentra la mayor producción de nanotubos de carbono.....	53
Figura 3.2. Comparación a 200 nm de la zona I, a) síntesis 750°, b) síntesis 850° C.....	54
Figura 3.3. Muestran las micrografías de electrones secundarios con una escala de 2.5 µm. a) De la síntesis a 750° C y b) de la síntesis a 850° C, en ambas se muestran los nanotubos de carbono parecen decorados con nanopartículas.....	55

Figura 3.4. Micrografía a escala de 500 nm. a) Referente a las estructuras formadas a 750° C, b) Muestra los nanotubos decorados a 850° C.....	57
Figura 3.5. Micrografía de electrones retrodispersados de ZII-850.....	58
Figura 3.6. Muestra las micrografías con una escala de 200 nm, a) muestra ZI-850 y b) muestra ZII-850.	58
Figura 3.7. Análisis EDS de la ZII-850.....	59
Figura 3.8. Micrografías panorámicas de las cuatro muestras analizadas donde se observan las diferencias entre posición y temperatura, a) ZI-750, b) ZII-750, c) ZI-850, d) ZII-850.....	59
Figura 3.9. Micrografía correspondiente a la síntesis de 750° de la zona I.....	63
Figura 3.10. 750 zona II de nanotubos de carbono.....	64
Figura 3.11. Micrografía correspondiente a la síntesis de 850° de la zona I.....	66
Figura 3.12. Micrografía correspondiente a la síntesis de 850° de la zona II.....	70

Figura 3.13. Espectroscopia Raman de las cuatro muestras, de arriba hacia abajo se enlistala zona I, después la zona II para 750° C ambas, posteriormente la zona I y finalmente la zona II de 850° C.....70

Figura 3.14. Patrón de difracción de rayos X de las cuatro muestras, de arriba hacia abajo las primeras dos son de 750° C, la superior de la zona I y posteriormente la zona II. el verde y el morado corresponden a la síntesis de 850° C de la zona I y zona II respectivamente.72

Figura 3.15. Acercamiento en el rango de 15° a 30° donde se puede observar el pico característico del grafito.....73

Figura A1.1. Pines con la cinta de carbono previamente montados en las cajas y que fueron utilizados para este análisis..... 82

Figura A1.2. Fotografía final de las muestras montadas listas para el análisis.82

Figura A1.3. ESEM FEI QUANTA 200.....83

Figura A1.4. a) Muestra en proceso de preparación para TEM. Frasco después de sonificarlo en etanol por un periodo de tiempo de 30 minutos. En esta ocasión es muy fácil de identificar el cambio de coloración de la sustancia. b) Colocación de la muestra en la rejilla de cobre. c) Muestra antes de meterla al horno.....84

Figura A1.5. HR-TEM FEI TECNAIF30 (300 keV).....	87
Figura A1.6. Imagen de las muestras preparadas para análisis Raman, se muestran las primeras 10 muestras montadas.	89
Figura A1.7. Muestra para el análisis de rayos X.....	89
Figura A1.8. Difractómetro de Rayos X SmartLab RIGAKU.....	91

Resumen

Crecimiento y estudio de nanoestructuras de carbono sintetizadas sobre láminas de Cu mediante CVD

Las nanoestructuras de carbono son actualmente una de las áreas de investigación más recurridas para realizar investigación de frontera y alto impacto. En particular, estas nanoestructuras han sido propuestas para investigaciones novedosas tales como transporte de fármacos, sensores electroquímicos y almacenamiento de energía. En este trabajo, fabricamos nanoestructuras de carbono en sustratos de cobre mediante el método de depósito químico de vapor o CVD por sus siglas en inglés, usando como precursores de carbono y nitrógeno, bencilamina y ferroceno. Este último proporciona también el catalizador. Las muestras se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de transmisión, mediante las cuales se estudiaron las características morfológicas y las propiedades físicas y químicas. Un total de cinco síntesis fueron realizadas donde se varió la temperatura con intervalos de 50 °C, iniciando con una temperatura de 750 °C. Se muestra que la temperatura de síntesis es un factor importante para definir sus morfologías y por tanto, las propiedades de estos nanomateriales. Las nanoestructuras de carbono fabricadas exhiben morfologías muy peculiares y únicas que permiten proponerlas para aplicaciones electroquímicas.

Palabras clave: Nanoestructuras de carbono, Sustratos de Cobre, depósito químico de vapor, bencilamina, ferroceno.

Abstract

Growth and study of carbon nanostructures synthesized on Cu foils by CVD

Carbon nanostructures are one of the most famous frontiers and high-impact research areas. In particular, these nanostructures have been proposed for novel research such as drug delivery, electrochemical sensing, and energy storage. In this work, we fabricated carbon nanostructures on copper substrates using the chemical vapor deposition or CVD method, with benzylamine and ferrocene as carbon and nitrogen precursors. The latter also provides the catalyst. The samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy, through which the morphological characteristics and physical and chemical properties were studied. A total of five syntheses were performed where the temperature was varied with intervals of 50 °C, starting with a temperature of 750 °C. It is shown that the synthesis temperature is an essential factor in defining their morphologies and, therefore, the properties of these nanomaterials. As a result, the fabricated carbon nanostructures exhibit very peculiar and unique morphologies that allow them to be proposed for electrochemical applications.

Key words: Carbon nanostructures, copper, chemical vapor deposition, morphology, electrochemical.

Capítulo 1: Introducción.

1.1 Breve antecedente.

Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono han sido ampliamente estudiados por sus excelentes propiedades electrónicas y mecánicas que ha motivado una multitud de aplicaciones (Ramírez-Aparicio et al., 2021). Este importante campo científico se ha desarrollado rápidamente debido a que distintos grupos de investigación han logrado avances significativos en cuestión de síntesis, caracterización, y principalmente en desarrollar aplicaciones para la vida cotidiana.

La importancia de los nanomateriales de carbono radica principalmente en las propiedades físicas y químicas que el átomo de carbono exhibe como tal y también como parte de estructuras cristalinas o no cristalinas de una o varias dimensiones. Por tanto, se iniciará la presentación del trabajo de tesis enunciando las características de este elemento de la tabla periódica.

1.2 El carbono

El carbono tiene cuatro electrones en su último nivel energético que al formar el grafito se convierte en una banda que en estado sólido se denomina banda de valencia. Esta banda de valencia está determinada principalmente por la estructura del material en cuestión. La banda de valencia del diamante, por ejemplo, tiene características muy diferentes que la banda de valencia del grafito. La configuración del carbono en estado fundamental es $2s^2 2p^2$. El diamante y el grafito son considerados como formas alotrópicas del carbono.

1.3 Las nanoestructuras de carbono

Por otra parte, con el descubrimiento primeramente del fullereno en 1985 por tres investigadores entre ellos Harold Walter Kroto y posteriormente de los nanotubos de carbono (NTC) en 1991 por Iijima et al. (Iijima et al, 1991), estas dos nuevas formas fueron considerados como una nueva forma de carbono puro. El fullereno

se visualiza como un balón de fútbol formado por hexágonos unidos entre sí y el nanotubo de carbono como una red de carbono hexagonal enrollado. Hay dos tipos de nanotubos de carbono, los monocapa (SWNTs, por sus siglas en inglés) y los multicapa (MWNTs, por sus siglas en inglés) (Terrones et al, 2003).

El crecimiento de nanotubos, conocidas antes como fibras, de carbono han sido objeto de estudio de varios grupos de investigadores, tal es el caso de Endo y su grupo que preparó dichas fibras pirolizando una mezcla de benceno e hidrógeno a unos 1000° C y que posteriormente fueron estudiadas en alta resolución en un microscopio electrónico de transmisión (Oberlin et al., 1976). Estas fibras de carbono tienen varias formas externas y contienen un tubo hueco con un diámetro que varía de 20 a más de 500 Å a lo largo del eje de la fibra. Consisten en apilamientos arreglados en forma turbostrático de láminas de carbono, enrolladas y paralelas al eje de la fibra. Están dispuestas concéntricamente como la "estructura de anillo anual de un árbol", así fue como los autores describieron las novedosas estructuras de carbono recientemente encontradas.

No fue hasta que Iijima reportó la preparación de un nuevo tipo de estructura de carbono finita que consistía en tubos en forma de aguja (Iijima et al, 1991). Estos tubos fueron preparados mediante el método de descarga de arco eléctrico. Cada átomo de carbono está ordenado de manera hexagonal y de modo helicoidal sobre el eje del tubo. Fue un descubrimiento que se realizó mediante microscopio electrónico de transmisión.

A 30 años del aniversario del descubrimiento del buckminsterfullereno (C₆₀) en 2016 se hablaba del carbono como un elemento con mucho potencial para distintas aplicaciones. Esto debido a que sus forma alotrópicas, tales como el fullereno o el nanotubo de carbono, son estructuras únicas que han estado en el primer plano de la nanotecnología (Zhang et al., 2016). Se mencionó que los materiales de carbono tienen aplicaciones que se usan en el estudio del medio ambiente, en energías sustentables, entre otras.

1.4 La fabricación de las nanoestructuras de carbono

Existen distintos métodos de fabricación de nanomateriales de carbono tales como descarga de arco eléctrico, (Arora and Sharma, 2014), ablación láser (Arepalli et al., 2004) y depósito químico de vapor (Kumar and Ando, 2010) o CVD por sus siglas en inglés, siendo este último una técnica muy común de producción a gran escala debido a su versatilidad, simplicidad y bajo costo, el método de CVD es el más apropiado para el crecimiento de nanotubos de carbono (Li et al., 1996).

El proceso de formación de nanotubos de carbono usando CVD es extensamente utilizado por dos razones principales; la primera, es que se obtienen nanotubos de carbono en grandes cantidades a temperaturas más bajas que con descarga de arco eléctrico o ablación láser; la segunda razón es que el catalizador se puede colocar selectivamente en regiones específicas o dentro del hidrocarburo. Es un método efectivo para la fabricación a gran escala de nanotubos de carbono debido a su versatilidad y bajo costo.

Se han desarrollado varias variantes del método de CVD, dando como resultado los siguientes:

- MOCVD Metalorgánico CVD: los componentes metalorgánicos son usados como precursores.
- PECVD Plasma mejorado CVD: el plasma excitado por un campo o un microondas es usado para mejorar la velocidad de la reacción, ya sea que sea calentando el sustrato o disociando directamente las moléculas precursoras fotolíticamente.
- LPCVD Baja presión CVD
- AACVD Asistido por aerosol CVD: usa el líquido no volátil como un precursor, se alimenta como un aerosol al reactor del CVD.

Dos de los puntos importantes en la fabricación de nanotubos de carbono es la eficiencia y calidad con que se producen. El rendimiento y la calidad de los

nanotubos de carbono están dadas por factores tales como la composición química del precursor, el tiempo de crecimiento, la temperatura del horno que sirve de reactor, así como la posición de los catalizadores dentro de éste, entre otros. Sin embargo, una forma de mejorar las propiedades y la eficiencia de los nanotubos es dopándolos, es decir, agregando un heteroátomo en su red gráfica. En nuestro grupo se ha trabajado por mucho tiempo en el dopaje con el átomo de nitrógeno. Lo anterior es esencial para mejorar sus propiedades físicas y químicas en aplicaciones, aunque la mayor de las veces el grado de grafitización es afectado negativamente.

[Sánchez-Salas et al., \(Sanchez-Salas, 2021\)](#) fabricaron nanotubos de carbono mediante el método de CVD asistido por aerosol a una temperatura de 850°C y usando bencilamina con ferroceno como precursores, ellos concluyen que las propiedades de fisicoquímicas de los nanotubos dependen fuertemente del lugar de crecimiento dentro del tubo de cuarzo.

También, se han publicado trabajos de síntesis de nanoesponjas de carbono dopadas con nitrógeno usando diferentes precursores de carbono y nitrógeno con el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol con dos nebulizadores separados. En este caso, los precursores utilizados fueron bencilamina (BZ)-tolueno, BZ-urea, BZ-piridina, BZ-1,2,diclorobenceno (con el 2.5 wt%) y BZ-1,2 diclorobenceno (con el 12 wt% de ferroceno como catalizador) a una temperatura de 1020° ([Zhu, et al., 2021](#)).

En una síntesis por CVD se investigaron los efectos de oxidación térmica de tiempo prolongado de nanoestructuras de carbono multicapa a 330° C en aire. Se sintetizaron estas estructuras con precursores como bencilamina con ferroceno a 850° C durante 30 minutos ([García-Betancourt et al., 2020](#)). Observaron que la oxidación térmica en aire a largo tiempo prolongado favorece la formación de dopaje de nitrógeno pirrónico. Cuando los NTC son tratados con ácido, el área superficial se duplica y se presenta una capacitancia de doble capa que podría ser ventajosa para aplicaciones energéticas.

Cortés- López et al. ([Cortés-López et al., 2019](#)) presentan la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno por pirolisis de soluciones de bencilamina, ferroceno, tiofeno y una mezcla base de isopropanol, todo esto por el CVD asistido por aerosol a una temperatura de 1020° C por 4 horas. Ellos demostraron que sus nanoesponjas sintetizadas con isopropanol tienen una alta concentración de oxígeno en su superficie, lo cual en los estudios de voltametría cíclica se observan corrientes anódicas y catódicas que pueden ser usadas en aplicaciones electroquímicas tales como en dispositivos de almacenamiento de energía.

El mismo método de CVD asistido por aerosol fue utilizado por Rodríguez-Corvera, et al. ([Rodríguez-Corvera et al., 2019](#)), pero ahora involucrando la nebulización de una mezcla compuesta por ferroceno (98%), tiofeno (99%), etanol (99.70%) y una combinación de precursores de nitrógeno como piridina, acetonitrilo, urea y bencilamina, a 1020° C por 4 horas. Los autores encontraron que la estructura de fibras de carbono se ven alteradas con el precursor de nitrógeno y que estos tienen una excelente actividad electroquímica que podrían ser utilizados como un sensor o como un ánodo para materiales de ion-litio.

Siguiendo con el mismo método de depósito, montado con dos nebulizadores, Muñoz-Sandoval et al. ([Muñoz-Sandoval et al., 2018](#)) sintetizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a 930, 960, 990 y 120° C durante 40 minutos. Uno de los nebulizadores contenía una solución de etanol y tiofeno (0.124 wt%) y ferroceno (1.252 wt%) y el otro contenía B una solución de bencilamina que contenía tiofeno (0.5 wt%) y ferroceno (2.5 wt%). Las nanoesponjas obtenidas las clasificaron de acuerdo con el lugar de crecimiento dentro del reactor. El enfoque de los dos nebulizadores promueve el crecimiento de fibras de carbono en zigzag y nanocintas de grafito cerca de la entrada del reactor.

En un artículo posterior, Cortés-López et al. ([Cortés-López et al., 2018](#)) obtuvieron una alta producción de esponjas de nanotubos de carbono mediante la síntesis a

1020° C por 4 horas en CVD asistido por dos nebulizadores para alimentar el reactor. Las soluciones del precursor de carbono, nitrógeno y de las nanopartículas catalizadores fueron preparadas variando las concentraciones de ferroceno y tiofeno. Ellos usaron cuatro soluciones en total.

A la par de estos trabajos experimentales, se tiene también que los materiales de carbono dopados con fósforo son un candidato prometedor para dispositivos de almacenamiento de energía, filtración de agua, detección molecular, transporte de spin y computadoras cuánticas ópticas ([López-Urías et al., 2021](#)).

En este sentido se ha investigado la incorporación de fósforo en nanocintas de grafeno prístino y defectuoso. Este trabajo de investigación es teórico y se utilizaron cálculos de teoría funcional de densidad de primeros principios. Se concluyó que el dopaje y la funcionalidad modifican la estructura y las propiedades electrónicas y magnéticas de los materiales de carbono.

Con el mismo método de depósito químico de vapor asistido por aerosol se han hecho una gran variedad de trabajos, tal es el caso de [Quevedo et al., 2021](#)) que con un arreglo de dos hornos tubulares y usando una mezcla de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y NiO como fuente de catalizador lograron producir nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Con esta combinación, ellos obtuvieron nuevos materiales híbridos de carbono. Los nanotubos de carbono de muchas capas, dopados con nitrógeno, presentaron excelentes propiedades para aprovecharse en electroquímica y ferromagnéticas como sensores moleculares.

Por otro lado, [Rodríguez-Corvera et al., 2021](#)) utilizando también el método de DQVAA a una temperatura de 850 °C en un arreglo de dos hornos, crecieron nanomateriales de carbono híbrido consistentes en nanopartículas de FeS incrustadas en los nanotubos de carbono. Emplearon una solución nebulizada que contenía n-hexano y ferroceno como fuente de carbono y hierro.

En un enfoque distinto a los que usualmente nuestro grupo usaba Jiménez-Ramírez et al. ([Jimenez-Ramirez et al., 2020](#)) fabricaron nanotubos de carbono utilizando como precursor de catalizador un material natural, el cual es obtenido de bandas delgadas de rocas sedimentarias conocido como formación de hierro bandeado (BIF, por sus siglas en inglés). El método de fabricación de los NTC fue primeramente una reducción del material por 15 minutos a una temperatura de 620° C usando una mezcla de Ar e H₂ durante 40 minutos. Posteriormente otra a 850 °C se pasó un flujo de una mezcla de gases de H₂ y Ar y con bencilamina pura nebulizada. Con el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol y con la configuración a dos hornos obtuvieron morfologías controladas de nanotubos de carbono multicapas dopados con nitrógeno, estos nanotubos tienen aspecto similar a una esponja.

Por otra parte, Fajardo-Díaz et al. ([Juan Luis Fajardo-Díaz et al., 2019](#)) sintetizaron nanotubos de carbono helicoidales y nanofibras de grafeno apiladas usando una lámina de cobre como catalizador y sustrato, y etanol evaporado como precursor de carbono. La lámina de cobre fue previamente limpiada por baño ultrasónico con etanol, isopropanol y acetona durante 1 hora. La síntesis se llevó a cabo a 980 °C. Después de la síntesis, encontraron una gran variedad de morfologías de carbono, pasando desde el crecimiento del grafito a altas temperaturas hasta la formación de nanotubos de carbono helicoidales y nanofibras de carbono apiladas.

En otra investigación, el grupo también sintetizó estructuras de cinturones de carbono dopados con nitrógeno conteniendo nanofibras de carbono arrugadas sobre láminas de Co/Cu. La síntesis consistió primeramente en limpiar mediante baño ultrasónico sustratos de Si/SiO₂ en acetona, después usando etanol y finalmente isopropanol, cada uno duró aproximadamente 30 minutos, se secaron con gas N₂. Posteriormente, se utilizó el sistema de *sputtering* para depositar cobalto y cobre sobre las láminas. Finalmente, usando el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol, configurado con dos hornos, el primero a

una temperatura de 750° C y el segundo a 850° C por 120 minutos ([Fajardo-Díaz et al., 2018](#)).

Fajardo-Díaz et al. ([Juan L. Fajardo-Díaz et al., 2019](#)) demostraron que las láminas de cobre son un sustrato muy efectivo para la producción de estructuras gráficas tubulares de formas helicoidales y tipo espiga. Para esto, se limpiaron las láminas de cobre de manera secuencial por baño ultrasónico usando etanol, isopropanol y acetona por 1 hora en cada caso. Después se secaron las láminas a 65 °C por 5 minutos. El método de crecimiento fue depósito químico de vapor catalítico a 980° C por una hora, donde el gas acarreador fue H₂/Ar.

En otro trabajo ([Acauan et al., 2021](#)), se reporta un enfoque de activación diferente en la superficie de cobre para producir diferentes tipos de nanomateriales. Proponen, además, el mecanismo de fabricación de estos nanomateriales de carbono en sustratos de cobre. Los sustratos fueron delgadas láminas de cobre previamente sonicadas en acetona e isopropanol por cinco minutos. Usando el método de CVD y a distintas temperaturas, de 250 y 400° C, después de 480 a 700° C. Los autores concluyeron que los nanomateriales de carbono crecidos en contacto directo con cobre tienen varias aplicaciones, especialmente en el campo de almacenamiento de energía electroquímica, como son las baterías de iones.

Los trabajos anteriores que se han descrito anteriormente nos permitieron diseñar un experimento para fabricar nanoestructuras de carbono. Si bien es claro que sustratos de cobre son muy efectivos para la fabricación de grafeno, no se ha investigado ampliamente su uso para crecimiento de nanotubos de carbono. Es muy posible que sus propiedades fisicoquímicas determinen distintas morfologías a las que hemos visto en los trabajos donde usan este material como sustrato ([Lourdes Agüí et al.](#)), ([Terrones, 2003](#)).

En el presente trabajo utilizamos el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol (*Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition*, AACVD) para producir

nanoestructuras de carbono en sustratos de Cu bajo distintas condiciones de síntesis. Se hizo una variación de temperatura. El precursor de nitrógeno, carbono y del catalizador fue una mezcla de bencilamina y ferroceno. Como reactor se usó un tubo de cuarzo de 60 cm de longitud, con diámetro interior de 26 mm y diámetro exterior de 29 mm. Se usó un horno tubular y todos los demás instrumentos necesarios dentro de este tipo de método. Esta tesis consta de cuatro capítulos. El primero correspondiente a la introducción, donde se presentan los antecedentes del trabajo realizado, desde los inicios de los nanotubos de carbono hasta los trabajos más actuales. El capítulo dos describe detalladamente todos los materiales utilizados, los equipos con los que se llevaron a cabo las síntesis, así como los equipos que posteriormente se utilizaron para la caracterización de nuestras nanoestructuras de carbono. En el capítulo tercero se exponen los resultados de las síntesis, así como los obtenidos en los métodos de caracterización. La discusión de los resultados está dada en el capítulo cuatro, donde se concluyen los resultados anteriores y se proponen perspectivas del presente trabajo.

Justificación

Distintos tipos de métodos de crecimiento se han utilizado para sintetizar nanoestructuras de carbono siendo el que más resalta por su eficiencia, calidad y producción en bulto el método de depósito químico de vapor CVD por sus siglas en inglés. Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno han sido estudiados por sus excelentes propiedades y aplicaciones en electroquímica. Usar un sustratos y catalizadores metálicos ayudaran a mejorar sus propiedades.

Hipótesis

Es posible fabricar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sobre un sustrato de cobre y usando ferroceno como precursor del catalizador y bencilamina como precursor de carbono y nitrógeno.

Objetivos generales

Crear nanotubos de carbono sobre sustratos de cobre usando el método de AACVD como método de síntesis y con bencilamina como precursor de carbono y nitrógeno y como precursor del catalizador el ferroceno.

Objetivos específicos

- Sintetizar a diferentes temperaturas nanoestructuras de carbono sobre cobre.
- Caracterizar con equipo especializado las propiedades morfológicas y estructurales las nanoestructuras fabricadas
- Estudiar los efectos del sustrato de cobre sobre las nanopartículas catalizadoras y sobre las morfologías de las nanoestructuras de carbono.

Capítulo 2: Metodología

La investigación científica en ciencia de materiales o nanomateriales requiere de un análisis detallado de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización. Este análisis nos dará respuestas sobre las propiedades que presenten los nanomateriales o materiales en investigación. Es muy importante que cada una de las caracterizaciones que se realicen sean lo más rigurosas posibles, evitando a toda costa alguna afectación externa que perturbe la investigación.

En la ciencia de nanomateriales puede ser crítico que se contamine la muestra durante la realización de un experimento ya que perturbaría fuertemente un resultado. Por lo tanto, hay que realizar los experimentos de la manera lo más cuidadosa posible. Por otro lado, las técnicas de caracterización usadas en la investigación de nanomateriales nos permiten distinguir agentes externos que hayan intervenido ya que mediante ellas aparecen elementos y compuestos que no hayan sido considerados desde el principio lo que claramente significa contaminación en la muestra. Es necesario realizar distintos tipos de análisis debido a que las superficies de estos pueden ser alteradas o modificadas gracias a algún dopaje o por la forma de empelar la síntesis. En este caso fueron cuatro distintos métodos de análisis, por microscopio electrónico de Barrido o *SEM* por sus siglas en inglés, microscopio electrónico de transmisión mejor conocido como *TEM* en su acrónimo en inglés, espectroscopia Raman y difracción de rayos X.

En el presente trabajo de tesis se emplearon diversos materiales e instrumentos de laboratorio, así como equipos de caracterización que fueron esenciales durante todo el proceso de fabricación y caracterización. En el presente capítulo se describen los materiales utilizados, así como la descripción de la experimentación y el funcionamiento de los equipos de análisis.

Cabe mencionar que la descripción de la fabricación, así como de otras metodologías se explicaron lo más detallada posible para que en un futuro puedan ser utilizadas por otros colegas o para fines de reproducibilidad.

2.2 Materiales

Para la correcta fabricación de nanotubos de carbono son necesarios materiales específicos. En esta sección se describirán cada uno de los materiales empleados para la síntesis de nanotubos de carbono, dividiéndolos según su uso que van desde las sustancias químicas, pasando por los materiales de soporte para las síntesis, materiales de apoyo y finalmente los materiales que se utilizaron para el montaje de todo el equipo de síntesis. Del mismo modo, en el presente capítulo se describe el proceso experimental utilizado.

2.2.1. Sustancias químicas

Se utilizaron diversos alcoholes con la finalidad de limpiar y desinfectar todos los instrumentos y herramientas de laboratorio. Entre ellos se encuentra el etanol (figura 2.1.a) al 96° y cuya fórmula química es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Karal) y peso molecular de 46.07 g/mol. En la figura 2.1.b se muestra el alcohol isopropílico al 99.92% con fórmula química $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ y 60.10 g/mol de peso molecular (CTR Scientific) que fue utilizado. La acetona $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ al 99.92% (figura 2.1.c) y su peso atómico es 58.08 g/mol (CTR Scientific). Adicionalmente se utilizó metanol CH_3OH con una pureza de 99.977% marca CRT Scientific (2.1.e) y su peso molecular es de 32.04 g/mol.

Los líquidos precursores empleados durante la síntesis y que además fueron la fuente de carbono y nitrógeno fueron la bencilamina al 0.5% en peso de ferroceno.

La bencilamina (Sigma-Aldrich, 99.00%) que se presenta en la [figura 2.1.f](#) es la fuente de carbono para el desarrollo de toda la síntesis además de que también provee los heteroátomos de nitrógeno para el dopaje correspondiente. Su fórmula química es $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ y su peso atómico es 107.15 g/mol. Es una sustancia líquida

incolora o amarilla clara, tóxica e inflamable. Por otra parte, el ferroceno (Sigma-Aldrich 98.00%) que sirve como fuente de carbono y como fuente de material catalítico que en este caso es el hierro y se muestra en la [figura 2.1.g](#). Su fórmula química lineal es $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ con peso molecular de 186.03 g/mol, es un sólido inflamable, nocivo de color amarillo muy oscuro o naranja.

El gas de arrastre fue gas comprimido de hidrógeno–argón (Criogas, 5% H_2 , 95% Ar). Este gas es utilizado durante toda la síntesis y cumple la función de acarrear los precursores nebulizados. La razón de elegir este gas es debido a que es mayormente un gas inerte por la estructura que presenta cada uno de estos elementos, y su reacción con los demás elementos del líquido nebulizado precursor o del sustrato durante todo el proceso de síntesis, cumple principalmente la función de transportar. El contenido de hidrógeno es mínimo, pero permite obtener nanotubos de carbono de buena calidad eliminando dentro de lo posible carbones no cristalinos a las temperaturas de síntesis.

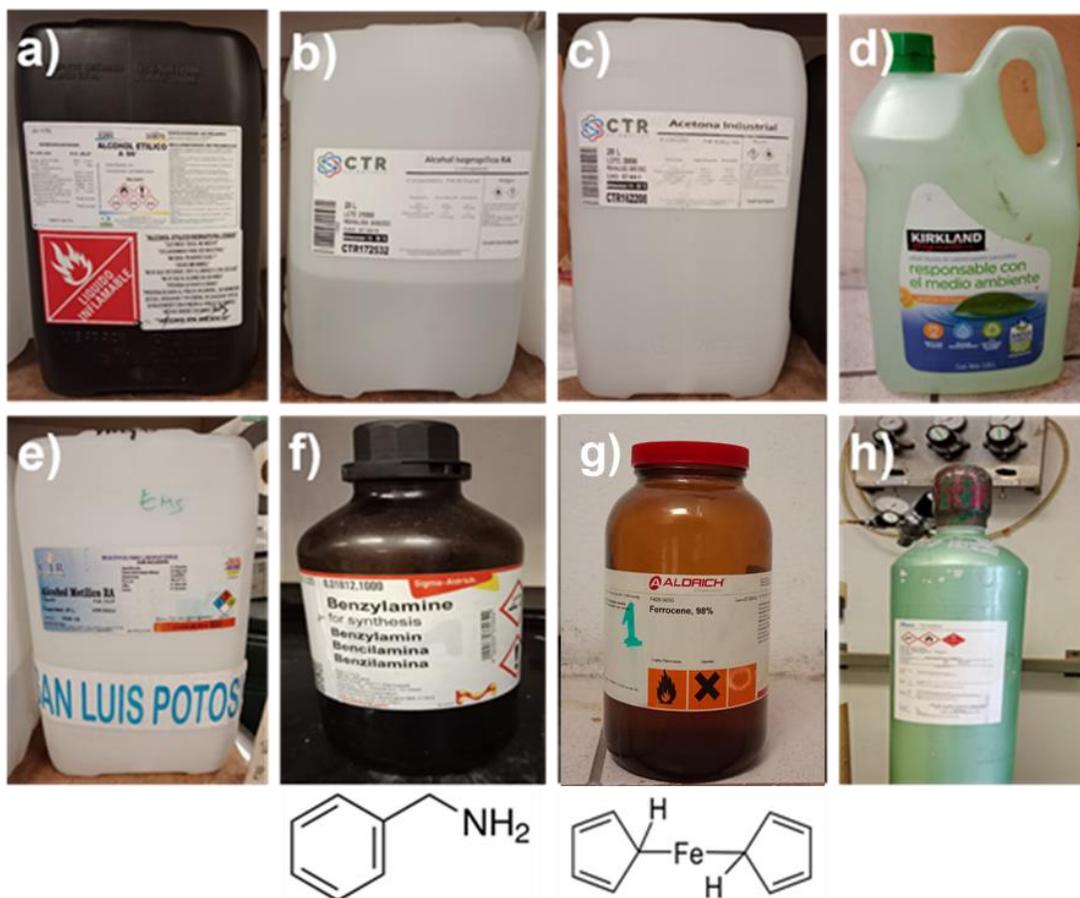


Figura 2.1. Sustancias químicas utilizadas en todo el proceso de síntesis. a) Etanol; b) isopropanol; c) acetona; d) jabón comercial; e) metanol; f) bencilamina; g) ferroceno; h) gas hidrógeno-argón.

2.2.2. Materiales de apoyo para el proceso

La varilla de acero metal con punta redonda cilíndrica que sirve para introducir el sustrato a lo largo del tubo reactor o para también raspar y de esta forma quitar el material producido que se adhiere en las paredes internas alrededor del tubo de cuarzo después de que la síntesis haya terminado se muestra en la [figura 2.2.a](#).

Cinta de teflón (Coflex) como se puede ver en la [figura 2.2.b](#), esta cinta se utiliza para sellar las uniones entre el cuello de ganso hecho de vidrio y el tubo de cuarzo por un lado y el tubo de cuarzo y el condensador que son parte del montaje de CVD. Estas partes del equipo del CVD son de vidrio que resiste temperaturas de trabajo desde 190° C a los 370° C.

Una de las herramientas de apoyo indispensables son las pinzas de acero inoxidable. Pues se utilizan mucho en varias etapas de la síntesis y con ellas se toman los sustratos para colocarlos dentro del tubo de cuarzo, se sacan del mismo y se sujetan en caso de ser necesario para hacer los cortes deseados, todo esto con la finalidad de no tomar los sustratos directamente y no contaminarlos [figura 2.2.c](#).

Otro tipo de pinzas que se utilizan son las pinzas de tres dedos, su función es sujetar la trampa y el condensador en los soportes [figura 2.2.d](#).

Vasos de precipitado como se muestra en la [figura 2.2.e](#) se usan para medir la cantidad exacta de líquidos precursores necesarios y después verterlos dentro del vaso del nebulizador.

Regla para medir las distancias de los extremos del tubo, 10 cm de cada lado, para asegurar que el tubo quede justo en medio del horno. Plumón comercial, se utiliza para marcar el tubo de cuarzo de tal forma que se asegure la misma posición en todas las síntesis que se hacen en la misma medida. Ambos materiales se presentan en la [figura 2.2.f](#).

Toallas Kimtech (Kimberly-Clark Professional) y papel comercial. Se extiende el papel del tipo que se muestra en la [figura 2.2.h](#) de tamaño mayor al de los sustratos sobre la mesa de trabajo y en él se colocan los mismos para evitar el contacto directo con los alrededores y así prevenir contaminación. Con las toallas Kimtech [figura 2.2.g](#) se limpia el sustrato frotando levemente la toalla con el mismo, la ventaja de utilizar estas toallas es porque son especiales para este tipo de limpieza ya que no deja residuos como pelusas sobre el sustrato.

Baño ultrasónico (2510 Branson), en él se lleva a cabo el proceso de sonicación para limpieza, mezclas, sonoquímica, etc. Funciona mediante una corriente

eléctrica que transmite su energía a un sistema mecánico y este la convierte en vibraciones de alta intensidad que a su vez agitan el material para así agitar las partículas con diversos fines, en este caso limpiar los sustratos o desprender la muestra del sustrato [figura 2.2.i](#).

La grasa de vacío se presenta en la [figura 2.2.j](#) para evitar entradas de aire por las uniones entre los instrumentos de vidrio. En este caso se utilizó *jet lube silicone compound dm*.

La funcionalidad de las grapas ([figura 2.2.k](#)) es fijar todas las uniones que puedan existir dentro del equipo de CVD una vez que ya se montó todo que después se explicará con más detalle.

Los soportes tales como el que podemos apreciar en la [figura 2.2.l](#), son los que sostienen la trampa y el condensador durante todo el proceso de síntesis con la ayuda de las pinzas de tres dedos.

Papel aluminio comercial marca kirkland [figura 2.2.m](#) fue utilizado en distintos momentos de la síntesis sobretodo en la parte de preparación de muestras para difracción de rayos X, para pesar muestras, para evitar el contacto de las muestras con otros materiales, etc.



Figura 2.2. Materiales de apoyo para el proceso de síntesis. a) varilla de acero metal; b) cinta de teflón; c) pinzas de acero inoxidable; d) pinzas de tres dedos; e) vasos de precipitado; f) regla y plumón; g) toallas kimtech; h) papel; i) baño ultrasónico; j) la grasa de vacío; k) grapas; l) soportes; m) papel aluminio comercial kirkland.

2.2.3. Componentes del equipo de CVD

Láminas de cobre doble cara de 3M. Se usaron como sustratos láminas de cobre como las que se muestran en la [figura 2.3.a](#). Estas cintas son 1.3 mm de ancho y 0.25 mm de espesor. Inicialmente contienen pegamento en ambos lados de la lámina de tipo acrílico conductivo que posteriormente se quitó el pegamento bajo el método de baño ultrasónico. En la primera síntesis realizada se cortaron ocho láminas de cobre de 4.5 cm de longitud y uno de 4 cm. En las síntesis restantes fueron láminas de 40 cm de largo.

Un elemento primordial para toda la síntesis es el nebulizador, este equipo está compuesto de una base de acero y el vaso de vidrio. En la base de acero se localiza un piezoeléctrico que se localiza y que está conectado a un generador de frecuencias. Su función es producir una nube gracias al piezoeléctrico que se activa por la frecuencia que recibe del generador. La nube sale por el cuello de ganso empujada por el gas acarreador y entra al tubo de cuarzo. Por otro lado, vaso de vidrio es un vaso cilíndrico con bordes sobresalientes que presenta dos bordes que, son la entrada y salida del agua que enfría la substancia que contenga mediante un sistema de espiral. El diámetro interno de vaso de vidrio es de 7.53 cm. A este vaso de vidrio se adapta un cuello de ganso con un diámetro interno de 1.56 cm y un ancho de 0.4 cm. El vaso de vidrio contiene dentro de él líquido precursor, puede trabajar en temperaturas los -40° hasta más de 300° C. En la [figura 2.3.b](#) se puede observar el vaso montado en el nebulizador.

Generador de frecuencias *Pyrosol RBI Instrumentation*. Es un sistema eléctrico que alimenta al piezoeléctrico (ver [figura 2.3.c](#)). Dependiendo de la solución precursora es posible que se tenga que ajustar la frecuencia (kHz) y la potencia (W) mediante dos controles, el superior es el de la frecuencia y el inferior es el de la potencia. Produce las frecuencias mediante señales de distintos tipos de onda.

El fluxómetro digital (Aalborg Digital Mass Flowmeter) es el aparato que mide el flujo de gases en L/min figura con voltaje de corriente directa (figura 2.3.d).

El reactor es donde se lleva a cabo el efecto de síntesis, por lo tanto, debe de ser de un material que resista trabajar a altas temperaturas, es por eso por lo que se utiliza un tubo de cuarzo que logra trabajar hasta temperaturas de 1200° C sin sufrir daños en su estructura. Las dimensiones del tubo pueden variar según sea el caso, sin embargo, en este trabajo se utilizó un tubo de 60 cm de longitud, 2.6 cm de diámetro interno y 2.9 cm de diámetro externo ver figura 2.3.e. Generalmente, la entrada y salida del tubo es esmerilada, sin embargo, en este trabajo se usaron tapones de neopreno.

Tapones de neopreno tienen dimensiones de 2.6 cm de diámetro mayor, el diámetro menor mide 2.3 cm y 3 cm de largo. Estos se fijan en los tubos de cuarzo en la salida y en la entrada respectivamente, mismos a los que se unen los conectores. Los que se muestran en la figura 2.3.f están ya recubiertos por cinta de teflón para así asegurarnos de que no haya fuga del flujo de gas o del material.

Son dos los conectores que se utilizan son de vidrio, y se les conocen como conectores macho (figura 2.3.g de lado izquierdo) y hembra (figura 2.3.g de lado derecho). Una vez colocados en el tubo de cuarzo, el conector hembra es el que une el tubo de cuarzo con el nebulizador. El conector macho es el que se une al condensador

El Condensador de Leibig (figura 2.3.h). Es un tubo conformado por una entrada de agua que se localiza en la parte inferior, en contra parte, la salida está en la parte superior. El tubo consiste en una coraza donde entra el agua que enfría el interior del condensador.

La Trampa de vidrio para vacío (figura 2.3.i izquierdo) es un tubo de vidrio que tiene como función contener todo residuo sólido. En este caso llenamos la trampa

con metanol como sustancia de atrapamiento. Este sistema se tapa como lo muestra la [figura 2.3.i](#) al conectándose al condensador mediante una manguera.

A lo largo de todo el montaje se utilizan distintas mangueras ([figura 2.3.j](#)) con un diámetro interno de 1.35 cm para unir la trampa con el condensador. Conectan también el nebulizador y el condensador con la fuente de agua. Asimismo, conectan la salida de agua de enfriamiento del nebulizador y del condensador con el desagüe. Estas mangueras también se usan para conectar toma de agua y de gas de arrastre.

Un componente importante durante todo el proceso de síntesis es el horno tubular (*Tube Furnace 21100, Barnstead Thermolyne*), tiene una longitud de 60 cm, diámetro interno de 6 cm y diámetro externo de 22 cm mismo que se ve en la [figura 2.3.k](#). Este horno alcanza temperaturas que van desde los 100° C hasta los 1200° C.

Todo el montaje y el proceso se llevan a cabo en una campana de extracción, su función es contener los gases tóxicos de las sustancias que se están utilizando para así evitar intoxicaciones del personal ([figura 2.3.l](#)).

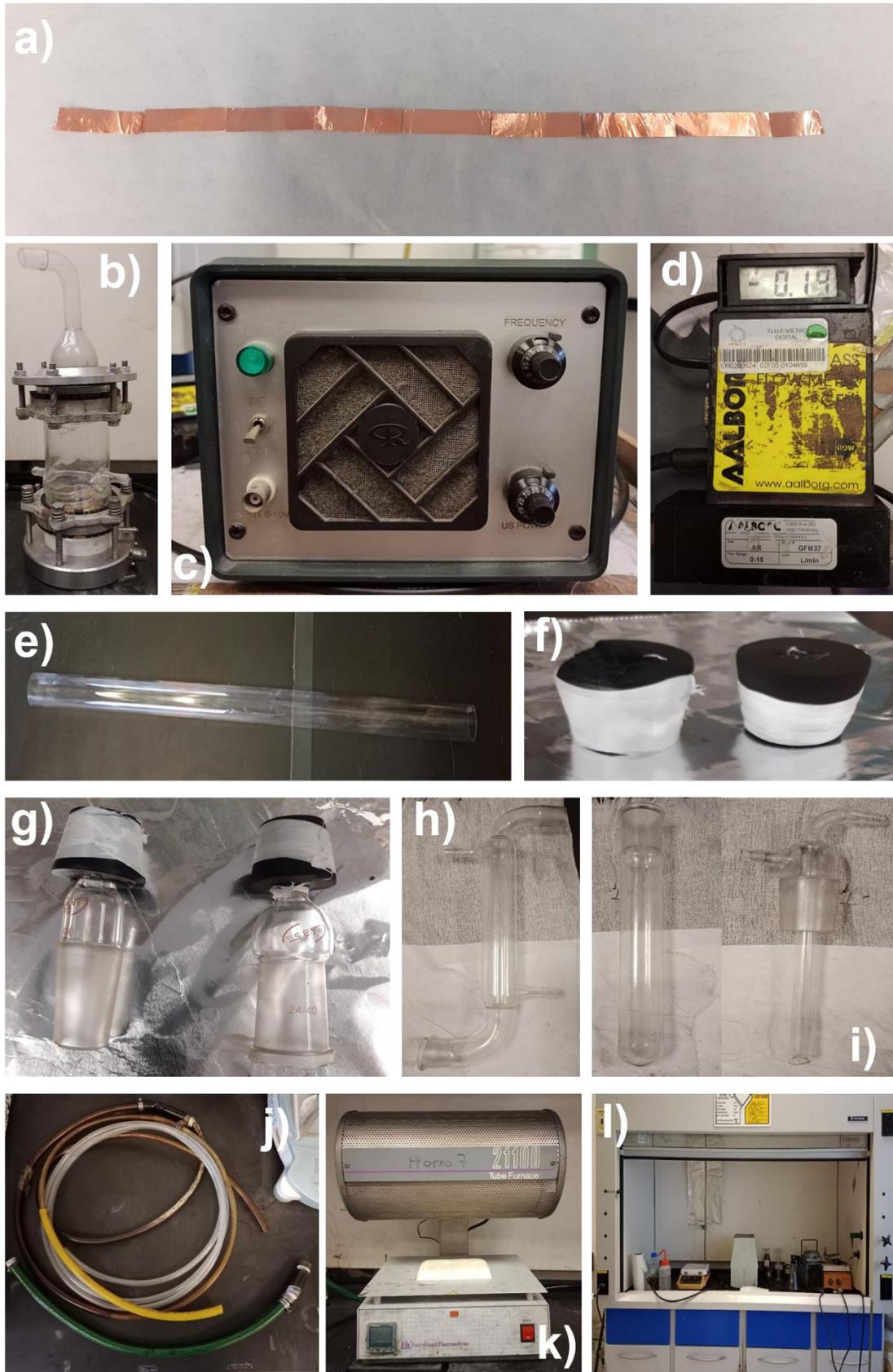


Figura 2.3. Componentes del CVD, a) láminas de cobre doble cara de 3M; b) vidrio de

vidrio y nebulizador; c) generador de frecuencias; d) fluxómetro digital; e) tubo de cuarzo; f) tapones de neopreno; g) conectores; h) condensador de Leibig; i) trampa de vidrio para vacío; j) mangueras; k) horno tubular; l) campana de extracción.

2.3 Metodología de fabricación

El depósito químico de vapor es un método utilizado para la fabricación de nanomateriales, en este caso de nanotubos o filamentos de carbono. El proceso de fabricación involucra una reacción química en la fase gaseosa de los componentes líquidos precursores que participan. El precursor de carbono es típicamente un hidrocarburo que se descompone térmicamente. En este trabajo de tesis usaremos un nebulizador con un líquido conteniendo bencilamina y ferroceno depositado en un sustrato de cobre.

2.3.1. Preparación del sustrato

Para iniciar con el experimento es necesario preparar el sustrato de cobre, ya que proviene de una cinta de cobre de doble cara y en ambas caras tiene pegamento.

Para cada síntesis, en el baño ultrasónico se sonicaron las cintas de cobre en 150 ml acetona por un periodo de 30 minutos. Pasado ese tiempo, con ayuda de unas pinzas se sacó la lámina y se colocó sobre papel, con ayuda de las toallas KimTech, se quitó el residuo de pegamento aún adherido.

2.3.2. Tubo de cuarzo

El tubo de cuarzo utilizado en las síntesis mide 60 cm de largo y el horno mide 40 cm. Dado que se busca que toda la reacción se lleve a cabo dentro del horno se consideran 10 cm desde la boca del tubo hacia la entrada del horno, lo mismo en ambos lados. Esto nos asegurará que al momento de introducir los sustratos queden colocados justo dentro del horno y lo cubran completamente como se muestra en la [figura 2.4.a](#).

Con ayuda de unas pinzas, colocamos los sustratos, nos apoyamos de la varilla de metal para empujarlos hasta la posición deseada. Es necesario moderar el empuje para no dañar o doblar los sustratos.

Antes de ingresar el tubo de cuarzo en el horno es necesario colocar los tapones de neopreno. Primero, se toman los tapones de neopreno, de la parte menos angosta se cubren con varias capas de cinta de teflón. Al final se cubren con una capa de grasa de vacío. Los tapones de neopreno se introducen en los dos extremos del tubo. Una vez ahí se introducen los conectores de tal manera que hagan presión contra las orillas del tubo de cuarzo y queden bien selladas la entrada y salida como se muestra en la [figura 2.4.c](#) y [figura 2.4.d](#). Después, tomamos los conectores y la parte más delgada se introduce a los tapones de neopreno ([figura 2.4.b](#)). Esta acción se hace en los dos extremos del tubo de cuarzo lo mismo tanto en el conector hembra como en el conector macho.

La parte más angosta de los tapones es la que entra al tubo, así que la parte más ancha toca el extremo más angosto de los conectores para así estos después entren en el nebulizador y en el condensador respectivamente.

En la [figura 2.4.c](#), el conector del lado derecho es el que une el nebulizador con el tubo y el conector del lado izquierdo es el que enlaza al tubo con el condensador [figura 2.4.d](#).



Figura 2.4. Representación esquemática del tubo de cuarzo con las conexiones correspondientes.

2.3.3 Conexión del nebulizador

El nebulizador está compuesto de varias piezas tales como la base de acero donde se localiza el piezoeléctrico, disco de teflón, tornillos y tuercas que se unen de manera muy cuidadosa para un funcionamiento óptimo. En el vaso de vidrio limpio se agregaron 350 ml del líquido puede ser directamente o con ayuda de un embudo. En la parte inferior del nebulizador (ver flecha roja en [figura 2.5](#)) es el lugar donde se conecta el cable que viene del generador de frecuencias.

En el vaso, tenemos tres orificios. Dos que están al mismo nivel en la parte inferior, uno para introducir el agua que pasa por la espiral interna y por el otro sale el agua que puede dirigirse a la tarjea. Nos aseguramos de que ambas estén bien conectadas para evitar fugas. En la parte superior del vaso podremos observar otra entrada, en esta se conectará el gas de arrastre con una manguera proveniente desde el tanque.

Una vez realizadas todas las conexiones del nebulizador aseguramos que no haya fugas abriendo la llave pequeña en el tanque que controla el flujo de gas y abrimos la llave del agua dejan que pase el flujo pequeño de entre 0.5 y menor a 1 l/min, es decir, un flujo menor al que se va a utilizar en la síntesis, para verificar que no haya fugas.



Figura 2.5. Cuerpo de nebulizador donde se aprecian las conexiones con terminación en rosca hacia el serpentín para el agua de enfriamiento (flecha azul), la conexión en rosca para el gas de arrastre (flecha amarilla) y la conexión al generador de frecuencias (flecha roja).

2.3.4. Conexión del sistema de enfriamiento

El condensador y la trampa se colocan en soportes en el extremo opuesto a donde se encuentra el nebulizador. La trampa y el condensador se arreglan como muestra la [figura 2.6](#).

Primero, la salida grande inferior del condensador (flecha roja) se conecta con el tubo de cuarzo. La salida en la parte superior (flecha azul) se conecta una manguera que se une con la tapa de la trampa (flecha verde). El condensador tiene una entrada para el agua que se localiza en la parte inferior (flecha amarilla) que se conecta con la manguera del agua que proviene de la cámara. Mediante esta entrada pasa el flujo de agua que permitirá enfriar los gases que salen del tubo de cuarzo. En la parte superior está la salida de agua (flecha morada), a esta se le conecta una manguera que finaliza en la parte interior derecha de la cámara donde se encuentra el desagüe. En la trampa también hay una salida donde se conecta una manguera adicional que va a dar a un pequeño recipiente conteniendo etanol que se colocará por debajo de la trampa y coleccionará más residuos menos pesados de la síntesis. Se abre la llave del agua un poco para verificar que fluya todo correctamente.

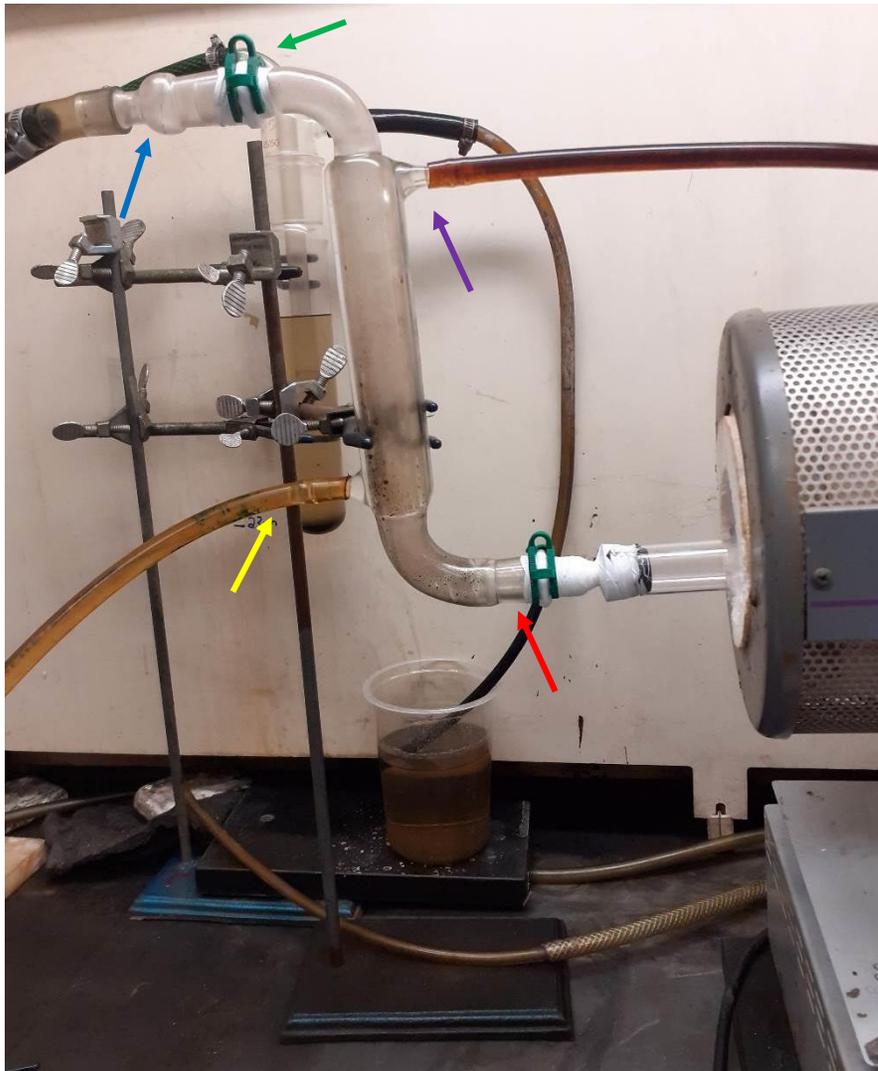


Figura 2.6. Condensador de Leibig sobre el soporte (parte exterior) trampa colocada a la altura requerida en el soporte (interior), al mismo tiempo se pueden observar las conexiones con las mangueras.

2.3.5. Conexión de todo el sistema

Una vez que ya se hicieron las conexiones de ambos lados, del sistema de enfriamiento y del nebulizador, podemos hacer la conexión de todo el sistema. Se coloca el tubo de cuarzo que contiene los sustratos de cobre asegurándonos que las marcas que habíamos hecho inicialmente queden en los límites del horno para así cubrir por completo nuestros sustratos.

Enseguida, se hace cuidadosamente la conexión del lado derecho del tubo de cuarzo con el cuello de ganso, bien engrasado, de tal manera que no se muevan los sustratos. En caso de esto suceda se debe sacar el tubo de cuarzo del horno y repetir el proceso hasta que quede bien. Es importante que se asegure que la grasa actúe adecuadamente y esto se logra cuando hay transparencia en esa zona.

Antes de unirlo agregamos grasa de vacío en el extremo del nebulizador y ahora se une con el conector, haciendo movimientos hacia ambos lados hasta conseguir que se vea transparente la grasa de vacío. Luego se sella con cinta de teflón dando varias vueltas alrededor de las uniones. Finalmente, se usa una grapa para asegurar que quede muy bien sellado (flecha roja). Se hace lo mismo del otro lado del sistema (flecha azul).

De la misma forma, iniciamos por agregar grasa de vacío, esta vez sobre el conector que se encuentra en el tubo de cuarzo y después se sella con el condensador, igual que la vez anterior, haciendo ligeros movimientos a los lados hasta que la grasa de vacío quede transparente, finalmente para asegurar un buen sellado usamos teflón y una grapa.

Posteriormente, aseguramos que el horno esté en la medida que buscamos, justo en las marcas que hicimos al principio. La forma final de todo el sistema debidamente conectado la podemos ver en la [figura 2.7](#).

Ahora se procede a accionar todo el sistema iniciando por el horno, lo programamos a la temperatura deseada y esperamos a que se alcance dicha temperatura.

Para introducir el gas es necesario abrir la llave que se encuentra a la izquierda, se abre despacio y en el fluxómetro se puede observar en el tubo de cuarzo que sale el gas. Como la llave del gas es muy sensible y para llegar con exactitud al

flujo deseado, al acercarnos al flujo deseado, hacemos uso ahora de un instrumento extra, en este caso puede ser de un desarmador para con él darle ligeros golpes y aumente del mismo modo la velocidad del flujo. Para verificar si está pasando el gas por el sistema podemos verlo mediante la trampa, vemos que efectivamente hay movimiento del líquido precursor.

Llegada a la temperatura a la que queremos hacer nuestra síntesis, se inicia/enciende el generador con el botón que se encuentra en la parte trasera. Podemos observar dentro del nebulizador que comienza a formarse una nube. Y cuando se ve que comienza a pasar la nube dentro del tubo es ahí donde empezamos a contar el tiempo que durará la síntesis.

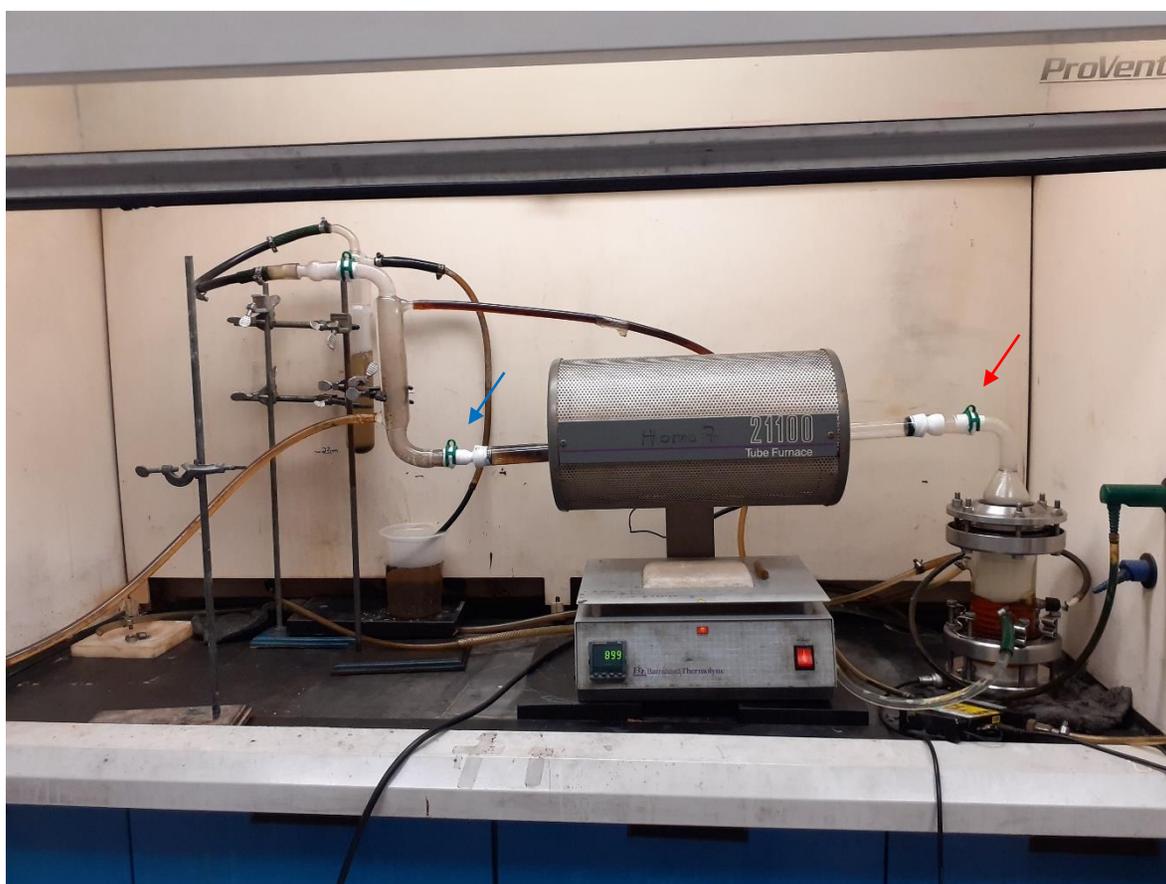


Figura 2.7. Sistema de CVD montado y listo para iniciar la síntesis.

2.3.6. Desconexión del sistema

Una vez transcurrido el tiempo de la síntesis se apaga el horno, se cierra la llave del gas y las llaves del agua. El sistema se enfría con ayuda de un ventilador dirigido al sistema. Una vez que está a temperatura de aproximadamente 200 C, se quitan las grapas, se desenrolla la cinta de teflón y desconecta el tubo de ambos lados. Se espera entre 5 y 10 minutos a que el tubo de cuarzo se enfríe a temperatura ambiente. Se mueve un poco el horno en diagonal para así, con ayuda de un guante, poder sacar el tubo y colocarlo en una base para posteriormente extraer los sustratos para su correspondiente análisis.

2.4 Muestras obtenidas

En este apartado se describirá con mayor detalle el proceso experimental aplicado para la preparación de los sustratos y la síntesis misma. Como se mencionó en la sección 2.3.1, lo primero que se hizo fue sonicar en baño ultrasónico a la cinta de cobre para limpiarlo del pegamento.

Es necesario mencionar que para la primera síntesis se utilizaron los sustratos de 4.5 cm y uno de 4.0 cm de longitud, el ancho de estos no fue alterado durante el proceso de crecimiento, en las siguientes cuatro síntesis se introdujo la cinta completa de 40 cm.

Se hicieron un total de cinco síntesis con el mismo procedimiento que se describió en la sección anterior y bajo las mismas condiciones, es decir, con un flujo del gas de 1 l/min y a una frecuencia de 10 Hz, se varió fue la temperatura en cada caso, empezando con 750° hasta 950° C, en cada síntesis se aumentaron 50°, es decir, las síntesis fueron de 750°, 800°, 850°, 900° y 950° C obteniendo en cada una diferentes resultados a simple vista como se exhiben en la [figura 2.8](#).

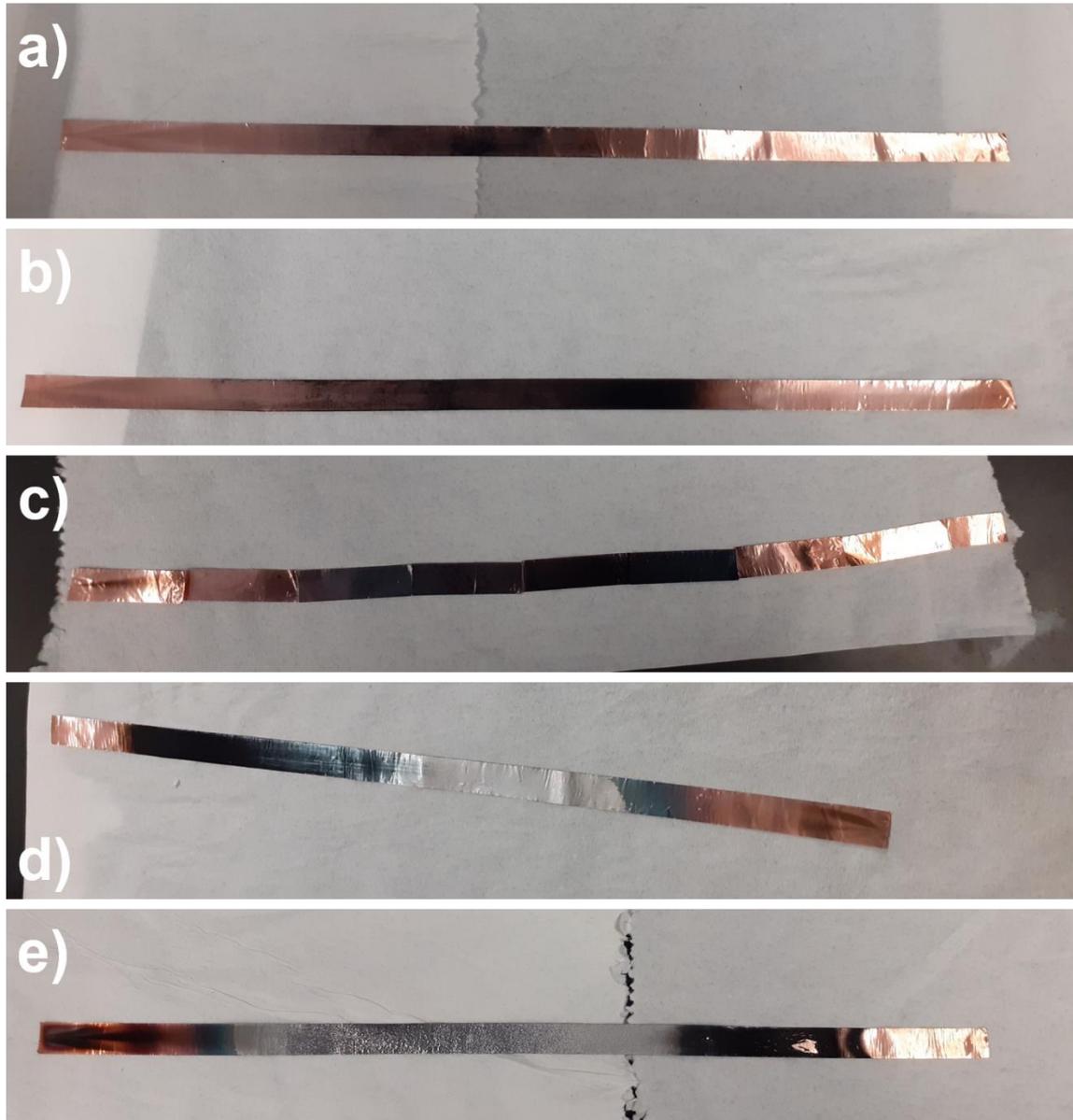


Figura 2.8. Fotografía de las 5 síntesis realizadas, a) a 750° C; b) a 800° C; c) a 850° d) a 900° C; e) a 950° C.

Una vez que se tiene los sustratos se procede a cortarlos en 8 partes de 4.5 cm cada una y una adicional de 4.0 cm, es decir, un total de 9 partes excepto para la muestra a 900° C, pues la cinta media 36 cm en total. Para un mejor manejo e identificación de cada sustrato se etiquetaron en tres zonas, I, II y III según fue el caso. Siendo la zona I la que corresponde al lado izquierdo en el tubo de cuarzo,

mismo lado donde está conectado al condensador. Por otra parte, la última zona fue la zona III, corresponde al lado derecho o a la conexión con el nebulizador. Se guardaron las muestras en frascos de vidrio con tapa y se etiquetaron como se muestra en la [figura 2.9](#). para cada una de las síntesis.



Figura 2.9. Representación de los sustratos después de ser cortados y etiquetados para un mejor análisis.

La síntesis de los nanotubos de carbono también se produjo en el tubo de cuarzo, por lo que también se raspó con la varilla de metal para así obtener el material. Este procedimiento se aplicó en todos los casos. El peso total de la muestra producida dependió de la temperatura de síntesis. La [figura 2.10](#). es un ejemplo de la muestra recolectada.

El mecanismo para juntar la muestra fue la siguiente, al ir raspando el tubo sacábamos la muestra y la poníamos sobre un pedazo de aluminio y así poco a poco hasta que tener todo el material. Se pesó en la báscula y posteriormente se guardó ese material en frasco de vidrio como las muestras anteriores y fueron debidamente etiquetados.



Figura 2.10. Ilustración de una de las muestras recolectadas al raspar el tubo, del lado izquierdo se observa el material sobre la báscula y de lado derecho el material recolectado.

En la siguiente tabla se muestra la cantidad de material en miligramos (mg) para cada una de las síntesis.

Tabla 2.1. Pesos de los nanotubos de carbono obtenidos en el tubo.

Temperatura °C	mg
750	53.15
800	90.84
850	147.7
900	124.06
950	183.93

Para cada síntesis se identificó la zona donde la muestra presento un mayor peso de nanotubos de carbono. Este aspecto particular será objeto de un estudio posterior. En la tabla 2.4.2 hace referencia a la síntesis y dicha muestra.

Tabla 2.2. Zonas de la síntesis donde hubo mayor producción de nanotubos de carbono

Temperatura °C	zona
750	II
800	II
850	II
900	II
950	II

Después de haber realizado las síntesis y preparado cuidadosamente las muestras para su respectiva caracterización según lo descrito en el capítulo anterior, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos en cuatro métodos de caracterización, a saber, microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Todas estas caracterizaciones se realizaron en el Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN).

Las caracterizaciones se hicieron solamente a cuatro de las 10 muestras que se obtuvieron en total. Se seleccionó la zona I para 750 °C y 850 °C dado que en esa zona se formó una zona negra parecida a un triángulo y esto sucedió en todas las síntesis. Estas muestras se denotaron como ZI-750 y ZI-850, respectivamente. La

zona II, que es la de en medio, se seleccionó de la síntesis realizada a 750 °C y 850° C por presentar la zona más oscura; estas muestras se denotaron como ZII-750 y ZII-850.

No obstante, de que posteriormente se tomaron las muestras que se mencionan en la tabla anterior y se sometieron a oxidación, estas muestras no son parte de la investigación principal desarrollada en la presente tesis, pero es importante presentar lo realizado durante el trabajo de investigación. La oxidación fue a aire a 620° C por 10 minutos. Se tomó parte de la muestra, se cortó y con ayuda de la regla se midió hasta el centro del tubo, se marcó con el plumón y fue ahí donde se colocó la muestra como se muestra en la [figura 2.11](#).



Figura 2.11. Muestra siendo sometida a oxidación.

Finalmente, se tomó la muestra de la zona e de la síntesis a 850° C ya oxidada y se sometió a otra síntesis a otras condiciones. La temperatura fue 950° C, el flujo inicial fue de 1 l/min, el líquido precursor fue una mezcla de diclorobenceno al 90% con bencilamina al 10%. Se encendió el horno y una vez que alcanzó los 950° C se dejaron 20 minutos de reposo. La síntesis tuvo una duración de 5 minutos, pero faltando un minuto de depósito se cambió el flujo a 1.5 l/min.

Las muestras que se caracterizarán correspondieron por tanto solo aquellas que se crecieron usando bencilamina y ferroceno. Las muestras para el presente trabajo de tesis fueron las siguientes.

- Las de la zona I debido a que se presentó el mismo comportamiento en todas las síntesis, se formó un triángulo en el mismo sentido, la intensidad de este dependió de la temperatura de la síntesis. Mayor temperatura, mayor intensidad y viceversa.
- Las zonas donde se distinguió una zona más oscura, lo cual podría indicar una mayor presencia de material carbonoso que es en la zona II.

Con respecto a las muestras obtenidas a diferente temperatura, cabe mencionar que debido a múltiples problemas en los equipos de caracterización y de la pandemia, al final solo nos concentramos en el análisis de dos síntesis, la de 750° y 850° C.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la [figura 3.1](#) se muestran las micrografías de vista panorámica de cada una de las cuatro muestras. La [figura 3.1.a](#) corresponde a la muestra ZI-750. Se puede apreciar que sobre el sustrato crecieron unas estructuras irregulares pequeñas de forma aleatoria. En esta parte de la muestra y a esta magnificación no se distingue la presencia de nanotubos de carbono. La [figura 3.1.b](#) exhibe la muestra ZII-750 donde se observó estructuras irregulares, probablemente nanotubos de carbono. Se observa también algunas estructuras que sobresalen del resto, un ejemplo es la que está en la esquina superior izquierda encerrada en un cuadro blanco. En la [figura 3.1.c](#) se exhibe la muestra ZI-850. Al igual que en la [figura 3.1.a](#) se puede observar el sustrato, pero ahora las estructuras observadas son muy diferentes con un ancho aproximado de 25 micras. La muestra ZII-850 es mostrada en la [figura 3.1.d](#) que al compararla con la muestra ZII-750 vemos que se presentan el mismo tipo de estructuras, pero en esta imagen sí podemos ver el sustrato. Las estructuras presentes son de distintos tamaños, que van desde las 15 micras (flecha roja) hasta las 100 micras (flecha azul), aproximadamente.

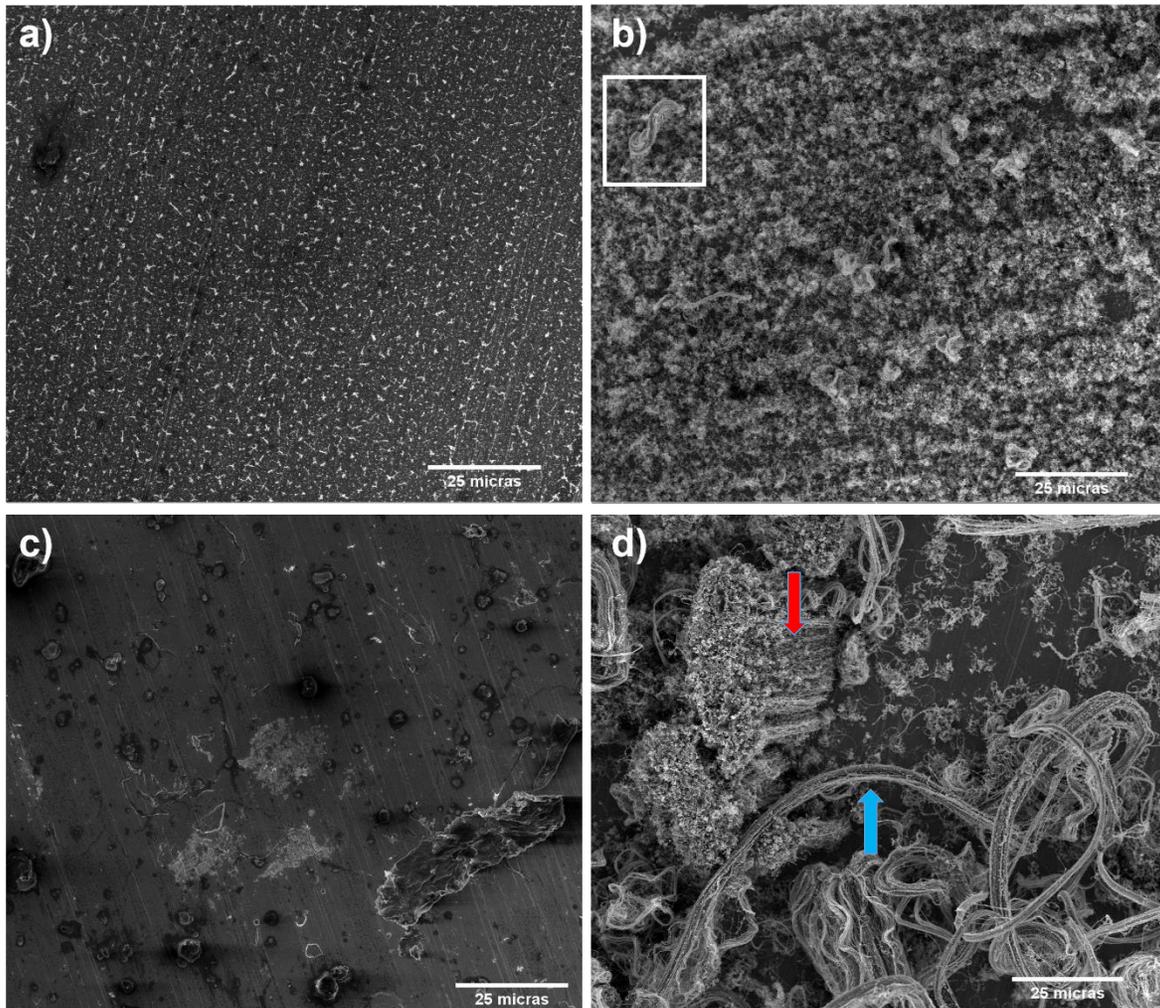


Figura 3.1. Micrografías panorámicas de las muestras de estudio, a) muestra ZI-750, b) ZII-750 aparentemente con buena producción de nanotubos de carbono; c) muestra ZI-850, d) muestra ZII-850, donde posiblemente se encuentra la mayor producción de nanotubos de carbono.

La [figura 3.2](#) es una comparación entre las muestras ZI-750 y ZI-850, es decir, se comparan las estructuras encontradas en la misma zona, pero sintetizadas a diferentes temperaturas. En la cual podemos observar con mayor detalle las partículas formadas por la agregación de partículas de forma irregular. El tamaño de las partículas que se aglomeran es variado. Por ejemplo, el aglomerado señalado con la flecha roja difiere del señalado con la flecha azul.

En el primer caso ([figura 3.2a](#)) conforman una estructura cuasi esférica y en el otro una estructura alargada. El origen de tal diferencia puede ser diversos, pero necesariamente deben estar ligados a la temperatura de síntesis y las características del sustrato. En la [figura 3.2.b](#) se exhibe la muestra ZII-850 en donde podemos apreciar el aglomerado de las nanopartículas que son de diferentes tamaños. No obstante que hay una coalescencia de las nanopartículas, es posible observar su morfología esferoide. Los tamaños de estas nanopartículas van de los 83 nm de diámetro hasta un diámetro aproximado de 20 nm. Recordemos que la zona a es la zona final del tubo de cuarzo, donde sale el gas acarreador junto con todos los residuos de la síntesis. Al parecer estos residuos son nanopartículas que no catalizaron los nanotubos de carbono en zonas interiores al tubo de cuarzo.

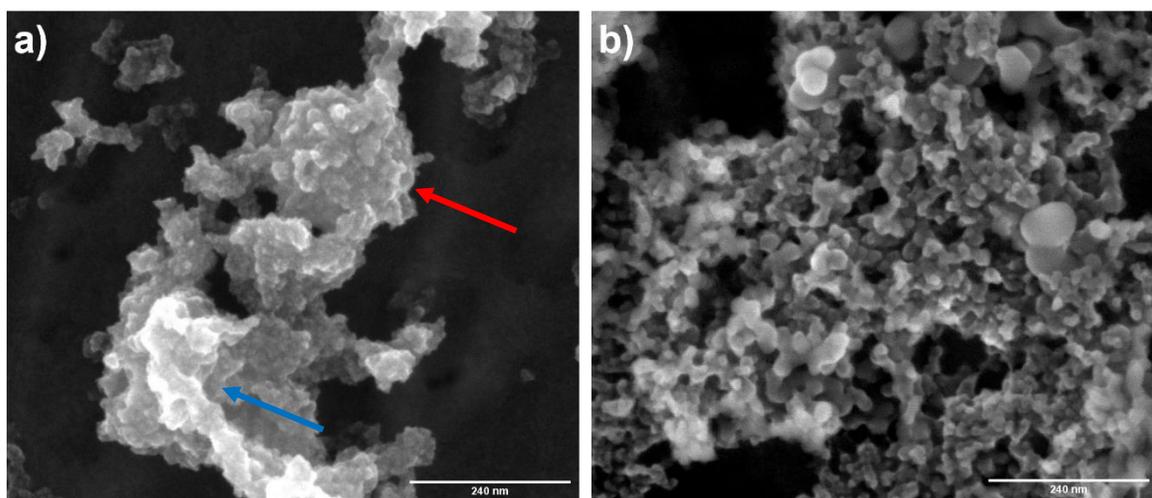


Figura 3.2. Comparación a 200 nm de la zona a, a) síntesis 750°, b) síntesis 850° C

Para la zona central, es decir las zonas II, tenemos una producción de nanotubos de carbono aparentemente abundante como se puede apreciar en las [figuras 3.3.a](#) y [3.3.b](#), respectivamente. En la [figura 3.3.a](#), correspondiente a la muestra ZII-750, vemos que los nanotubos de carbono no crecen alineados a una dirección preferente sino en todas direcciones y de manera enredada y curvada con superficies muy irregulares. Se observa, además, en la [figura 3.3.a](#) que los

nanotubos de carbono más largos crecen en tipo En la [figura 3.3.b](#), se exhiben los nanotubos de carbono de la muestra ZII-850.

Aparentemente, al aumentar la temperatura el diámetro se incrementa y la superficie de los nanotubos de carbono es más accidentada. Además, de acuerdo con la [figura 3.3.b](#) hay tanto nanotubos de carbono no alineados como alineados. Inclusive parece que están adheridos unos con otros formando manojos de nanotubos de carbono.

Es necesario mencionar que a esta temperatura de 850 °C los nanotubos de carbono se presentan como si estuvieran decorados abundantemente con las nanopartículas con diferentes diámetros y que analizaremos más adelante.

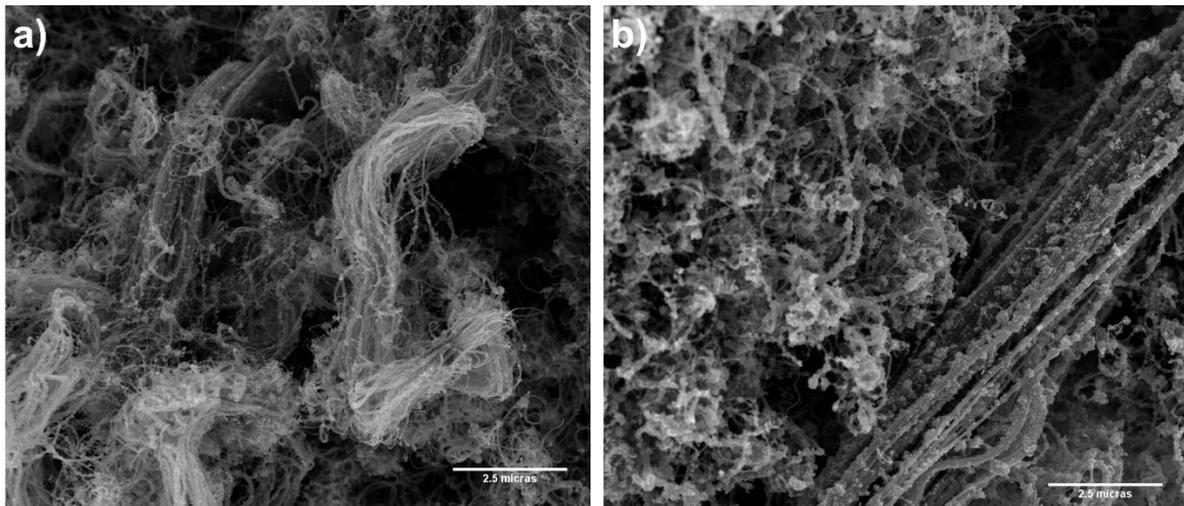


Figura 3.3. Muestran las micrografías de electrones secundarios con una escala de 2.5 μm . a) De la síntesis a 750° C y b) de la síntesis a 850° C, en ambas se muestran los nanotubos de carbono parecen decorados con nanopartículas.

La [figura 3.4](#) presenta dos micrografías a una escala de 500 nm donde podemos observar con mayor detalle los nanotubos de carbono. La [figura 3.4.a](#) muestra un ramillete de nanotubos de carbono de la ZII-750 que están conectados unos con

otros formando un manojo. A 750 °C los nanotubos de carbono no crecieron de forma alineada sino desordenada y exhibiendo diferentes diámetros. Tenemos que los diámetros de los nanotubos van desde los 30 nm hasta los 90 nm aproximadamente. A esta magnificación, la decoración de las nanopartículas es más notables, confirmamos que son de tipo esféricas y que se adhieren de forma aleatoria en los nanotubos como se muestra en la [figura 3.5](#). La [figura 3.4.b](#) muestra los NTC de la muestra ZII-850. Al parecer los NTC se alinean de mejor manera, pero la decoración de nanopartículas es muy densa.

La existencia de aglomerados de nanopartículas (círculo amarillo) es claro y se encuentran nanopartículas muy pequeñas de forma esferoide (círculo rojo). Los diámetros de dichas partículas a lo largo de toda la micrografía son hasta de 50 nm aproximadamente. En algunos casos lo denso de las nanopartículas adheridas no permite medir el verdadero diámetro de los NTC.

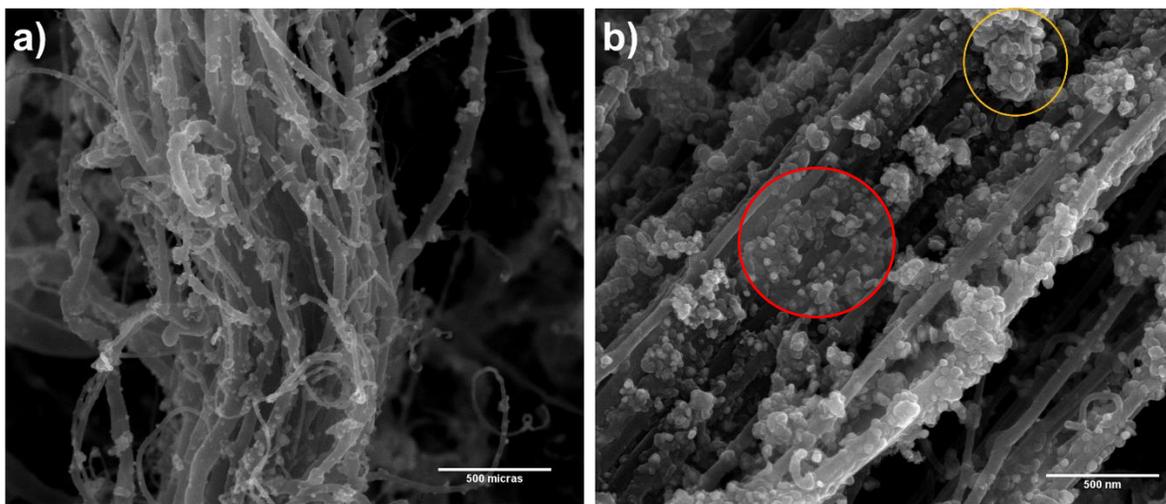


Figura 3.4. Micrografía a escala de 500 nm. a) Referente a las estructuras formadas a 750° C, b) Muestra los nanotubos decorados a 850° C.

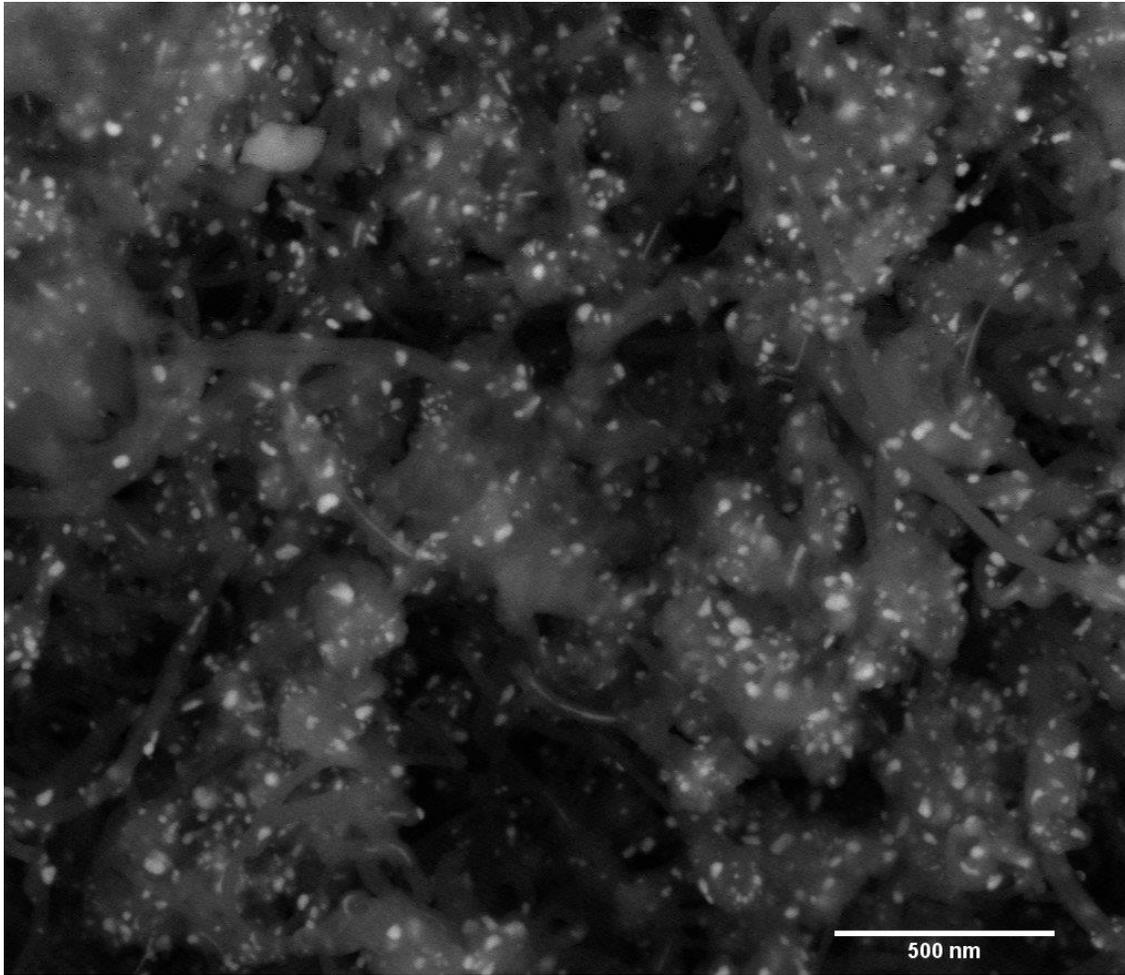


Figura 3.5. Micrografía de electrones retrodispersados de ZII-850.

En la [figura 3.6.a](#) se presenta la micrografía de la muestra ZII-750 a más alta magnificación. En esta imagen apreciamos con mayor detalle los diferentes diámetros de los NTC y las nanopartículas tipo esféricas adheridas en su superficie. Note como estas nanopartículas se encuentran distribuidas a lo largo de los NTC, Los diámetros de los NTC tienen anchos que van desde los 18 nm hasta los 43 nm. A esta magnificación se ve más claro la estructura no alineada de los NTC y un crecimiento desordenado.

La [figura 3.6.b](#) exhibe una característica notable de las muestras ZII-850, en la cual podemos ver claramente las nanopartículas tipo esféricas. De acuerdo con un

análisis EDS (figura 3.7) estas nanopartículas contienen hierro, carbono y oxígeno, por lo que podemos suponer que son de Fe_3C . Los diámetros de estas nanopartículas van desde los 20 hasta los 75 nm aproximadamente. Se puede apreciar que algunos NTC son muy rectos (ver flechas rojas) y sus diámetros van desde los 50 hasta los 70 nm. Es notable la aglomeración de nanopartículas metálicas en sus superficies.

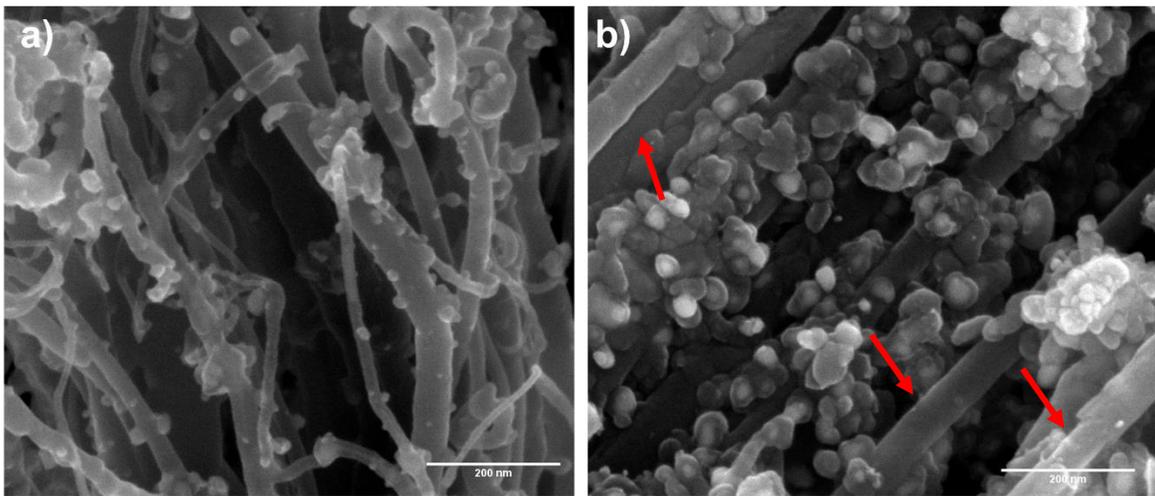


Figura 3.6. Muestra las micrografías con una escala de 200 nm, a) muestra ZI-850 y b) muestra ZII-850.

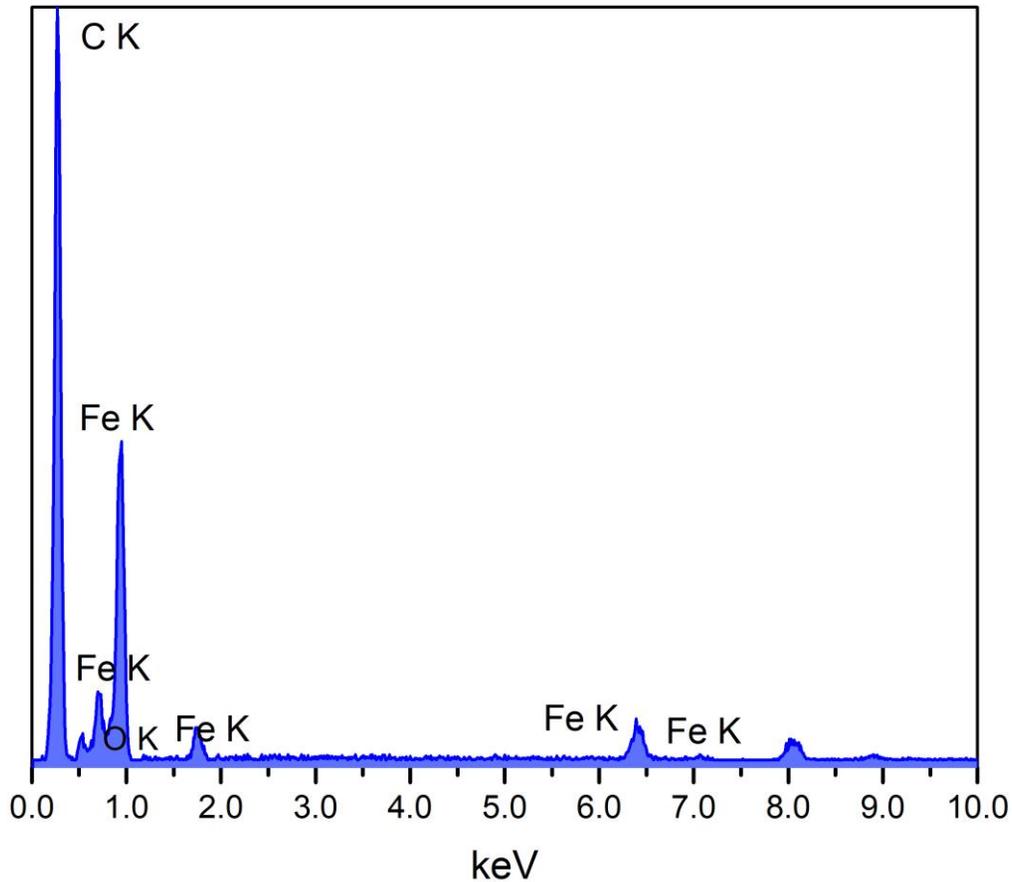


Figura 3.7. Análisis EDS de la ZII-850.

3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de para conocer las morfologías a nivel nanométrico y las estructuras internas de las nanoestructuras de carbono obtenidas.

En la figura 3.8 se pueden apreciar las micrografías panorámicas de las cuatro muestras estudiadas. La [figura 3.8.a](#) corresponde a la nuestra ZI-750 donde se puede observar un aglomerado de nanomaterial. Similarmente en la [figura 3.8.b](#) correspondiente a la muestra ZII-750 se observa una aglomeración de nanomaterial. Aquí es posible observar fibras que sobresalen de esta aglomeración muy posiblemente sean NTC. La [figura 3.8.c](#) exhibe la muestra ZI-850. En esta micrografía, aparentemente la aglomeración es más densa en algunas partes probablemente por el aumento de temperatura. En la [figura 3.8.d](#) vemos un NTC de la muestra ZII-850. Es posible distinguir que tiene adheridas

nanopartículas en su superficie. Adicionalmente vemos otros NTC en forma circular que salen de un aglomerado pequeño. Es claro que tanto la temperatura como la posición influyeron en la morfología de las nanoestructuras de carbono observadas. Adicionalmente, es interesante ver que la estructura que presentan, tipo aglomeración, permite especular que posiblemente presenten un área superficial competitiva con respecto a otros materiales y el hecho de que estén muy decorados los NTC incrementa su potencial para ciertas aplicaciones donde las nanopartículas con base de hierro sean importantes.

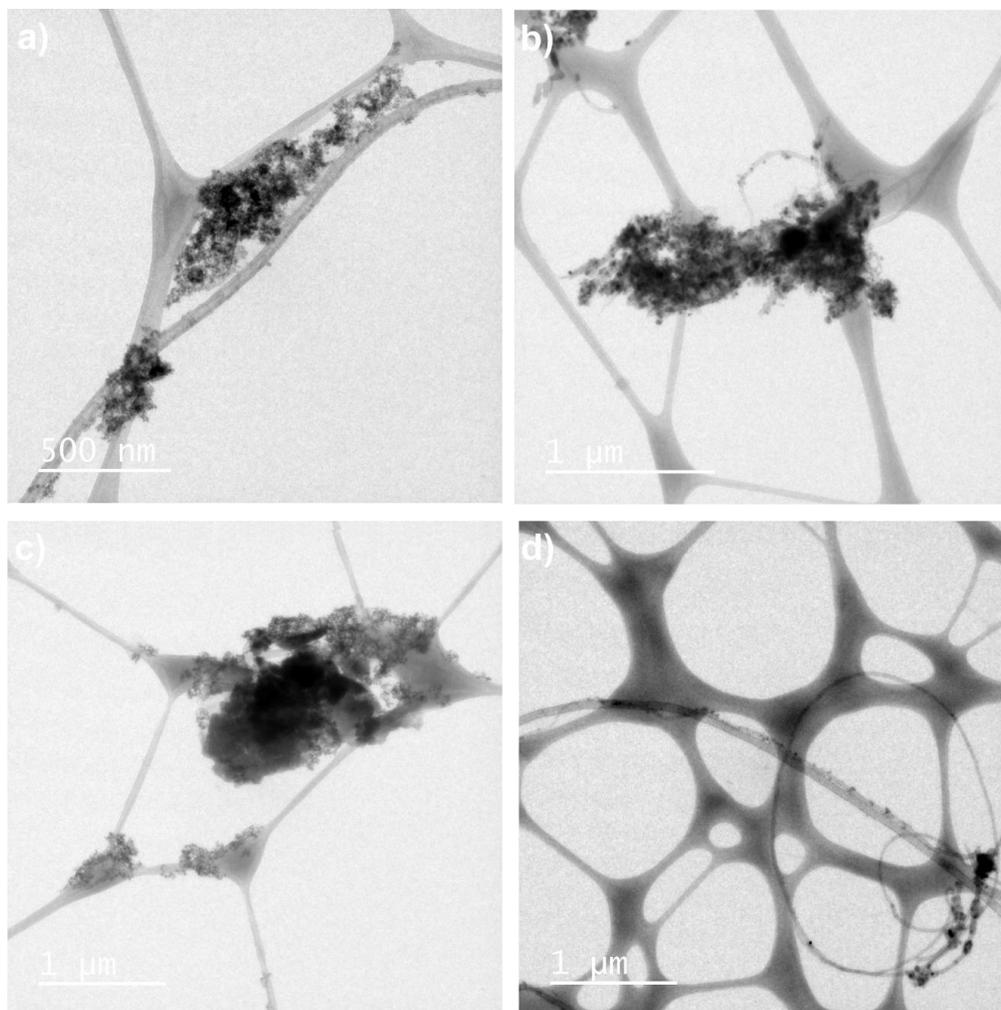


Figura 3.8. Micrografías panorámicas de las cuatro muestras analizadas donde se observan las diferencias entre posición y temperatura, a) ZI-750, b) ZII-750, c) ZI-850, d) ZII-850.

En la [figura 3.9](#) se exhiben diferentes aspectos de las nanopartículas adheridas a los NTC que se lograron detectar en la muestra ZI-750. En la [figura 3.9.a](#) se logró observar un patrón de Moiré posiblemente originado por superposición de nanopartículas que están en ejes de zona. Los tamaños de las nanopartículas en esta parte van desde 4 nm hasta 14 nm. En la [figura 3.9.a](#) y [3.9.c](#) podemos observar los cúmulos de partículas entre las que resalta una partícula de mayor tamaño y con mayor intensidad de tonalidad oscura y se ven claramente unas líneas que haciendo el análisis correspondiente obtuvimos que tiene una distancia interplanar aproximado de 2.3 nm que corresponden al plano del cobre (111) para ambos casos. En las [figuras 3.9.b](#) y [3.9.c](#)

En la [figura 3.9.b](#) se exhibe otro cumulo de nanopartículas adheridas a estos NTC. A esta magnificación no es posible ver la estructura de los NTC. El tamaño aquí se ve más uniforme y los diámetros van de 5 nm a 8 nm. En la [figura 3.9.c](#) observamos otro cúmulo de nanopartículas donde se distinguen una de mayor diámetro. En esta nanopartícula también es posible observar un patrón de Moiré generado posiblemente por las mismas razones que en el caso de la [figura 3.9.a](#).

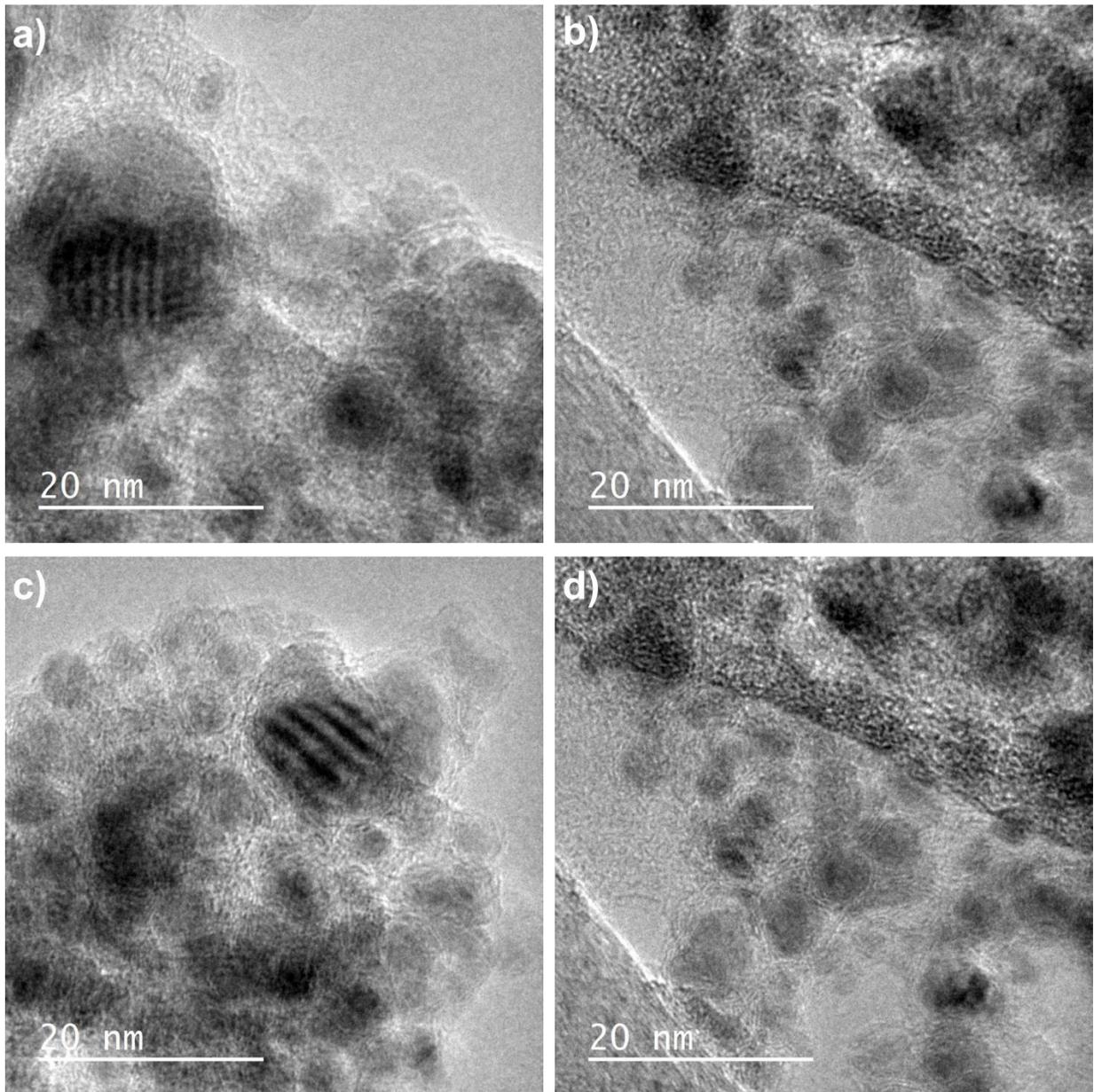


Figura 3.9. Micrografía correspondiente a la síntesis de 750 °C de la zona I

En la [figura 3.10.a](#) se exhibe nanopartículas encapsuladas de un elemento de la muestra ZII-750 La diferencia en el tamaño puede ser un indicativo del aumento de temperatura local ya que la zona II está ubicada en el interior medio del tubo de cuarzo donde aparentemente la síntesis de nanoestructuras es más apropiada. La [figura 3.10.b](#) muestra otro tipo de nanopartículas encontradas en esta muestra. En este caso estas nanopartículas presentan una morfología esférica con diámetros que van de 11 a 22 nm. La estructura de los NTC fabricados a esta temperatura

no presentan una buena cristalinidad de acuerdo con la micrografía exhibida en la [figura 3.10.c](#). La superficie de este NTC es muy accidentada y con un diámetro no uniforme. Aunque el NTC mostrado en la [figura 3.10.d](#) exhibe una mejor estructura aún adolece de defectos superficiales. No obstante, es posible observar una cristalinidad un poco mejor que el NTC anterior con capas de carbono más continuas.

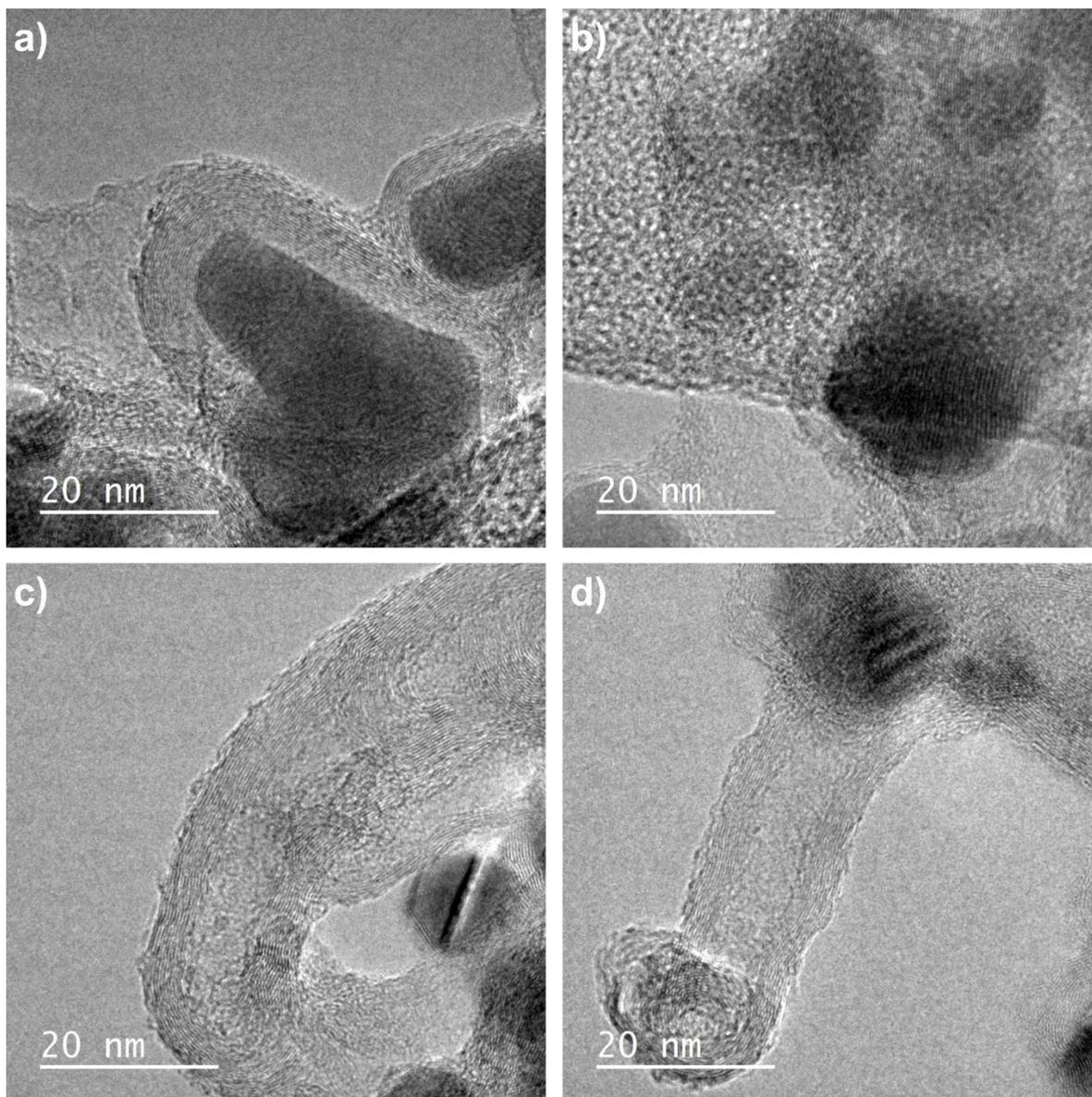


Figura 3.10. Nanotubos de carbono sintetizados a 750 °C pertenecientes a la zona II.

La [figura 3.11.a](#) exhibe un cúmulo de nanopartículas de la muestra ZI-850. La aglomeración de estas nanopartículas es clara y los diámetros van desde 2.5 nm hasta 11 nm. Este resultado comparado con el caso anterior significa que la temperatura disminuyó la coalescencia de los átomos de hierro proveniente del ferroceno y redujo los diámetros de las nanopartículas catalizadoras. La [figura 3.11.b](#) muestra la existencia de una partícula de cobre adherida a un cúmulo de nanopartículas que contienen Fe. De acuerdo con la transformada inversa de Fourier. Esto nos indica que con el aumento de la temperatura hay posibilidad de adherir nanopartículas de cobre que estén inmersas en las estructuras de carbono. La [figura 3.11.c](#) muestra otro cúmulo de nanopartículas que están agregadas y cubiertas con pocas capas de carbono (6 aproximadamente). En esta micrografía no fue posible encontrar un eje de zona para un análisis más completo. La [figura 3.11.d](#) claramente muestra la existencia de una nanopartícula de cobre cubierta por pocas capas de carbono. Este resultado nos permite afirmar que nanopartículas de cobre se incorporaron en la muestra en el proceso de síntesis a esta temperatura y en esta zona.

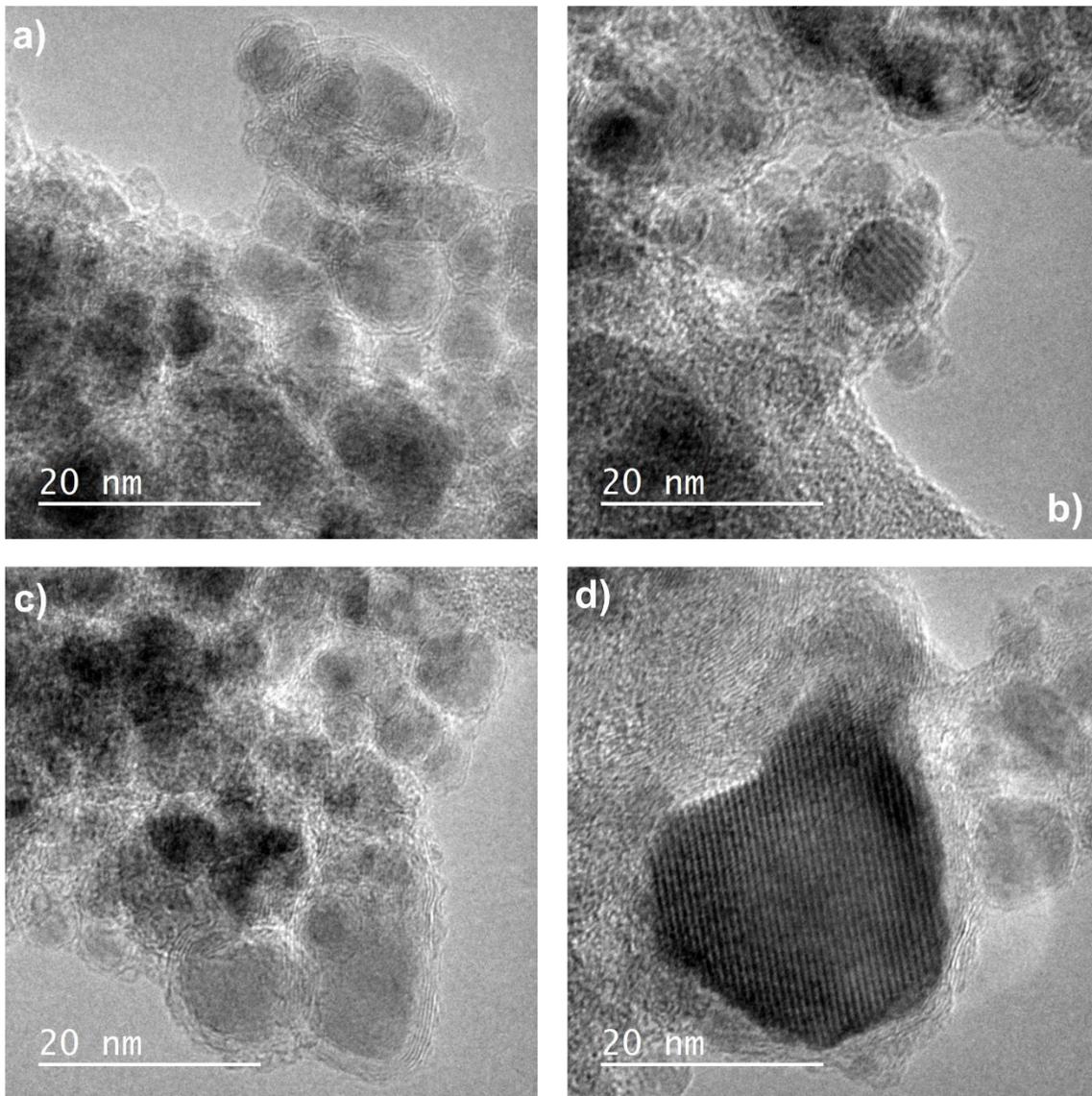


Figura 3.11. Micrografía correspondiente a la síntesis de 850° de la zona I.

La [figura 3.12.a](#) corresponde a nanopartículas observadas en la muestra ZII850. Aparentemente el aumento de las dimensiones de las nanopartículas es un efecto del incremento de la temperatura en esta zona ya que no se observan cúmulos de nanopartículas pequeñas. En esta imagen se observan que los diámetros promedio son de aproximadamente 13 nm, que son mayores a los encontrados en el caso de la muestra ZII-750. Aunque no es claro, en la [figura 3.12.b](#) se muestra una nanopartícula aislada con diferentes tonalidades que pudieran

corresponder a diferentes elementos químicos. En la [figura 3.12.c](#) se muestra un NTC aislado muy delgado (~ 9 nm de diámetro). Aunque las capas no están bien ordenadas, es posible que con una magnificación de la imagen logremos definir unas 10 capas de carbono. Se nota también la estructura tipo bambú, que, aunque no es determinante para definir que hay participación de nitrógeno en la red grafitica, es posible que sea un indicio que si exista. Sin embargo, son necesarias otras técnicas para soportar esta hipótesis.

En [figura 3.12.d](#) vemos dos NTC, uno recto que atraviesa toda la imagen como de 8 capas de carbono y con estructura tipo bambú. El otro NTC apenas si llega a tres o cuatro capas de carbono y está doblado. Es interesante que el alineamiento de las capas de carbono es continuo sin cortes. Aquí fue posible medir la distancia entre estas capas que fue 6 \AA .

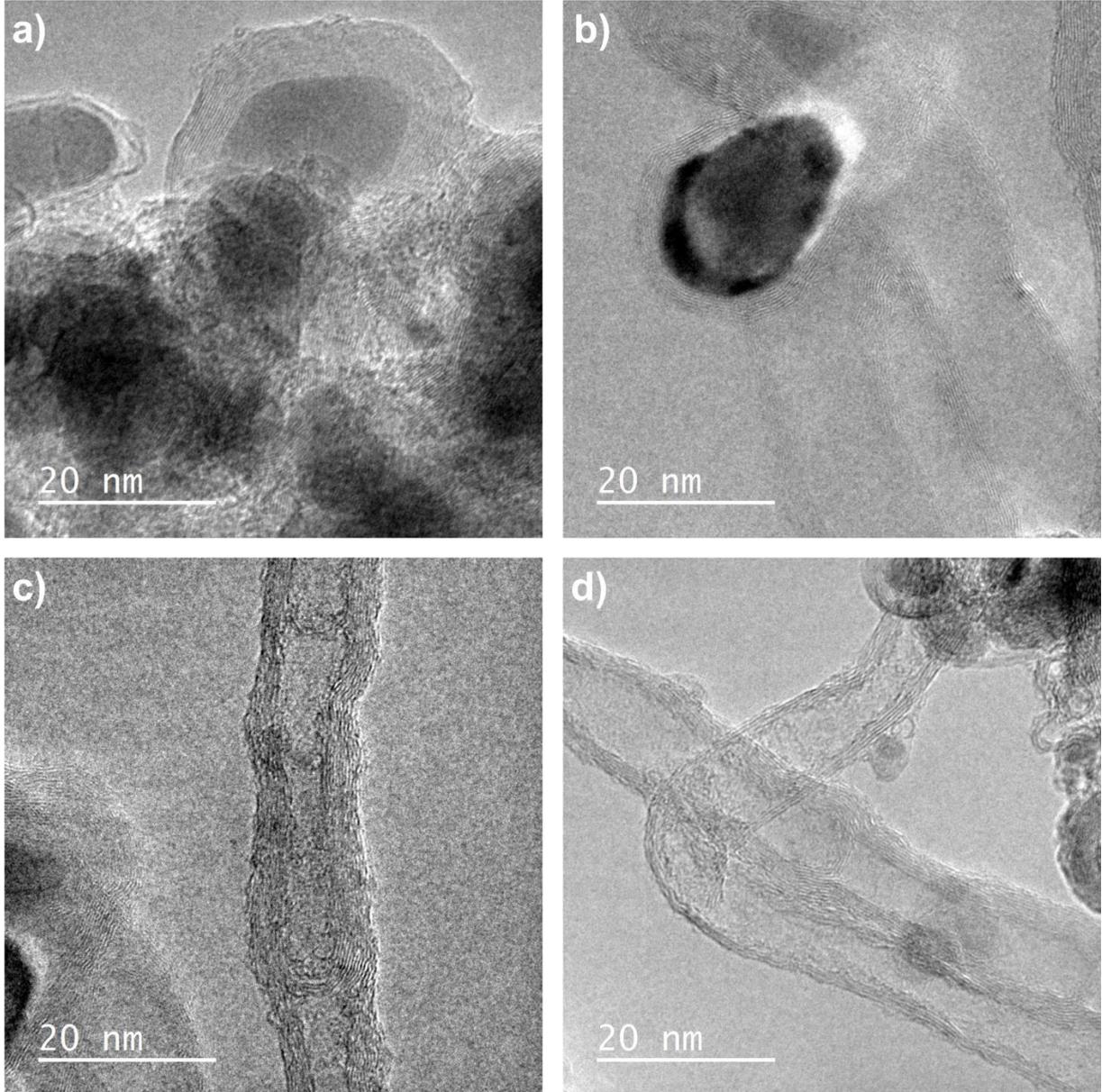


Figura 3.12. Micrografía correspondiente a la síntesis de 850° de la zona II

3.3 Espectroscopia Raman

El análisis por espectroscopia Raman puede dar información sobre el tamaño de agrupamientos de cristalitas de la fase sp^2 , la presencia de hibridación sp^2 - sp^3 , la introducción de impurezas químicas, la magnitud de la densidad de masa, la brecha de energía óptica, las constantes elásticas, el dopaje, los defectos del

crystal, estructura de borde, tensión, número de capas en el caso de grafeno, diámetro de nanotubos de una sola capa, quiralidad, curvatura y también en el caso de NTC de una sola capa, el comportamiento metálico frente a un comportamiento semiconductor.

La [figura 3.13](#) presenta los espectros correspondientes a las muestras estudiadas ZI-750 (curva roja), ZII-750 (curva azul), ZI-850 (curva verde) y ZII-850 (curva morada). Se distinguen en los cuatro espectros dos bandas características de los materiales de carbono cristalinos. Por una parte tenemos la banda D, que se encuentra alrededor de 1360 cm^{-1} y se asocia a la presencia de desorden en los sistemas de carbono. Por otra parte, la banda G que se localiza alrededor de los 1580 cm^{-1} que se asocia a la interacción del enlace C-C. La banda G es altamente sensible a los efectos de tensión en los nanocarbonos sp^2 y es muy sensible a las modificaciones en la estructura gráfica, tales como la tensión inducida por fuerzas externas, en el tipo de apilamiento de las capas de carbono y otras. En general, las longitudes de enlace y los ángulos en las capas de carbono que conforman el grafito se modifican por tensión, causada por la interacción con un sustrato o con otras capas de carbono o debido a perturbaciones externas.

Es notorio que los espectros de las muestras ZII-750 y ZII-850 son muy similares salvo por las intensidades de las bandas, En el caso de ZII-750 tenemos una relación I_D/I_G de 0.8518 y en el caso de ZII-850 esta relación es de 0.6414. Por tanto, podemos afirmar que la temperatura de síntesis influyó en aumentar el grado de cristalinidad de la muestra ZII-850. Es notable la diferencia que se nota en el caso de las bandas

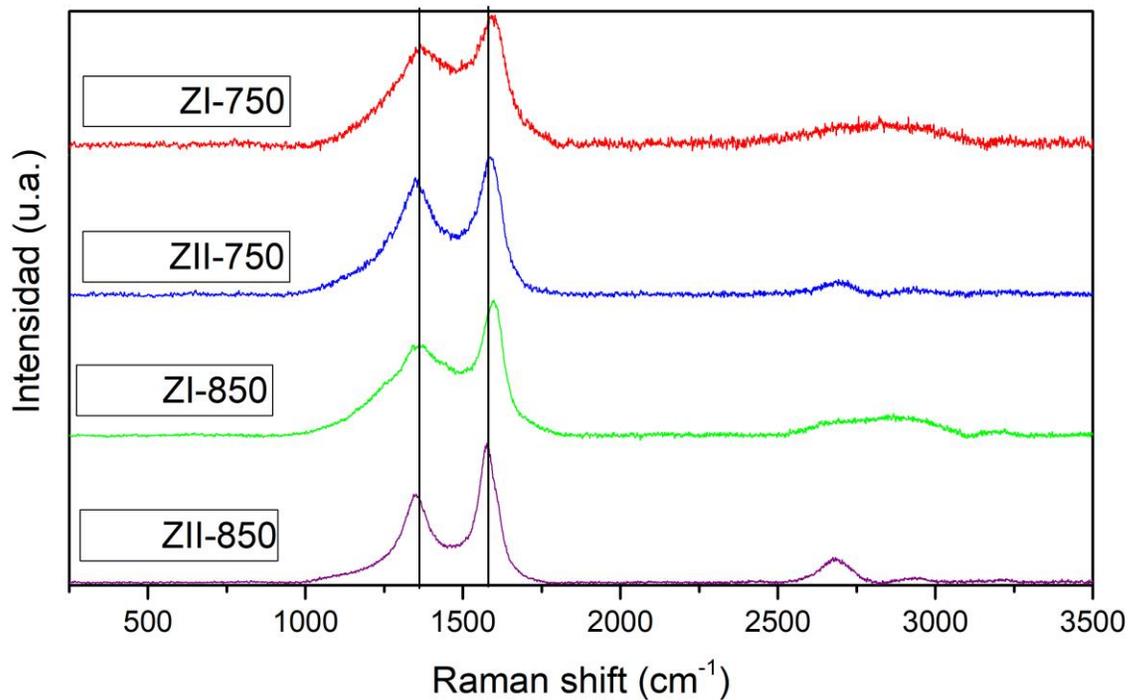


Figura 3.12. Espectroscopia Raman de las cuatro muestras, de arriba hacia abajo se enlistala zona a, después la zona d para 750° C ambas, posteriormente la zona a y finalmente la zona e de 850° C.

3.4 Difracción de rayos X

La [figura 3.13](#) presenta los patrones rayos x de las muestras 4 muestras estudiadas. Es claro que la única fase observable en este caso es la del cobre (tarjeta cristalográfica 00-004-0836) ya que es el sustrato y la cantidad de muestra de NTC no es suficiente para que se detecten es este análisis. Las diferencias que se observan entre los cuatro difractogramas es en las intensidades relativas de los picos como lo muestra la [tabla 3.1](#)

Tabla 3.1. Planos cristalográficos de del Cu según la carta cristalográfica 00-004-0836.

hkl	Intensidades relativas	2 θ (grados)
111	41.90	43.298°
200	100	50.434°
220	23.93	74.133°
311	17	89.934°

El pico de mayor intensidad observado es el correspondiente al plano (200), excepto para la muestra ZI-850, donde el pico de mayor intensidad es el 50.434°

En el patrón difracción (figura 3,14) las muestras que presentan mayor preferencia son la zona I de 750°, la zona II de la misma temperatura y la zona II a 850° C, el siguiente plano con mayor preferencia es el (111), por el contrario, la muestra a de 850°. Vemos que la intensidad del en estos tres patrones para el plano (200) permanece constante, por otro lado, el plano (111) aumenta su intensidad conforme aumente la temperatura o la posición del sustrato dentro del horno, según sea el caso. El plano (200) es importante en el crecimiento de la estructura de grafeno policristalino continuo. En cambio, se observa un comportamiento peculiarmente distinto para la muestra de la zona I de 850° C, ya que el plano cristalográfico preferencial es el (111) mismo que se utiliza para obtener el crecimiento de grafeno orientado, y solo un poco por debajo en intensidad se encuentra el plano (200).

Sin embargo, la intensidad del plano (220) y del plano (331) aumenta conforme se incrementa la temperatura de la síntesis y la posición en el tubo dentro del horno. Lo que podemos concluir aquí es posiblemente que debido al perfil de temperatura del reactor donde se realizó la reacción (el tubo de cuarzo) y de la interacción del sustrato de cobre con el Fe proveniente del ferroceno hay una reorientación de los planos del cobre en las diferentes zonas de donde se extrajeron las muestras de NTC.

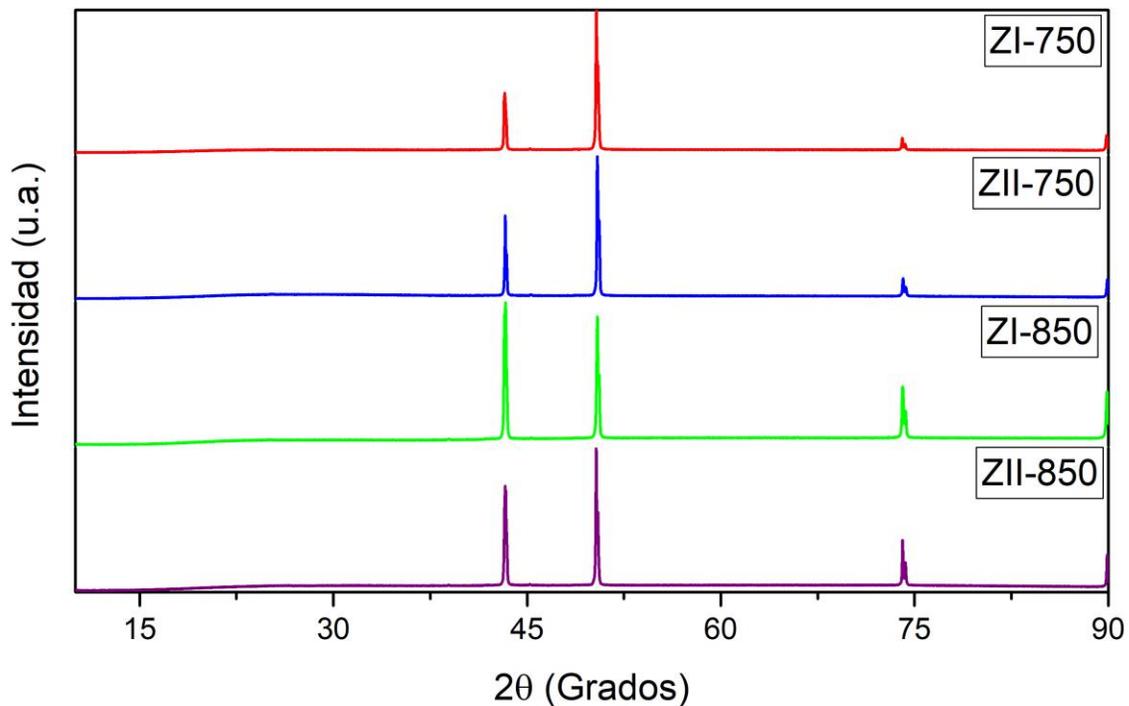


Figura 3.14. Patrón de difracción de rayos X de las cuatro muestras, de arriba hacia abajo las primeras dos son de 750° C, la superior de la zona I y posteriormente la zona II. El verde y el morado corresponden a la síntesis de 850° C de la zona I y zona II respectivamente.

En la [figura 3.15](#) es un acercamiento a la figura anterior en el rango de 15 a 30 2θ grados para apreciar que los cuatro patrones de difracción tienden a un comportamiento similar y es en aproximadamente 25 2θ grados que corresponde al plano cristalográfico (002) que es típico del material grafitico. Se observa que

para cada caso no es muy pronunciado este pico, sin embargo, para la línea verde que concierne a la síntesis de 850° C es la que difiere del comportamiento, pues en ella se ve un mayor número de grafitización que en las demás muestras, sin embargo, es necesario mencionar que para esta misma temperatura en la zona de mayor producción de nanotubos en el patrón de difracción es donde aparece el pico menos pronunciado que en el resto de las síntesis.

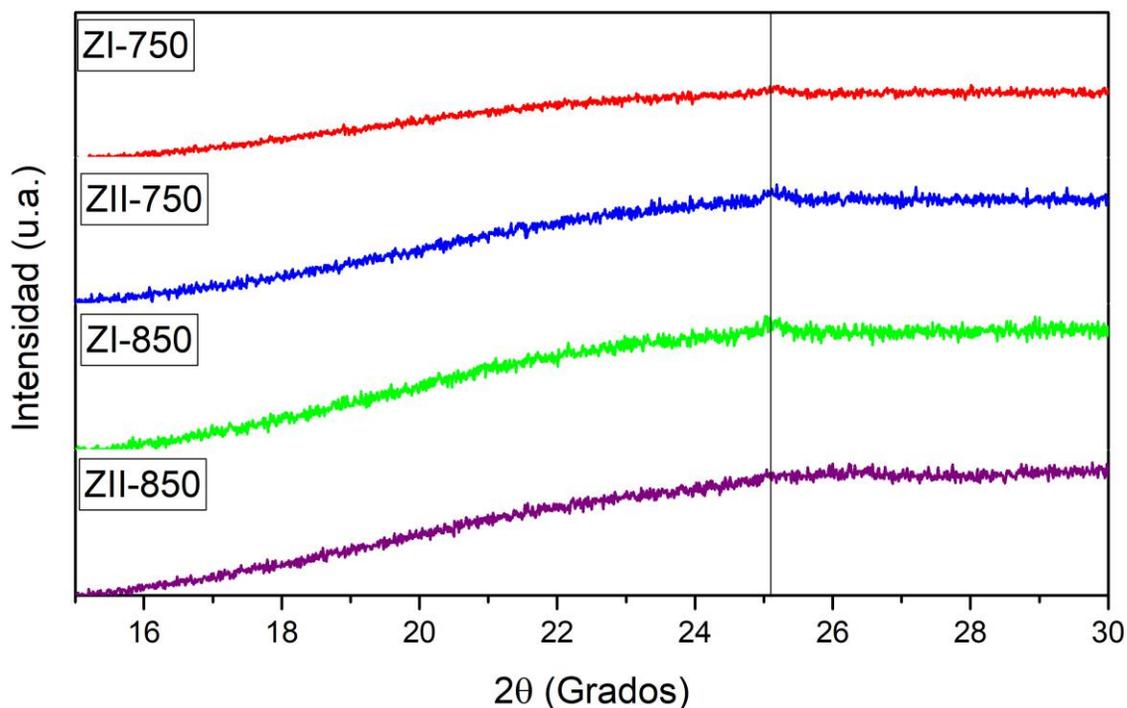


Figura 3.15. Acercamiento en el rango de 15 a 30 2θ grados donde se puede observar el pico característico del grafito.

Capítulo 4

Discusión, Resultados y Perspectivas

4.1. Discusión

Aparentemente y de acuerdo con los resultados obtenidos de SEM y DRX el sustrato de cobre dificulta una interacción entre las nanopartículas de hierro formadas a partir de la descomposición del ferroceno y el sustrato de cobre mismo. El hierro y el cobre no forman una aleación, por tanto, no importando la temperatura, todas las nanopartículas de hierro quedan en la superficie del sustrato de cobre, pero sin interaccionar químicamente como cuando se producen en la superficie de cuarzo. Por tanto, las diferencias morfológicas de las nanoestructuras de carbono dependen muy fuertemente de la temperatura, la cual determina la forma y el tipo de las nanopartículas catalizadoras. Esto claramente está relacionado con la posición dentro del horno ([Juan L. Fajardo-Díaz et al., 2019](#)). Tanto para la zona I como la zona II, la temperatura de 850 °C para el crecimiento de nanoestructuras de carbono resultó mejor. Sin embargo, es necesario realizar el estudio de las nanoestructuras de carbono a 950 °C. El producto de 850 °C en ambas posiciones (I y II) resultó altamente decorado y las nanoestructuras de carbono difieren entre ellas por el grado de cristalización que presentan uno con respecto al otro exhibido por la caracterización por espectroscopia Raman. Comparando estas zonas respecto a su temperatura podemos decir que a mayor temperatura se tienen nanotubos de carbono con mayor diámetro y más decorados.

No obstante, a pesar de que en la microscopía electrónica de transmisión observamos nanotubos de carbono con morfología tipo bambú no podemos asociar esta situación con el hecho de que contengan nitrógeno. Es probable que causas no asociadas a este hecho hayan generado esas morfologías.

La espectroscopia Raman nos indicó que las muestras con mejor grado de cristalinidad son las que se obtienen de las muestras a 750° C, específicamente la

ZI-750 con valor de $I_D/I_G = 0.8518$. En el caso contrario la que presentó mayor cantidad de defectos es la muestra ZII-850 con un $I_D/I_G = 0.6414$. Esto está relacionado con la temperatura y la posición de donde se obtuvieron las muestras. Cabe hacer notar que las diferencias entre las bandas correspondientes a resonancias Raman de segundo orden (entre 2400 y 3500 cm^{-1}) son notables entre las síntesis realizadas a 750 °C y las realizadas a 850 °C. Esto podría indicar una mayor existencia de NTC de pocas capas u otros efectos que no son conocidos y que escapan al presente estudio.

La DRX no nos mostró fehacientemente el pico gráfico debido a la intensidad de los picos del cobre. Sin embargo, se encontró un efecto de reorientación del sustrato de cobre en las dos zonas analizadas. Esto de alguna manera coincidiendo con estudios anteriores.

La decoración de los NTC por medio de nanopartículas que contienen hierro es un hecho interesante ya que esto se realiza en un solo paso y las nanopartículas quedan muy bien distribuidas a lo largo de todo el material.

4.2 Conclusiones

En este trabajo se fabricaron nuevas estructuras de carbono mediante un método novedoso que implica el uso de una cinta de cobre como sustrato. Además, el método incluye el uso de una fuente de carbono consistente en una mezcla de bencilamina y ferroceno. Este método permitió el crecimiento de NTC altamente decorados de nanopartícula a base de hierro a lo largo de su superficie. Es muy posible que este proceso se deba a que la aleación de cobre y el hierro no es muy fácil y no permita la interacción con el sustrato. Estas estructuras de carbono individuales decoradas se presentan en manojos, lo cual es posible presenten grandes áreas superficiales activas, una característica para aplicaciones electroquímicas. El mecanismo de crecimiento no se logró dilucidar por lo complicado de la síntesis y por la falta de más caracterización que no se pudo llevar a cabo por la situación de la pandemia.

Es claro que la interacción de la nube de la mezcla de bencilamina y ferroceno interacciona con el sustrato de cobre de una manera completamente diferente a cuando el sustrato es óxido de silicio. Aparentemente, el hierro no permanece en el sustrato, sino que es empujado hacia arriba por efecto del crecimiento natural de las capas de carbono y de esta manera se distribuye a lo largo de los NTC como fue mostrado en las imágenes de SEM y TEM.

Este trabajo de tesis se enfocó en la síntesis y caracterización de nanoestructuras de carbono crecidas por depósito químico de vapor. No obstante que se fabricaron un conjunto completo de muestras, solo fue posible trabajar con 4 muestras seleccionadas como las óptimas. Afortunadamente se logró dilucidar el efecto de la temperatura y la posición de las muestras en relación con su grado de cristalinidad siendo las más adecuadas en ese aspecto las de la zona II.

Una de las características de estas dos muestras fabricadas a una temperatura de 850° C es la existencia de bandas 2D en 2700 cm^{-1} con una intensidad relativamente grande que puede estar asociado a NTC de pocas capas. Esto sin embargo tiene que ser estudiado con mayor profundidad.

Este nuevo método nos permite crecer proponer el crecimiento de nanoestructuras de carbono en casi cualquier sustrato, sin importar la composición química del sustrato, siempre que se seleccionen muy bien las condiciones de síntesis.

4.3 Perspectivas

Interesante es continuar con esta misma investigación acerca de las nanoestructuras crecidas en cobre haciendo una revisión bibliográfica mucho más profunda para así definir un área de aplicación exitosa.

Y además terminar de caracterizar todas las muestras que se tienen ya montadas que son aproximadamente 12 muestras en total, estas abarcan dos muestras por

cada síntesis, y así tener mejor conocimiento de cómo cambian las morfologías de las nanoestructuras en cuanto vamos variando la temperatura. Con esto terminado es muy probable terminar un manuscrito que sea evaluado para su publicación en una revista de impacto.

Por último, utilizar otros materiales que cumplan la función del sustrato, en vez de usar cobre utilizar por ejemplo cobalto o níquel.

Anexo 1

Metodología de caracterización

A1.1. SEM

La microscopia electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés (*scanning electron microscopy*) se realiza mediante electrones emitidos desde un filamento (cátodo, también conocido como cañón) atravesando una columna con lentes magnéticos que los enfocan al lugar donde se encuentra la muestra. El ánodo se encuentra a cierta distancia del cátodo de tal manera que mediante una diferencia de potencial medida en voltios se genera un haz de electrones que es necesario colimar. Estos electrones inciden sobre la muestra y la examinan mediante un recorrido en un rectángulo determinado por el usuario. El emisor regularmente es de tungsteno, pero puede haber de otros materiales. Este filamento es calentado y debido al efecto termoiónico los electrones salen del material y a causa de la diferencia de potencial son dirigidos a la muestra mediante las lentes magnéticas. Todo este proceso se realiza en alto vacío, son presiones menores de 10^{-3} .

Como se ha mencionado, los electrones siguen trayectorias determinadas por las lentes electromagnéticas. En primera instancia tenemos las lentes condensadoras, son dos lentes superiores cuya principal función es reconducir los electrones generados controlando el diámetro del haz. Posteriormente, está el lente objetivo, que es el encargado de conseguir la focalización de la muestra asegurando, así que el haz tenga el menor diámetro.

Los electrones al interactuar con la muestra son dispersados en todas direcciones llegando a diferentes tipos de detectores que permiten obtener información variada dependiendo de qué detector esté usándose. Una interfase eléctrica se encarga de traducir los choques electrónicos en los detectores en información o datos útiles para la investigación.

Por ejemplo, los electrones llamados secundarios, que son electrones que solo interactúan con el material en estudio superficialmente. Es decir, los electrones incidentes solo interactúan con los electrones de muy poca energía de la muestra estudiada. Estos electrones son los que están en la superficie del material y el detector respectivo traduce esto a una imagen topográfica de la muestra ya que hace un barrido en un espacio determinado por el usuario. El haz de electrones se mueve punto por punto a lo largo de una línea. Son necesarias hasta 1000 líneas para obtener una imagen. Por ejemplo, una magnificación de 1000 X indica que la superficie barrida equivale a un cuadrado de 0.1 mm, por lo que cada punto de imagen equivalente es de $10^{-4}mm$. Los electrones que dan la información topográfica son electrones que han sido dispersados inelásticamente, es decir hay una pérdida de energía en el proceso.

Por otra parte, las interacciones elásticas suponen una pérdida mínima de energía del haz de electrones. Los electrones dispersados elásticamente se dan con mayor frecuencia entre especies con alto número atómico y son utilizados en la formación de imágenes donde es posible discernir los tipos elementos participantes por su brillo, sabiendo claro cuales materiales intervinieron en la fabricación de la muestra en estudio. Estos electrones reciben el nombre de *Back Scattering Electron* abreviados como BSE que en español se les conoce como electrones retrodispersados.

Por otra parte, están las interacciones inelásticas, este tipo de interacciones se refiera a que los electrones introducen energía a los átomos de la muestra, lo que resulta una inestabilidad. El electrón queda retenido en la muestra lo que produce un estado de alta energía y carga negativa. Para que el sistema se vuelva a su estabilidad es necesario que vuelva a su estado inicial, por lo que el mismo sistema reemite electrones con energía menor en un rango de hasta 50 eV, y son llamados como electrones secundarios. Este tipo de dispersión es más frecuente entre elementos más ligeros. Nos provee de una amplia información sobre la

superficie de la muestra, así como de la composición elemental. Esta es una técnica de análisis cuantitativa y no destructiva.

A1.1.1 Preparación de la muestra

Una de las bondades de este método de caracterización es que la muestra no necesita una preparación especial, debe cumplir con que la muestra a analizar sea buena conductora, químicamente debe de ser inerte. Pero hay que tener en cuenta los siguientes factores importantes:

- i) El material no debe ser volátil ya que el equipo opera en alto vacío y cualquier material con estas características será evaporado. Por tanto, hay que evitar materiales que contengan sustancias volátiles como el agua, alcoholes, etc.
- ii) El siguiente aspecto por considerar es la pureza de la muestra debido a que las impurezas existentes crean problemas al momento de la caracterización. A menos que se tenga claro que habrá algún tipo de impureza no es conveniente tener muestras con elementos extraños a los que originalmente se investigan.
- iii) Los soportes portamuestras deben de ser conductores como latón, aluminio o grafito. Dentro del mismo, la muestra debe de estar adherida al portamuestra,
- iv) Los pegamentos utilizados para fijar las muestras, deben de ser buenos conductores, por ejemplo, resinas, dobles cintas adhesivas, cementos de plata, etc. P
- v) Si el objeto de análisis no es conductor será necesario un recubrimiento a fin de convertir la superficie de la muestra en conductora mediante una capa extremadamente delgada de alguna sustancia conductora, como el oro, por ejemplo.

Las muestras fueron colocadas sobre una cinta de carbono conductora que a su vez estaba adherida a un pin que es una herramienta de metal que permite sostener diferentes objetos, en este caso, ayuda a mantener fija la muestra al momento de introducirla al microscopio. Previamente limpiados cualquier muestra

anterior. Con ayuda de unas tijeras y pinzas se colocaron en los pines de latón pequeñas porciones de la cinta de carbono como se muestra en la [figura A1.1](#). Posteriormente, Se cortaron nuestras muestras en porciones de 1 cm de largo y el ancho varía de entre 2 y 5 mm. Con ayuda de las pinzas se colocaron cuidadosamente en la cinta de carbono en el pin como se ve en la [figura A1.2](#).



Figura A1.1. Pines con la cinta de carbono previamente montados en las cajas y que fueron utilizados para este análisis.

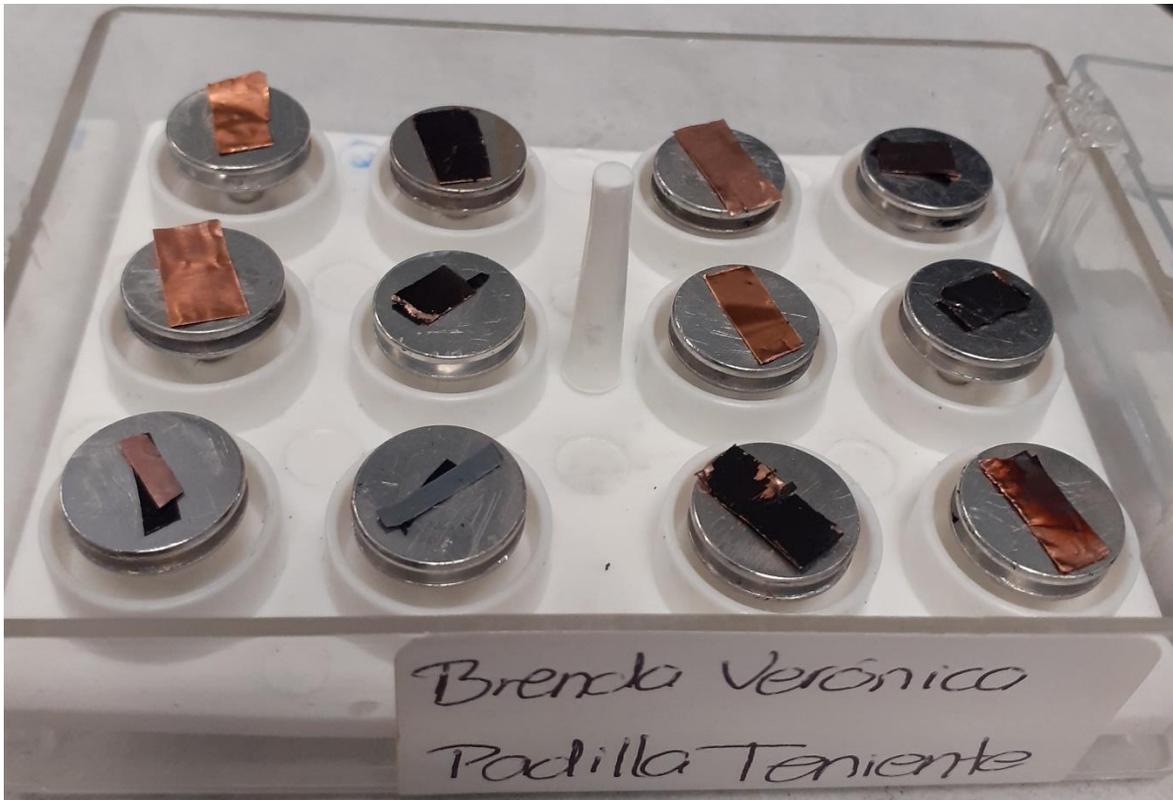


Figura A1.2. Fotografía final de las muestras montadas listas para el análisis.

El microscopio utilizado para hacer los análisis correspondientes fue el Quanta 200 que se muestra en la [figura A1.3](#).

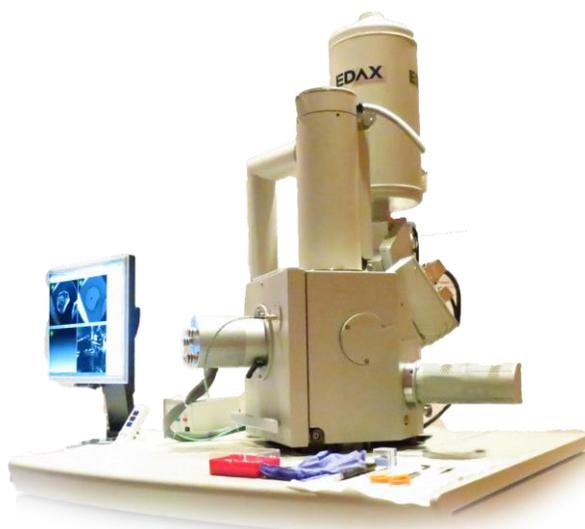


Figura A1.3. ESEM FEI QUANTA 200

A1.2. TEM

El microscopio electrónico de transmisión o TEM por sus siglas en inglés (*Transmission Electron Microscope*) es una poderosa herramienta para estudiar las características estructurales de las muestras y su composición química. Puede proporcionar no solo imágenes de alta resolución a escala de Angstrom, sino que también da información estructural a través de las interacciones de los electrones de alta energía con los electrones de la muestra.

En SEM el haz de electrones es enfocado en un punto de la muestra y la imagen se forma mediante un barrido que hace el haz de electrones para producir señales de la superficie de la muestra. Una gran ventaja en SEM es que la muestra puede estar a granel, sin requisito previo de preparación especial. En TEM, sin embargo, el mecanismo de formación de imágenes es distinto, se utiliza también un haz de electrones enfocado que escanea la muestra de forma similar, son los electrones transmitidos los que se recolectan directamente detrás de la muestra.

A1.2.2. Funcionamiento del proceso de un TEM

El TEM está conformado por un cañón de electrones que puede ser termoiónico o de emisión de campo; el cañón de electrones está dentro de un cilindro de Wehnelt y en la punta de éste se localiza el filamento que comúnmente es de Tungsteno (W) o de hexaboruro de lantano (LaB_6). El filamento se calienta a temperaturas de 2700 K en el caso del Tungsteno o para el caso de LaB_6 a 1700 k. Se aplica un voltaje de polarización para extraer a los electrones y estos son acelerados mediante un alto voltaje dentro del cilindro y la placa del ánodo.

Después están las lentes electromagnéticas que son usadas para cambiar las trayectorias de los electrones. Los electrones pueden cambiar sus trayectorias en presencia de campos electromagnéticos. Existen dos lentes condensadoras, mismas que se localizan por encima de la muestra y su función es el haz de electrones incidiendo en la muestra. Hay dos lentes condensadores; la lente

condensadora uno, es la que controla el tamaño de del haz y la lente condensadora dos, la cual controla la intensidad del haz.

Después están las lentes objetivo que se usan para enfocar y magnificar el objeto. Son las lentes más importantes pues en ellas se puede formar la primera imagen y el patrón de difracción de la muestra. La muestra se inserta en el espacio de la pieza polar del lente objetivo.

Más adelante está la lente intermedia, que se utiliza para ampliar la imagen u para seleccionar entre el modo imagen o el modo difracción. Hay que tener en cuenta que el patrón de difracción siempre se forma en el plano focal posterior, sin importar si el TEM está en modo imagen o en el modo difracción. La lente del proyector se utiliza para ampliar aún más las imágenes formadas por la lente intermedia. Tiene una gran profundidad de enfoque.

Finalmente está la pantalla de visualización, la cual está recubierta de polvos fosforescentes que emiten luces visibles al ser bombardeados por electrones de alta energía. Para reducir la intensidad del haz y así no dañar la pantalla de visualización se utiliza un tapón de haz o se usa una pantalla pequeña para ver el haz y proteger la pantalla grande.

Las imágenes obtenidas en TEM se pueden obtener con una cámara de película o una cámara CCD. Como es el caso, se cuenta con esta cámara CCD y los archivos TEM se graban directamente en archivos digitales.

A1.2.3. Preparación de la muestra

La muestra debe de cumplir dentro de lo posible con los siguientes requerimientos:

1. Preservar su estructura original.
2. Ser lo más delgada posible, aproximadamente menos de 100 nm es lo indicado para que el haz de electrones atravesase la muestra.
3. Ser mecánicamente estable sin causar vibraciones dentro del TEM.

4. Estar deshidratada.
5. Ser preferentemente eléctricamente conductiva.
6. Estar libre de contaminantes.

Las muestras deberán de ser sólidas y deshidratada, por lo que se proponen distintas técnicas para colocar las muestra, tales como mediante rejillas de TEM, *ion milling*, electropulido, haz de electrones enfocado y microtomía. En el presente trabajo se hizo uso de rejillas de TEM, que son las que a continuación se describe.

Las rejillas de TEM son utilizadas para proveer el soporte donde se colocan las muestras. Una rejilla típica mide 3.05 mm de diámetro, normalmente el espesor varía entre 5-30 μm . Las rejillas están hechas de distintos materiales tales como Cu, Ni, Au; dependiendo de las características de la muestra en investigación (Luo, 2015).

En nuestro caso el procedimiento para la preparación de la muestra fue el siguiente: Una pequeña cantidad de aproximadamente 1 mg de la muestra se coloca en un frasco de vidrio con tapa, se agrega etanol, muy poco, en cuanto se cubra la parte inferior del frasco. Se deja sonicando por 30 minutos, aunque el tiempo de sonicación puede variar, esto con el fin de que la muestra se desprenda del sustrato de cobre y se disperse en el etanol. Si tenemos una coloración un poco turbia dentro del frasco como se muestra en la [figura A1.4a](#) se puede decir que la muestra ha sido desprendida de sustrato.

Una vez obtenida la muestra en el etanol, se agrega el etanol necesario para que quede bien disuelta, es decir, que con el et al. se cubra por completo la muestra. Se fija una toalla kimtech a la mesa de trabajo con ayuda de cinta adhesiva. Se coloca una rejilla con el lado opaco hacia arriba, como se puede observar en la [figura A1.4.b](#). Se toma una pipeta Pasteur y cuidadosamente se deja caer una la gota sobre la rejilla. Después se cambia de lugar la rejilla a una parte seca de la misma toalla y una vez más se deja caer otra gota; se hace el mismo

procedimiento hasta un total de 3 gotas sobre la rejilla. Esto claramente depende de la transparencia de la solución del etanol y la muestra de carbono.

Una vez hecho el procedimiento anterior, se fabrica un recipiente de aluminio donde se colocará la muestra para dejarla en el horno a 60 °C con el fin de que se evapore el etanol. En la [figura A1.4.c](#) se tiene un ejemplo del recipiente usado.

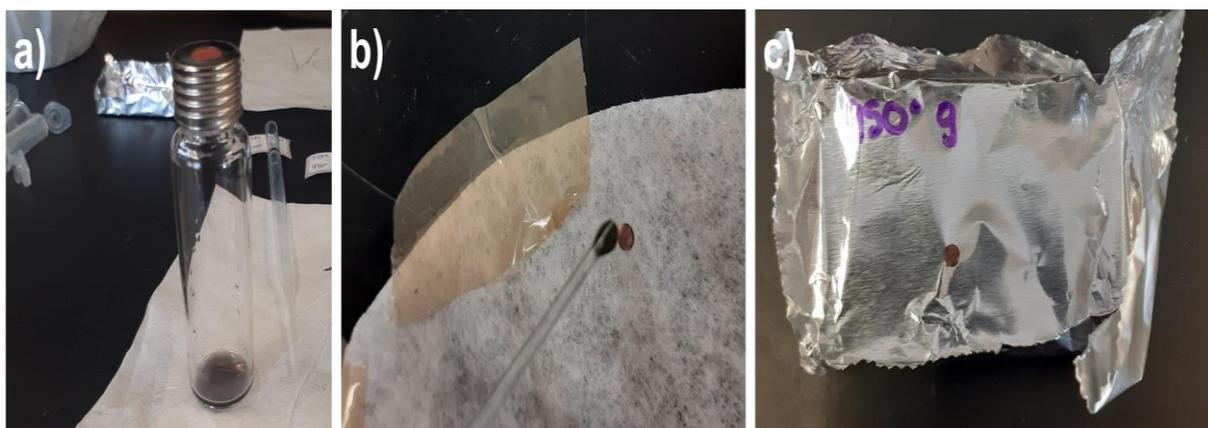


Figura A1.4. a) Muestra en proceso de preparación para TEM. Frasco después de sonificarlo en etanol por un periodo de tiempo de 30 minutos. En esta ocasión es muy fácil de identificar el cambio de coloración de la sustancia. b) Colocación de la muestra en la rejilla de cobre. c) Muestra antes de meterla al horno.

El TEM utilizado para observar las muestras para este trabajo fue el HR-TEM FEI TECNAIF30 (300 keV) que se observa en la [figura A1.5](#).

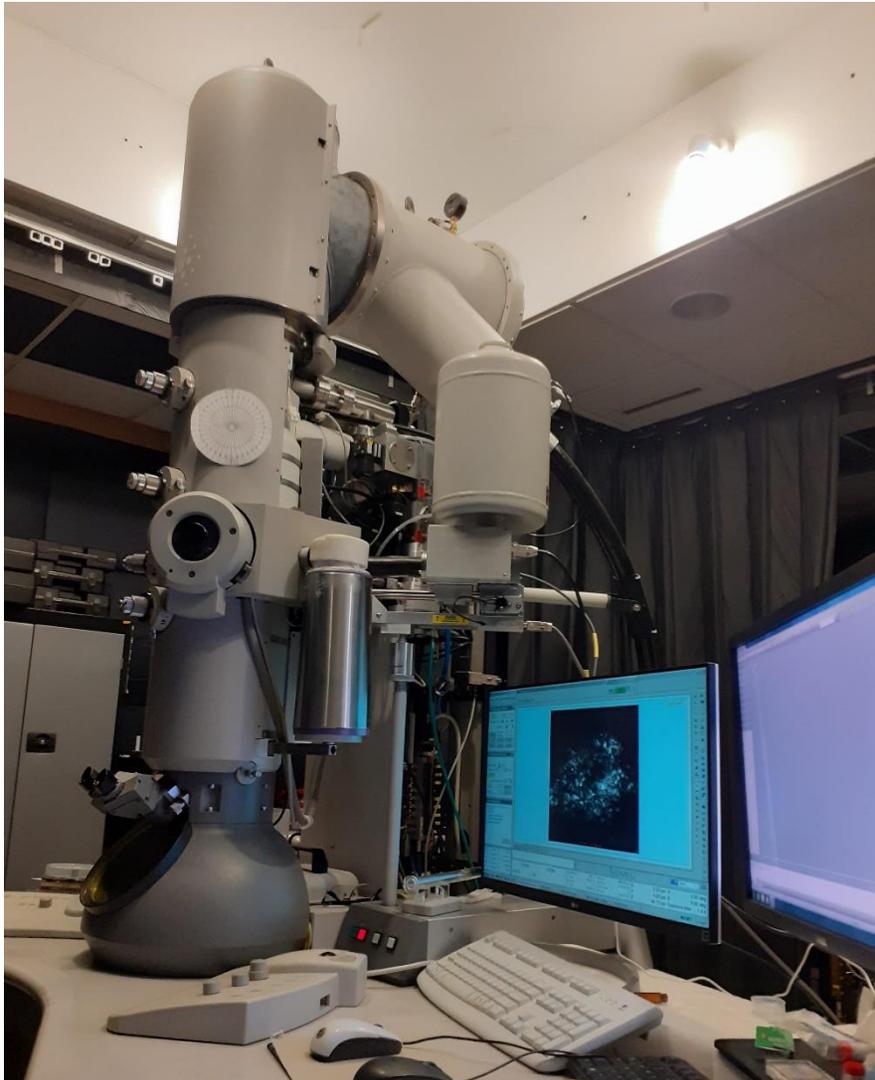


Figura A1.5. HR-TEM FEI TECNAIF30 (300 keV)

A1.3. Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta para caracterizar nanoestructuras de carbono, por ejemplo, nos puede dar la información sobre la calidad de la muestra, entendiéndose esta como el grado de cristalinidad que presentan el arreglo de las capas de carbono que se conoce pasa en el grafito. Además, provee también información de la estructura vibracional y de las propiedades electrónicas del material. Por último, es una técnica rápida, confiable y no destructiva que aporta datos de gran precisión y resolución.

El proceso de dispersión de la luz en un material ocurre cuando un haz de luz de energía $\hbar\omega_i$ incide en la muestra y un haz de luz de energía $\hbar\omega_s$ emerge de la muestra. Cuando tenemos que $\omega_i \neq \omega_s$, se dice que la dispersión es inelástica. Cuando $\omega_i > \omega_s$, la energía es transferida al sistema, en caso contrario tenemos que la energía sale de la muestra y por tanto la energía de la luz también se incrementa.

El cambio de frecuencia de la luz dispersada con respecto a ω_i es la cantidad medida en un experimento de dispersión de luz. Los picos en el espectro de luz corresponden a varios estados excitados de la muestra.

A1.3.1. Preparación de la muestra

Para esta técnica espectroscópica, la muestra se prepara de la siguiente manera:

1. En un portamuestras de vidrio se pega una cinta doble cara.
2. La muestra se coloca cuidadosamente en la cara de la cinta expuesta de tal manera que esté bien fija y no se mueva por el aire ambiental o por golpeteos del sustrato (ver [figura A1.6](#)). Aunque es solo para este caso de estudio, se tomó muestras con un largo de las muestras entre 0.5 a 1 cm y mientras que el ancho casi en su mayoría es de 0.5 cm.

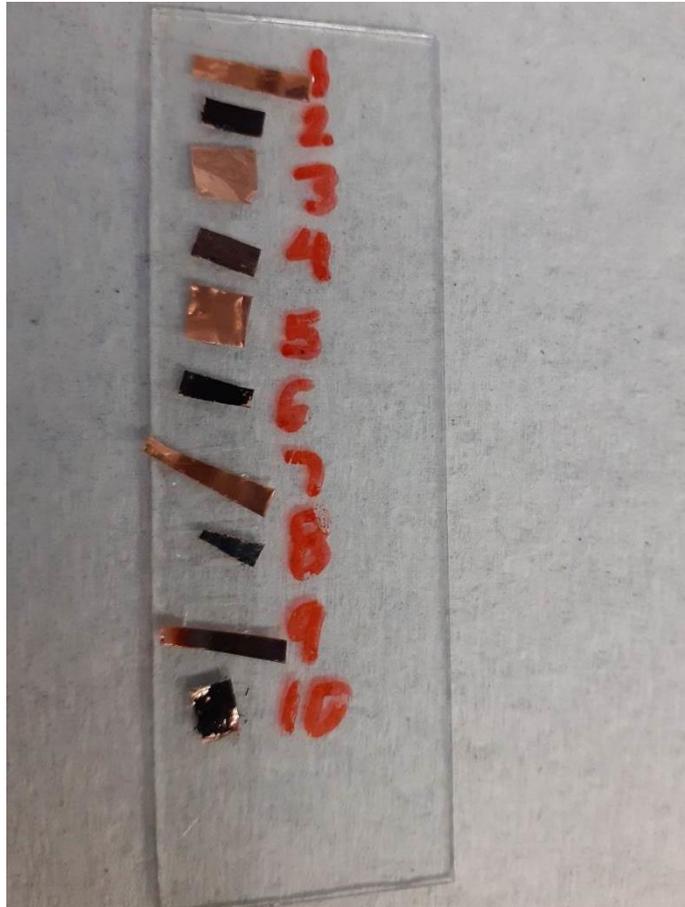


Figura A1.6. Imagen de las muestras preparadas para análisis Raman, se muestran las primeras 10 muestras montadas.

A1.4. DRX

La difracción de rayos X (DRX) o XRD por sus siglas en inglés, proporciona información sobre la estructura cristalina de las muestras sólidas, tales como las dimensiones de las celdas unitarias, más específicamente, los parámetros de red, los ángulos entre cada átomo, la distancia interplanar, etc.

Uno de los fundamentos de la DRX se basa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Cuando inciden los rayos X en la muestra tenemos que si hay interferencia constructiva y se obtiene un patrón de puntos o de picos, significa que los

materiales están constituidos por arreglos atómicos determinados y por tanto forman una red cristalina. Como todos sabemos tenemos 7 sistemas cristalinos y 14 tipos de redes cristalinas (llamadas redes de Bravais) y si queremos conocer qué tipo de sistema tenemos recurrimos a tablas cristalográficas o programas computacionales gratis o comerciales para conocer exactamente que estructura tenemos. Mediante esto tenemos la posibilidad de definir de qué tipo de material está compuesto nuestra muestra.

Preferentemente la muestra debe de estar en estado sólido como, por ejemplo, polvos, películas, bloques, alambres, fibras, entre otros.

A1.4.1. Preparación de la muestra

Al igual que en espectroscopia Raman, la preparación de la muestra para difracción de rayos X es muy simple. Es un proceso relativamente sencillo. En nuestro caso solo hay que asegurar que nuestras muestras estén aleatoriamente dispuestas y no presenten algún tipo de orientación preferencial, salvo el que salga de los análisis que se hagan de los resultados.

Se tomaron las muestras a analizar, y con ayuda de una pinza y una tijera limpias se cortaron en porciones pequeñas, de aproximadamente 1 cm de largo y de 0.5 cm de ancho. Para resguardarlas del polvo ambiental se envolvieron cuidadosamente en papel aluminio cuidando que del lado donde se hará la caracterización no estuviera en contacto directo con el aluminio y finalmente se preservaron una por una en bolsitas de plástico como se muestra en la [figura A1.7](#). El equipo utilizado para los análisis fue el Difractómetro de Rayos-X – SmartLab RIGAKU, el cual utiliza un tubo de cobre como generador de rayos-X que se muestra en la [figura A1.8](#).

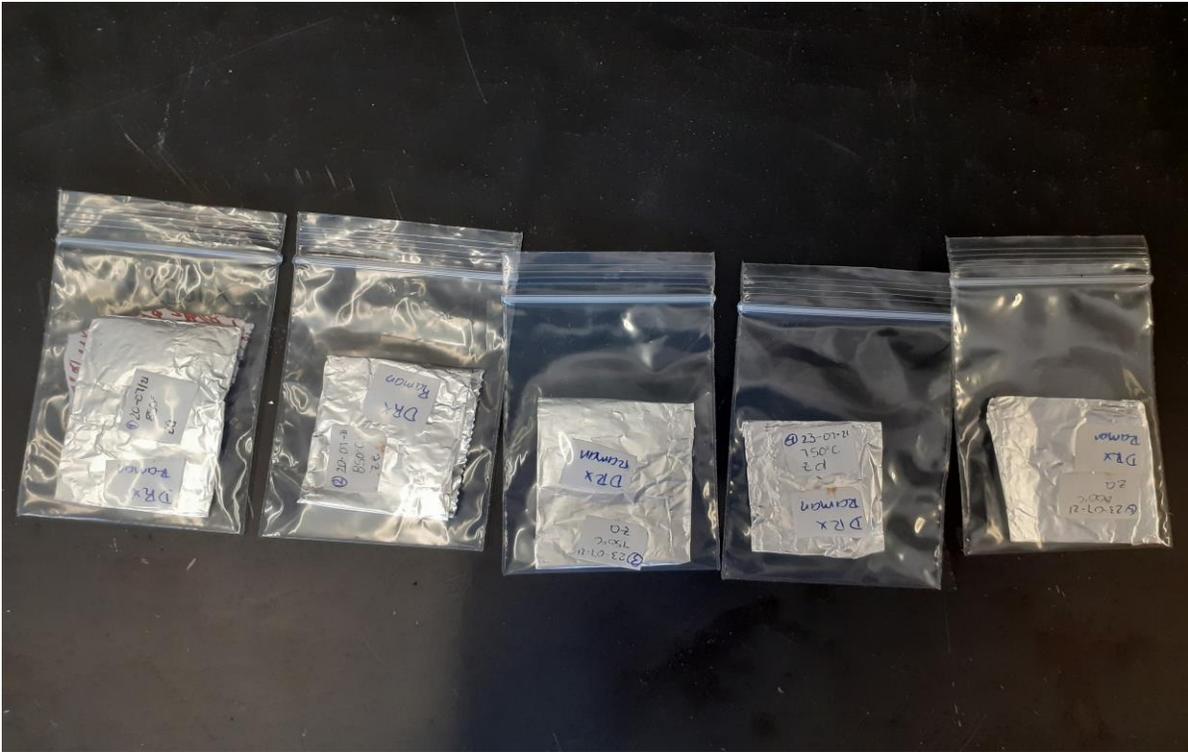


Figura A1.7. Muestra para el análisis de rayos X.



Figura A1.8. Difractómetro de Rayos -X – SmartLab RIGAKU

Desafortunadamente, debido a las restricciones de ingreso al laboratorio debido a la pandemia que inicio en marzo de 2020 y por descomposturas de alguno de los equipos como el XPS y el TGA, no hubo oportunidad de realizar otro tipo de caracterizaciones que usualmente se hacen a este tipo de muestras. Debido a esta misma situación complicada se decidió que las muestras para un estudio preliminar aceptable fueran las muestras fabricadas a 750 °C y 850 °C.

Bibliografía

[Acauan et al., 2021](#). Acauan, L.H., Kaiser, A.L., Wardle, B.L., 2021. Direct synthesis of carbon nanomaterials via surface activation of bulk copper. *Carbon* 177, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.045>

[Ramírez-Aparicio et al., 2021](#). J. Ramírez-Aparicio, J.E. Samaniego-Benítez, M.A. Murillo-Tovar, J.L. Benítez-Benítez, E. Muñoz-Sandoval, M.L. García-Betancourt, 2021. Removal and surface photocatalytic degradation of methylene blue on carbón nanostructures. *Diamond & Related Materials* 119, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108544>

[Terrones et al, 2003](#). Terrones, M., 2003. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33, 419–501. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>

[Oberlin et al., 1976](#). Oberlin, A., Endo, M., Koyama, T., 1976. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth* 32, 335–349. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9)

[Iijima, 1991](#). Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Letters to nature*, 354, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

[Zhang et al., 2016](#). Zhang, J., Terrones, M., Park, C.R., Mukherjee, R., Monthioux, M., Koratkar, N., Kim, Y.S., Hurt, R., Frackowiak, E., Enoki, T., Chen, Yuan, Chen, Yongsheng, Bianco, A., 2016. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon* 98, 708–732. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.060>

[Arora and Sharma, 2014](#). Arora, N., Sharma, N.N., 2014. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials* 50, 135–150. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>

[Arepalli et al., 2004](#). Arepalli, S., Holmes, W.A., Nikolaev, P., Hadjiev, V.G., Scott, C.D., 2004. A Parametric Study of Single-Wall Carbon Nanotube Growth by Laser Ablation. *J. Nanosci. Nanotech.* 4, 762–773. <https://doi.org/10.1166/jnn.2004.087>

[Li et al., 1996](#). Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A., Wang, G., 1996. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes 274, 3. DOI: [10.1126/science.274.5293.1701](https://doi.org/10.1126/science.274.5293.1701)

[Sanchez Salas, 2021](#). R. Sanchez-Salas, S. Kashina, R. Galindo, A.K. Cuentas-Gallegos, N. Rayón-López, M. Miranda-Hernández, R. Fuentes-Ramírez, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, 2021. Effect of pyrrolic-N defects on the

capacitance and magnetization of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes. Carbon 183 (2021), 743-462. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.033> 0008-6223

Zhu et al., 2021. Q. Zhu, A.R. Botello-Méndez, L. Cheng, J.L. Fajardo-Díaz, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías, J. Wang, J-F Gohy, J-C Charlier, A. Vlad, 2021. N-doped carbon nanotube sponges and their excellent lithium storage performances. Nano Select Wiley 2021;1-10. DOI: 10.1002/nano.202100206

García-Betancourt et al., 2020. García-Betancourt, M.L., Fajardo-Díaz, J.L., Galindo, R., Fuentes-Ramírez, R., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., 2020. Holey nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes from extended air oxidation at low-temperature. Applied Surface Science 524, 146546. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146546>

Rodríguez-Corvera et al., 2019. Rodríguez-Corvera, C.L., Fajardo-Díaz, J.L., Cortés-López, A.J., Jiménez-Ramírez, L.E., Muñoz-Sandoval, E., López-Urías, F., 2019. Nitrogen-doped carbon fiber sponges by using different nitrogen precursors: synthesis, characterization, and electrochemical activity. Materials Today Chemistry 14, 100200. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100200>

Muñoz-Sandoval et al., 2018. Muñoz-Sandoval, E., Fajardo-Díaz, J.L., Sánchez-Salas, R., Cortés-López, A.J., López-Urías, F., 2018. Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. Sci Rep 8, 2983. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20079-9>

Cortés-López et al., 2018. Cortés-López, A.J., Muñoz-Sandoval, E., López-Urías, F., 2018. Efficient carbon nanotube sponges production boosted by acetone in CVD-Synthesis. Carbon 135, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.046>

López-Urías et al., 2021. López-Urías, F., Martínez-Iniesta, A.D., Morelos-Gómez, A., Muñoz-Sandoval, E., 2021. Tuning the electronic and magnetic properties of graphene nanoribbons through phosphorus doping and functionalization. Materials Chemistry and Physics 265, 124450. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124450>

Quevedo et al., 2021. Quevedo, A., Bussi, J., Tancredi, N., Fuentes-Ramírez, R., Galindo, R., Fajardo-Díaz, J.L., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., 2021. Growth of nitrogen-doped carbon nanotubes using Ni/La₂Zr₂O₇ as catalyst: Electrochemical and magnetic studies. Carbon 171, 907–920. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.051>

Rodríguez-Corvera et al., 2021. Rodríguez-Corvera, C.L., Laura Elías, A., Morelos-Gómez, A., Endo, M., Muñoz-Sandoval, E., López-Urías, F., 2021. Hybrid materials based on pyrrhotite, troilite, and few-layered graphitic nanostructures:

Synthesis, characterization, and cyclic voltammetry studies. *Applied Surface Science* 563, 150327. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150327>

[Jimenez-Ramirez et al., 2020](#). Jimenez-Ramirez, L.E., Kashina, S., Galindo, R., Fuentes-Ramirez, R., Verma, S.K., Fajardo-Díaz, J.L., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., 2020. Synthesis, morphology, magnetic and electrochemical studies of nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes fabricated using banded iron-formation as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds* 835, 155200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155200>

[Juan Luis Fajardo-Díaz et al., 2019](#). Fajardo-Díaz, Juan L., Durón-Torres, S.M., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., 2019. Synthesis, characterization and cyclic voltammetry studies of helical carbon nanostructures produced by thermal decomposition of ethanol on Cu-foils. *Carbon* 155, 469–482. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.015>

[Fajardo-Díaz et al., 2018](#). Fajardo-Díaz, J.L., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., 2018. Wrinkled Nitrogen-doped Carbon Belts. *Sci Rep* 8, 3546. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21898-6>

[Juan L. Fajardo-Díaz et al., 2019](#). Fajardo-Díaz, Juan Luis, Muñoz-Sandoval, E., Lopez-Urias, F., 2019. (Invited) Synthesis of Helical-CNT and Stacked Graphene-CNF Using a Copper Foil As Catalyst in a Chemical Vapor Deposition System. *Meet. Abstr.* MA2019-01, 758. <https://doi.org/10.1149/MA2019-01/10/758>

[Lourdes Agüí et al.](#) Agui 2008. Agui-2008-Role of carbon nanotubes

[Cortés-López A.J. et al, 2019](#). Cortés-López, A.J., Muñoz-Sandoval, E., López-Urías, F., 2019. Oxygenated Surface of Carbon Nanotube Sponges: Electroactivity and Magnetic Studies. *ACS Omega* 4, 18011–18022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01773>

[Li, W.Z, et al, 1996](#). Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A., Wang, G., 1996. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes 274, 3.

[Luo, Z., 2015](#). *Practical Guide to Transmission Electron Microscopy*. Momentum Press.