



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Nanoestructuras de carbono dopadas y funcionalizadas:
Síntesis, caracterización y aplicaciones de esponjas, esferas,
listones y fibras complejas**

Tesis que presenta

Armando David Martínez Iniesta

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

**Director de la Tesis:
Dr. Florentino López Urías**

**Director de la Tesis:
Dr. Aarón Morelos Gómez**

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2023.



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Nanoestructuras de carbono dopadas y funcionalizadas: Síntesis, caracterización y aplicaciones de esponjas, esferas, listones y fibras complejas**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Armando David Martínez Iniesta** y aprobada el día _____ de 2023 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C

Dr. Florentino López Urías
Director de tesis

Dr. Aarón Morelos Gómez
Director de tesis

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Juan Pablo Morán Lázaro
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

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

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

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

Agradecimientos

A mis padres y mis hermanos por su apoyo incondicional y por brindarme la fuerza para siempre seguir adelante.

Al Dr. Florentino López Urías por sus enseñanzas, consejos y todo el apoyo que me ha brindado. Agradezco el apoyo del Dr. Emilio Muñoz Sandoval por su valiosa enseñanza y su apoyo incondicional. Al Dr. Aarón Morelos Gómez por sus consejos, sugerencias, comentarios y sus nutridas preguntas. A mis sinodales el Dr. Juan Pablo Morán Lázaro y el Dr. Daniel I. Salgado Blanco por sus comentarios siempre acertados para mejorar este trabajo de tesis.

A Pao y Domingo por su apoyo incondicional durante todo este tiempo.

Al CONAHCYT por la beca otorgada para mis estudios de doctorales. Esta tesis fue apoyada por el proyecto de Problemas Nacionales 2016-1-4148.

También quiero agradecer al LINAN por las caracterizaciones y la ayuda de sus técnicos asociados: M. C. Beatriz A. Rivera Escoto, Dra. Gladis J. Labrada Delgado, M.C. Ana Iris Peña-Maldonado y al Dr. Héctor G. Silva-Pereyra. Muy particularmente, quiero agradecer al Dr. Vicente Rodríguez-González por facilitar su equipo para realizar las mediciones de FTIR. Así como al Laboratorio de Medio Ambiente y Energías Renovables del Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara por la facilidad en realizar las mediciones de detección de gases

Contenido

Resumen	viii
Abstract.....	x
Capítulo 1: Introducción a las nanoestructuras de carbono.....	1
1.1 Carbono y nanoestructuras de carbono	1
1.1.1 Grafeno	3
1.1.2 Esferas	6
1.1.3 Nanotubos	7
1.1.4 Esponjas de carbono	9
1.2 Depósito Químico de Vapor (CVD).....	17
1.3 Dopaje de nanoestructuras de carbono	19
1.3.1 Dopaje con fósforo	20
1.3.2 Dopaje con nitrógeno.....	24
1.3.3 Dopaje con boro	25
1.4 Técnicas de caracterización para determinar las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras de carbono	26
1.4.1 Microscopía electrónica de barrido	26
1.4.2 Microscopía electrónica de transmisión	29
1.4.3 Difracción de rayos X.....	30
1.4.4 Espectroscopía Raman.....	31
1.4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	34
1.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	34
1.4.7 Análisis termogravimétrico	35
1.5 Referencias	36
Hipótesis, Justificación y objetivos	47
Hipótesis	47
Justificación	47
Objetivo	47
Objetivos particulares	47
Capítulo 2. Síntesis de estructuras tridimensionales de tipo esponja formadas por redes complejas de esferas de carbono	48
2.1 Resumen	48
2.2 Producción de esferas de carbono mediante el método de CVD.....	49
2.2.1 Influencia de los precursores	50
2.2.2 Influencia del tiempo y la temperatura de síntesis	51
2.2.3 Efecto del gas de arrastre	52
2.3 Síntesis de materiales de carbono tridimensionales de tipo esponja empleando tolueno, tiofeno y ferroceno.....	54
2.4 Caracterización de las propiedades físicas y químicas de las estructuras de tipo esponja formadas por esferas.....	55

2.5 Conclusión	73	
2.6 Referencias	74	
Capítulo 3. Síntesis de esponjas formadas por fibras irregulares de carbono.		80
3.1 Resumen	80	
3.2 Fibras de carbono.	81	
3.3. Esponjas de carbono formadas por fibras.....	83	
3.4 Producción de esponjas formadas por fibras de carbono mediante el método de CVD	85	
3.4.1 Efecto de la temperatura.....	85	
3.4.2 Efecto de los precursores y la configuración del sistema CVD	86	
3.5. Importancia de la detección de vapor de acetona	88	
3.6 Síntesis de esponjas de carbono compuestas por fibras empleando el método de CVD	90	
3.7 Caracterización de las propiedades de las esponjas compuestas por fibras irregulares de carbono.....	91	
3.8 Fabricación de un sensor químico para detectar vapor de acetona empleando las esponjas de carbono.....	105	
3.8.1 Pruebas de detección de vapor de acetona realizadas a los sensores formados por esponjas de carbono.....	107	
3.9 Conclusión	111	
3.10 Referencias	112	
Capítulo 4. Esponjas de carbono dopadas con P y N, y su uso como sensores para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)		119
4.1 Resumen	119	
4.2 Efecto del fósforo y el nitrógeno en las propiedades electrónicas de las esponjas de carbono	120	
4.3 Sensores químicos producidos por nanoestructuras de carbono	122	
4.3.1 Efecto de la morfología	123	
4.3.2 Efecto de la modificación química	125	
4.4 Síntesis de esponjas de carbono empleando precursores de fósforo y nitrógeno	126	
4.5 Caracterización de las de esponjas de carbono producidas con precursores de fósforo y nitrógeno	128	
4.6 Fabricación de un sensor para detectar VOCs compuesto por esponjas de carbono dopadas con P y N	135	
4.7 Pruebas de detección de isopropanol realizadas a los sensores fabricados con esponjas de carbono dopadas con P y N.....	137	
4.8 Conclusión	142	
4.9 Referencias	144	
Capítulo 5. Síntesis de esponjas de carbono empleando precursores de fósforo, nitrógeno y boro.....		149
5.1 Resumen	149	
5.2 Dopaje de materiales nanoestructurados de tipo esponja	150	
5.2.1 Dopaje con fósforo	150	

5.2.2 Dopaje con nitrógeno.....	152
5.2.3 Dopaje con boro	154
5.2.4 Influencia de otros elementos en la producción de las esponjas de carbono.....	156
5.3 Síntesis de esponjas de carbono empleando precursores de P, N y B por el método de AACVD	157
5.4 Síntesis de esponjas de carbono empleando un gas de arrastre de 0.5 L/min	160
5.4.1 Esponjas sintetizadas a 860°C	160
5.4.2 Esponjas sintetizadas a 940°C	163
5.4.3 Esponjas sintetizadas a 1020°C	166
5.4.4 Esponjas sintetizadas a 1050°C	169
5.4.5 Comparativa entre los resultados obtenidos por XRD y espectroscopia Raman	173
5.5 síntesis de esponjas de carbono empleando un gas de arrastre de 1.0 L/min	176
5.5.1 Esponjas sintetizadas a 860°C	176
5.5.2 Esponjas sintetizadas a 940°C	178
5.5.3 Esponjas sintetizadas a 1020°C	181
5.5.4 Esponjas sintetizadas a 1050°C	183
5.5.5 Comparativa entre los resultados obtenidos por XRD y espectroscopia Raman	185
5.6 Conclusión.....	188
5.7 Referencias	190
Conclusión general	195
Perspectivas	197
Anexo (publicaciones)	198

Resumen

En esta tesis doctoral se presenta la síntesis, caracterización y aplicación de nanoestructuras de carbono de tipo esponja formadas por (1) esferas grafíticas, (2) fibras de carbono, (3) nanotubos de carbono, y (4) estructuras complejas de carbono. Estas estructuras se produjeron usando el método de depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) con diferentes variantes que incluyen el uso de uno o dos hornos y tubos de cuarzo extra añadidos al sistema CVD convencional. Se estudió el efecto de distintos precursores y las condiciones necesarias para sintetizar cada una de las nanoestructuras, incluyendo el tiempo de síntesis, temperatura, tipos y flujos de gas de arrastre. Las propiedades físicas y químicas fueron estudiadas mediante las técnicas de SEM, TEM, XRD, FTIR, Espectroscopía Raman, XPS y TGA. (1) Los materiales de tipo esponja formados por esferas grafíticas son de gran interés ya que este es el primer reporte donde una estructura tridimensional de tipo esponja es formada únicamente por esferas de carbono haciendo uso del método de CVD. El mecanismo de formación que se propone incluye una posible explicación de la formación de las esferas y como se fusionan para construir estructuras tridimensionales. (2) Las estructuras de tipo esponja formadas por fibras de carbono con morfología irregular y de tipo listón se elaboraron siguiendo la ruta de CVD modificada con dos nebulizadores, lo que dio lugar a la formación de estructuras hibridas compuestas por fibras con hibridación sp^2 y sp^3 . Estas esponjas fueron sometidas a pruebas de detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés). Los resultados mostraron que estas estructuras son capaces de detectar acetona en intervalos de concentración entre 1 ppm y 100 ppm en condiciones ambientales (25 °C y 35 % humedad). El análisis por XPS indica que la detección de acetona puede estar relacionada con la interacción entre las moléculas de acetona y los grupos funcionales localizados en la superficie de las esponjas. (3) Siguiendo con la evaluación de estructuras de tipo esponja para ser utilizadas en aplicaciones de detección de VOCs, se realizó el estudio de las propiedades de un sensor elaborado con esponjas producidas por el método de CVD modificado con dos nebulizadores, compuestas por fibras y tubos

de carbono dopados con fósforo y nitrógeno. Los resultados demuestran que el sensor elaborado con estas esponjas tiene la capacidad de detectar diferentes VOCs en concentraciones de 30 ppm en condiciones ambientales, mostrando una selectividad orientada al vapor de isopropanol. Se determinó que este comportamiento puede estar generado por la interacción de las especies químicas localizadas en la superficie de las esponjas con grupos CH₂ de la molécula de isopropanol. (4) Finalmente, se presenta la síntesis de esponjas de carbono formadas por estructuras complejas grafíticas. La síntesis se llevó a cabo mediante el método de CVD convencional utilizando precursores de fósforo, nitrógeno y boro, variando los flujos de gas Ar/H₂ y las temperaturas en un intervalo de 860 a 1050 °C. Los resultados demuestran que es posible producir esponjas empleando estos tres precursores al mismo tiempo en un solo proceso de síntesis. Se demostró que la temperatura afecta el crecimiento y morfología de los materiales que componen a las esponjas, generando nanoestructuras complejas de carbono y nanotubos fusionados.

PALABRAS CLAVE. Dopaje, fósforo, nitrógeno, boro, esponjas de carbono, sensores.

Abstract

The synthesis, characterization, and application of sponge-like carbon nanostructures consisting of (1) graphitic spheres, (2) carbon fibers, (3) carbon nanotubes, and (4) carbon complex structures are presented in this PhD thesis. These structures were produced using the chemical vapor deposition method (CVD) with different variants including the use of one or two furnaces and extra quartz tubes added to the conventional CVD system. The effect of different precursors and the conditions required to synthesize each of the nanostructures were studied, including synthesis time, temperature, types, and carrier gas flows. The physical and chemical properties were studied by SEM, TEM, XRD, FTIR, Raman spectroscopy, XPS, and TGA techniques. (1) Sponge-like materials formed by graphitic spheres are of great interest since this is the first report where a three-dimensional sponge-like structure is formed solely by carbon spheres using the CVD method. The proposed formation mechanism includes a possible explanation of the formation of the spheres and how they fuse to build three-dimensional structures. (2) Sponge-like structures formed by carbon fibers with irregular and ribbon-like morphology were prepared following the modified CVD route with two nebulizers, which resulted in the formation of hybrid structures composed of sp^2 and sp^3 hybridized fibers. These sponges were tested for volatile organic compounds (VOCs). The results showed that these structures are capable of detecting acetone in concentration ranges between 1 ppm and 100 ppm at ambient conditions (25 °C and 35 % humidity). XPS analysis indicates that acetone detection may be related to the interaction between acetone molecules and functional groups located on the surface of the sponges. (3) Continuing with the evaluation of sponge-type structures to be used in VOC detection applications, a study of the properties of a sensor made with sponges produced by the modified CVD method with two nebulizers, composed of carbon fibers and tubes doped with phosphorus and nitrogen, was carried out. The results show that the sensor elaborated with these sponges can detect different VOCs at concentrations of 30 ppm in ambient conditions, showing a selectivity oriented to isopropanol vapor. It was determined that this behavior may be generated by the interaction of the

chemical species located on the surface of the sponges with the CH₂ groups of the isopropanol molecule. (4) Finally, the synthesis of carbon sponges formed by graphitic complex structures is presented. The synthesis was carried out by conventional CVD method using phosphorus, nitrogen, and boron precursors, varying Ar/H₂ gas fluxes and temperatures in a range from 860 to 1050 °C. The results demonstrate that it is possible to produce sponges employing these three precursors at the same time in a single synthesis process. It was demonstrated that temperature affects the growth and morphology of the materials that compose the sponges, generating complex carbon nanostructures and fused nanotubes.

KEYWORDS. Doping, phosphorus, nitrogen, boron, carbon sponges, sensors.

Capítulo 1: Introducción a las nanoestructuras de carbono

La intención de este capítulo es servir como introducción a los distintos materiales de carbono para que el lector pueda familiarizarse con algunos de los conceptos que serán tratados a lo largo de este trabajo de tesis. Se hará una breve descripción de los fundamentos de las diferentes nanoestructuras de carbono, comenzando por el grafeno, los nanotubos, las esferas y finalmente las esponjas. Además, se presentará el funcionamiento y los componentes del sistema de depósito químico de vapor (CVD) el cual fue empleado para la producción de las nanoestructuras mostradas en este documento haciendo énfasis en las ventajas que tiene esta técnica comparada contra otros métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono, principalmente en las esponjas. Finalmente, se describirá brevemente los fundamentos de las técnicas de caracterización comúnmente empleadas para el estudio de las nanoestructuras de carbono y que fueron utilizadas en este trabajo.

1.1 Carbono y nanoestructuras de carbono

La ciencia del carbono es una disciplina que se encarga de estudiar las propiedades físicas y químicas de los materiales de carbono. La importancia del estudio de este elemento radica en que es la base de toda la química orgánica. El carbono pertenece al grupo 4 de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ y posee 4 electrones no apareados orbitando en su último nivel de energía, los cuales pueden ser utilizados para formar enlaces covalentes con otros elementos. Este elemento puede formar una gran variedad de estructuras debido a su capacidad de formar diferentes enlaces con propiedades únicas entre cada una de ellas. La forma en la que el carbono puede formar diferentes compuestos es a través de la hibridación, la cual consiste en la combinación de un orbital puro para formar orbitales híbridos. En el carbono, los orbitales s y p del segundo nivel se combinan para formar las hibridaciones sp , sp^2 y sp^3 , en la [Figura 1.1](#) se muestra

una representación esquemática de la geometría de acuerdo con el tipo de hibridación.

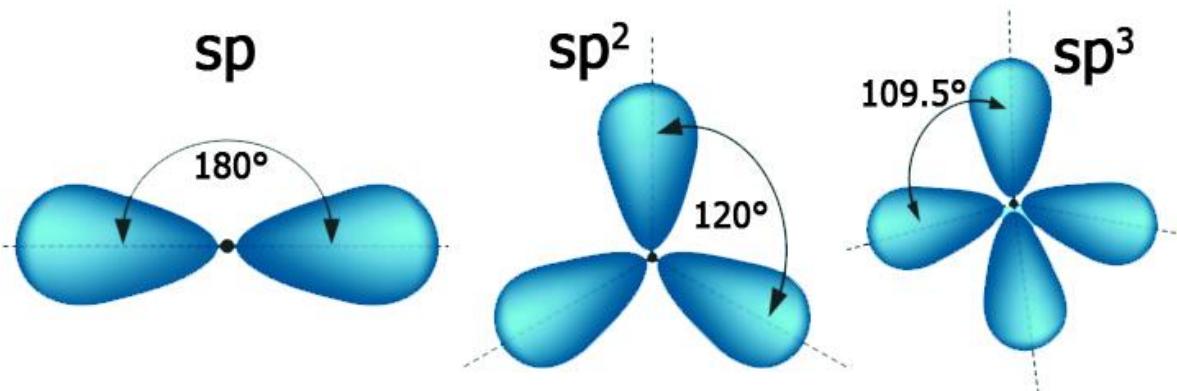


Figura 1.1 Representación esquemática de la geometría molecular de acuerdo con el tipo de hibridación del carbono.

La hibridación sp ocurre cuando un átomo de carbono se une con otros dos átomos formando dos dobles enlaces o un simple y un triple enlace, en este estado la molécula formada adquiere un arreglo lineal en sus átomos formando ángulos de enlace de 180° . Respecto a la hibridación sp^2 , los enlaces ocurren entre un orbital s y dos orbitales p, dando lugar a dos simples enlaces y un doble enlace entre tres átomos formando un arreglo triangular con ángulos de 120° entre los enlaces. Esta hibridación es en donde tienen lugar las nanoestructuras de carbono tales como el grafeno, nanotubos y las esferas, las cuales serán descritas más adelante. Finalmente, la hibridación sp^3 ocurre cuando un átomo de carbono se enlaza con otros cuatro átomos formando un arreglo tetraédrico con ángulos de enlace de 109.5° , formando estructuras como el diamante.

Las diferentes estructuras formadas mediante el carbono pueden clasificarse según sus dimensiones y se clasifican como 0D, 1D, 2D y 3D, en la [Figura 1.2](#) se muestra esta clasificación con sus ejemplos más representativos. Los fullerenos son el ejemplo más representativo de un material 0D, en este caso todas las dimensiones se encuentran en el orden de los nanómetros. Los nanotubos se encuentran clasificados como materiales 1D. El grafeno es el material representativo de la clasificación 2D. Finalmente, las estructuras 3D son aquellas en las que todas las

dimensiones exceden la escala nanométrica, algunos ejemplos de materiales en esta clasificación son el diamante y las esponjas de carbono.

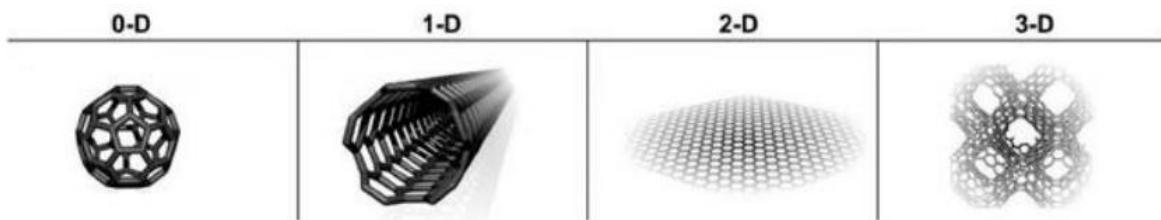


Figura 1.2 Representación de la clasificación de las nanoestructuras de carbono según sus dimensiones. 0D Fullerenos, 1D Nanotubos, 2D grafeno y 3D esponjas de carbono. Imagen tomada de [1].

1.1.1 Grafeno

El grafeno es un material bidimensional formado por una sola capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 acomodados en una red hexagonal de tipo “panal”, esta nanoestructura es la más representativa y la más utilizada para explicar las características físicas y electrónicas de los materiales de carbono, ya que a partir de esta se pueden formar diferentes materiales como los nanotubos, las esferas o el grafito. La celda unitaria del grafeno está compuesta por dos átomos de carbono no equivalentes que forman dos subredes triangulares representados como A y B en la [Figura 1.3](#).

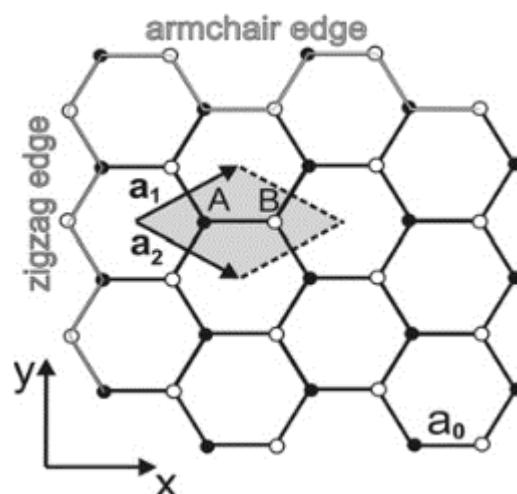


Figura 1.3 Red de grafeno hexagonal en el espacio real mostrando los vectores unitarios a_1 y a_2 . La celda unitaria que contiene los dos átomos de carbono no equivalentes A y B se muestra como el rombo sombreado en color gris. Figura tomada de [2].

Los vectores de la celda unitaria pueden definirse en coordenadas cartesianas en el espacio real como a_1 y a_2 , y están dados por las siguientes formulas:

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right) \quad ; \quad a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right)$$

Donde a es la constante de red y se expresa de la siguiente forma $a = \sqrt{3}a_0$ [3]. En esta expresión a_0 es la distancia interatómica entre los primeros vecinos de los átomos de cada átomo de carbono y tiene un valor de $a_0 = 1.42\text{\AA}$ [4].

Para estudiar la estructura cristalina y las propiedades electrónicas del grafeno es conveniente representar su estructura en el espacio recíproco. La red recíproca es una construcción geométrica en donde cada punto corresponde a un set de planos cristalinos en el espacio real, esta construcción brinda información que ayuda a describir la estructura cristalina del grafeno, además es de gran utilidad para determinar la estructura de bandas electrónicas, empleando los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin (Γ , K y M) mostrados en la Figura 1.4 [3]. La primera zona de Brillouin en el espacio recíproco está representada como un hexágono gris (ver Figura 1.4), en donde los vectores unitarios b_1 y b_2 se representan como:

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad ; \quad b_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

Por lo que la constante de red en el espacio recíproco equivale a $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$.

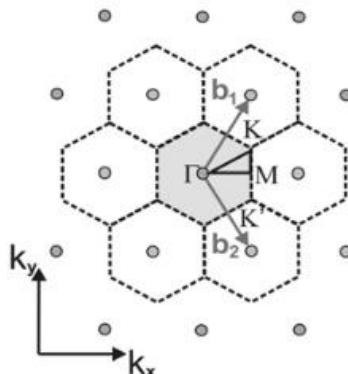


Figura 1.4 Red de grafeno en el espacio recíproco mostrando los vectores unitarios b_1 y b_2 . La primera zona de Brillouin es señalada con un hexágono gris y se muestra la localización de los puntos de alta simetría Γ , K y M. Figura tomada de [2].

El estudio de la dispersión fonónica del grafeno es de gran importancia, ya que ayuda a explicar las propiedades mecánicas, elásticas y térmicas del grafeno, además, su estudio es esencial para poder interpretar la espectroscopía Raman tal como se mostrará más adelante en el apartado de caracterizaciones. Para determinar el número de bandas fonónicas en un cristal se deben de tomar en cuenta los grados de libertad en la celda unitaria, en el caso de una lámina de grafeno al tener dos átomos por celda unitaria se tienen 6 modos de dispersión fonónica, siendo tres ópticas (O) y tres acústicas (A) [5] tal como se observa en la [Figura 1.5a](#). Estos modos fonónicos pueden clasificarse de acuerdo con la dirección de las vibraciones de los enlaces C-C. Cuando las vibraciones son paralelas se identifican como longitudinal (L), mientras que cuando las vibraciones son perpendiculares se nombran como transversal (T), además, para la clasificación de las bandas también se considera si la vibración molecular es dentro (i) o fuera del plano (o). En la [Figura 1.5b](#) se muestran las 6 bandas de dispersión fonónica del grafeno a lo largo de las direcciones de alta simetría Γ -M y Γ -K, etiquetas según su clasificación como LA (longitudinal acústica), LO (longitudinal óptica), oTA (transversal acústica fuera del plano), oTO (transversal óptica fuera del plano), iTA (transversal acústica) e iTO (transversal óptica) [6].

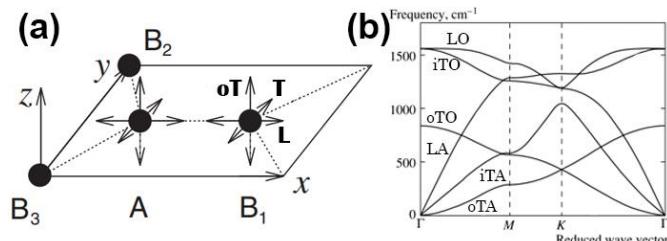


Figura 1.5 (a) Modos de vibración de los fonones ópticos y acústicos en la celda unitaria del grafeno [5]. (b) Dispersión fonónica del grafeno, mostrando los modos fonónicos longitudinal óptico (LO) y acústico (LA), transversal dentro del plano óptico (iTO) y acústico (iTA) y transversal fuera del plano óptico (oTO) y acústico (oTA) [6].

El grafeno es un material que posee una elevada área superficial, un alto módulo de Young, una alta conductividad térmica y una elevada capacidad de transporte de electrones [7, 8]. Se ha demostrado que el grafeno es un material que tiene una

excelente conductividad eléctrica, y puede considerarse como un semiconductor de gap-cero [9]. Dadas estas características, el grafeno puede ser empleado para la fabricación de dispositivos electrónicos tales como transistores [10], celdas solares [11], baterías de estado sólido [12], supercapacitores [13], entre otros.

1.1.2 Esferas

Las esferas de carbono, como su nombre lo indica, son estructuras de carbono sp^2 que poseen una forma esférica. En la literatura se encuentran diversos mecanismos de crecimiento para la formación de estas estructuras [14, 15]. Kroto y Mackay propusieron que las esferas de carbono se forman mediante las láminas de grafeno curvadas por efecto de anillos pentagonales y heptagonales, cuando el grafeno adquiere su curvatura se genera un núcleo que es cubierto por capas de carbono siguiendo un crecimiento en forma de espiral [16], este mecanismo puede observarse en la [Figura 1.6](#).

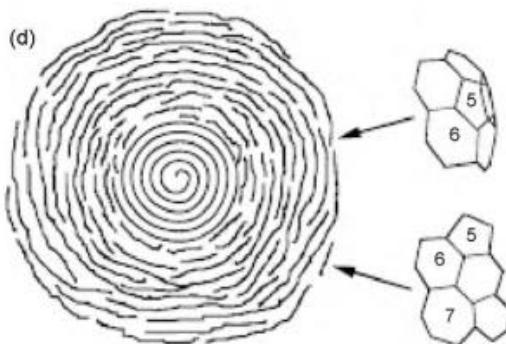


Figura 1.6 Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de las esferas de carbono propuesto por Kroto y Mackay. Un núcleo de grafeno curvado es formado por la presencia de anillos pentagonales y heptagonales, este núcleo es cubierto por capas de grafeno curvada, siguiendo un crecimiento en forma de espiral [17].

Kang y Wang también propusieron que los anillos pentagonales y heptagonales son la clave para la formación de estas nanoestructuras [17], ya que promueven la formación de curvaturas gaussianas positivas y negativas en las láminas de grafeno respectivamente, tal como se muestra en la [Figura 1.7](#).

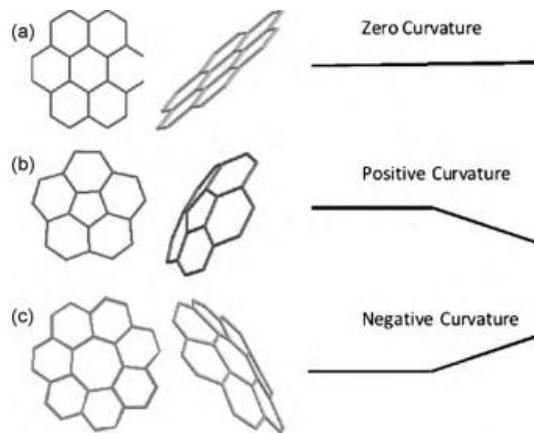


Figura 1.7 Representación esquemática de láminas de grafeno con (a) hexágonos, (b) pentágonos y (c) heptágonos. Los pentágonos y heptágonos generan cambios en la curvatura de las láminas de grafeno, dando lugar a curvaturas positivas y negativas, respectivamente. Imagen tomada de [17].

Otros mecanismos de crecimiento sugieren que las esferas se forman a partir de una partícula catalizadora cubierta por material grafítico [18-20]. Generalmente, en estos trabajos se muestra que una partícula metálica actúa como punto de nucleación y que es cubierta por carbono, el cual se reordena para formar capas grafíticas que cubren a la partícula en su totalidad [21], tal como se muestra en la [Figura 1.8](#).

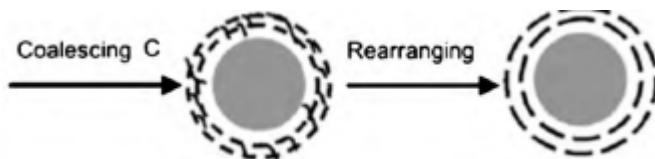


Figura 1.8 Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de esferas de carbono a partir de una partícula catalizadora. Los círculos grises representan a la partícula metálica, esta partícula es cubierta por carbono el cual se reordena para formar capas grafíticas (líneas punteadas) que cubren a la partícula en su totalidad, dando así la formación de las esferas de carbono [21].

1.1.3 Nanotubos

Los nanotubos de carbono (CNTs) son nanoestructuras cilíndricas con diámetros en el orden de los nanómetros y longitudes que pueden sobrepasar las micras. Estas nanoestructuras presentan hibridaciones sp^2 formadas por hojas de grafeno enrolladas [22]. De acuerdo con el grado de enrollamiento de la hoja de grafeno y el vector quiral es posible formar tres tipos de CNTs de una sola capa: zigzag,

armchair y quiral. La dirección de enrollamiento dada por el vector quiral está definida como $C = na_1 + ma_2$ donde a_1 y a_2 son vectores unitarios en el espacio real de la red hexagonal del grafito [23], mientras que m y n son los índices quirales. Los CNTs armchair se forman cuando $n = m$, es decir $C = (n, n)$, para el caso de los CNTs zigzag $m = 0$, dando como resultado $C = (n, 0)$, finalmente, cualquier otro valor del vector quiral $C = (n, m)$ corresponde a CNTs quirales [23], en la [Figura 1.9](#) se muestran los distintos nanotubos que se pueden formar mediante el ángulo y el vector quiral.

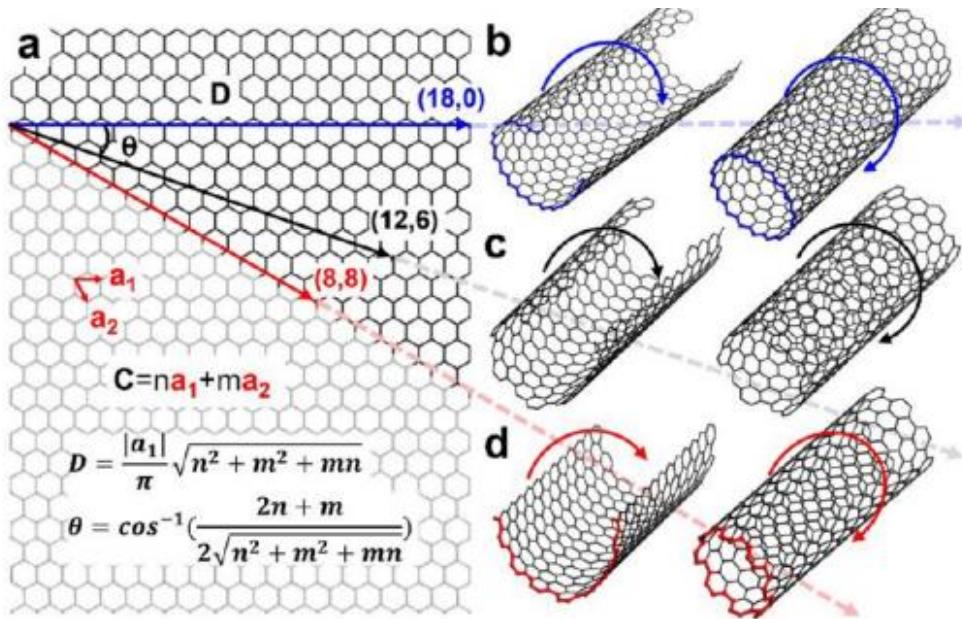


Figura 1.9 (a) Quiralidad de los nanotubos de carbono. a_1 y a_2 corresponden a los vectores unitarios del grafeno, C es el vector quiral, Θ es el ángulo quiral y D es el diámetro de los CNTs de pared simple en función de los índices quirales (n, m) . (b-d) Diferentes nanotubos formados por el ángulo quiral y el vector quiral. (b) Zigzag. (c) quiral. (d) armchair [24].

La importancia de la quiralidad se ve reflejada en las propiedades químicas, físicas y electrónicas de los CNTs. Por ejemplo, dependiendo de la configuración que adopten los CNTs dada por el vector quiral, pueden presentar propiedades metálicas o semiconductoras con diferentes tamaños en la brecha de energía (ver [Figura 1.10](#)). Para determinar la metalicidad de los CNTs de pared simple se deben de seguir las siguientes reglas: El estado metálico se presenta en tubos con vector quiral $C = (n, n)$ (armchair), estos CNTs tienen la capacidad de conducir una elevada cantidad de amperios por centímetro cuadrado [25], debido a la baja

resistencia eléctrica que en este estado se presenta; para tubos con $C = (n, m)$ con $n - m = 3j$ donde j es un entero diferente de cero, se presenta el estado de semiconductor; todos los demás son semiconductores [23].

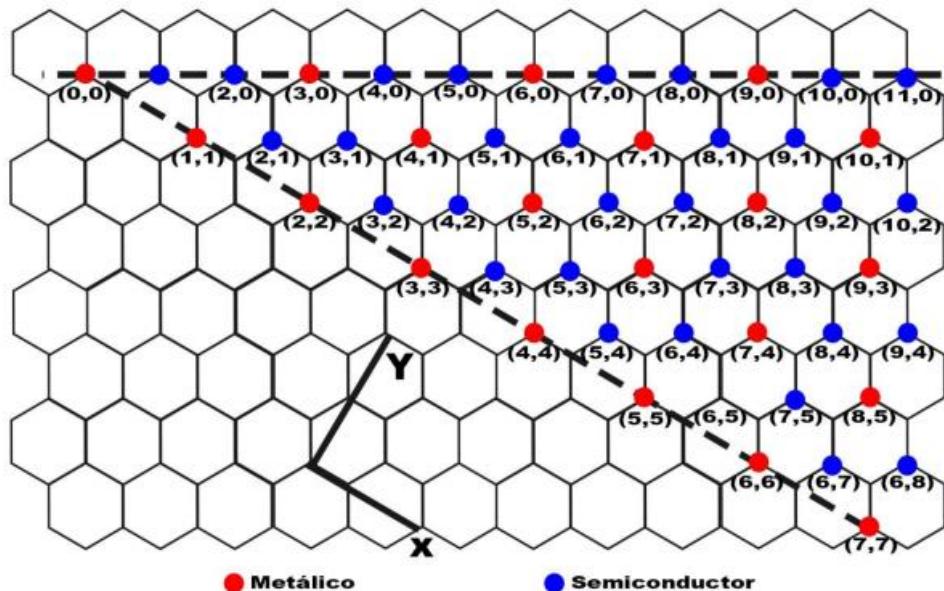


Figura 1.10 Representación esquemática de las posibles quiralidades (n, m) de los CNTs. Las propiedades eléctricas de los CNTs están dadas por los valores del vector quiral. Todos los CNTs con $n=m$ presentan un comportamiento metálico, mientras que para $n \neq m$ los CNTs pueden tener un comportamiento semimetalico o semiconductor. Imagen reproducida de [26].

1.1.4 Esponjas de carbono

Las esponjas de carbono (EC) son estructuras tridimensionales formadas por redes complejas de nanoestructuras de carbono [27]. Estos materiales fueron presentados por primera vez por A. Cao y col. en el año 2010 [27], en el trabajo titulado “Carbon Nanotube Sponges”. En este trabajo los autores definieron que las EC son materiales porosos formados por el entrelazamiento aleatorio de CNTs tal como se muestra en la Figura 1.11.

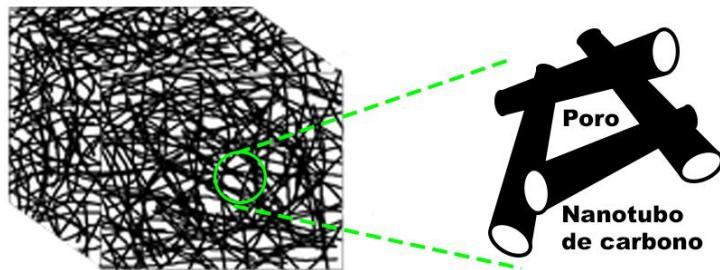


Figura 1.11 Representación esquemática de esponjas de carbono formadas por el entrelazamiento aleatorio de CNTs. Estos materiales presentan una alta porosidad ocasionada por los huecos que generan los CNTs al entrelazarse [27].

Estas estructuras poseen propiedades de gran interés, tales como una elevada porosidad [28], alta conductividad electrónica [29, 30], una elevada capacidad de almacenamiento de energía [31-33], son altamente hidrófobas y oleófilas [34, 35]. Debido a estas propiedades se ha propuesto que las esponjas de carbono puedan ser utilizadas en diferentes campos de aplicación [36-41], por ejemplo, la habilidad de las EC de absorber y almacenar aceites y solventes orgánicos (ver [Figura 1.12](#)), así como sus propiedades hidrófobas, hacen que las EC sean materiales prometedores para ser usados en la descontaminación de mantos acuíferos [33].

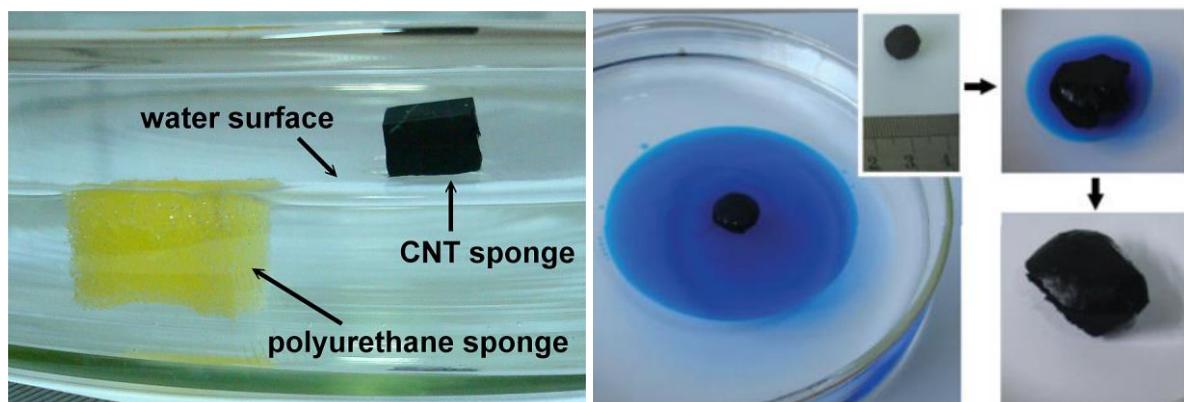


Figura 1.12 Propiedades de las esponjas de nanotubos de carbono (a) Comparativa entre las propiedades hidrófobas de una esponja de poliuretano (izquierda) y una esponja de nanotubos de carbono (derecha), se observa que la esponja de poliuretano se hunde en el agua mientras que la esponja de CNTs flota. (b) Demostración de la capacidad de absorción de solventes orgánicos, en donde se observa como la esponja puede absorber un aceite de color azul removiéndolo de un vaso lleno de agua [27].

Cao y col. haciendo uso de estas propiedades, demostraron que las esponjas pueden remover diferentes compuestos orgánicos tales como gasolina, etanol,

DMF, etilenglicol y cloroformo, con eficiencias de absorción entre 80 y 180 veces el peso de la esponja, tal como se muestra en la [Figura 1.13a](#). Ellos demuestran que sus esponjas tienen la capacidad de absorber una cantidad de diésel de 180 veces su peso, siendo este valor superior comparado con otros materiales absorbentes, esta comparativa se puede apreciar en la [Figura 1.13b](#).

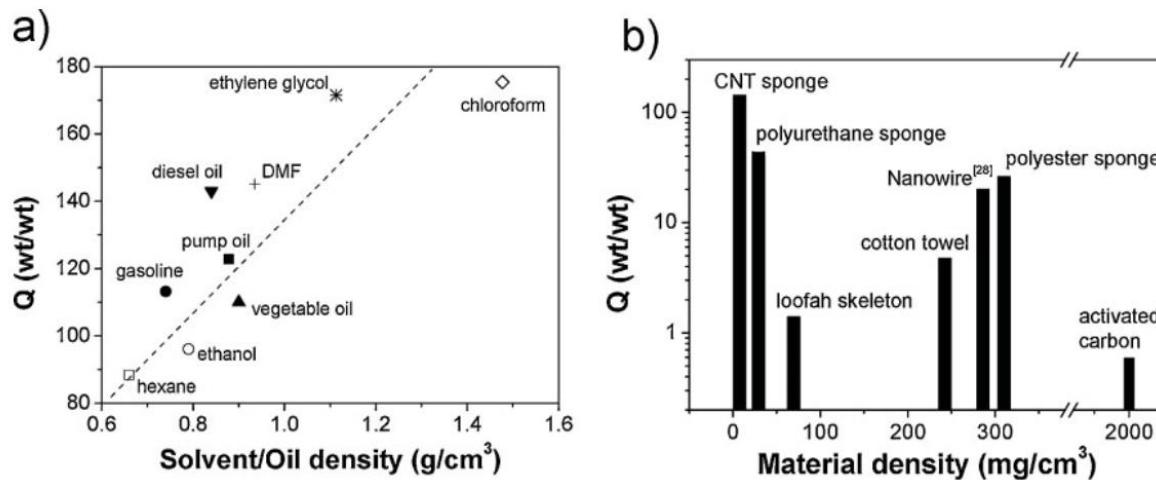


Figura 1.13 (a) Capacidad de absorción de las esponjas de CNTs ante diferentes compuestos orgánicos, se observa que las esponjas pueden absorber desde 80 a 180 veces su peso dependiendo del aceite/solvente absorbido. (b) comparativa de la capacidad de absorción de Diesel de las esponjas de CNTs contra otros materiales absorbentes, se observa que las esponjas tienen una mayor capacidad de absorción [27].

Otro ejemplo en donde se ha utilizado las esponjas para absorber compuestos orgánicos fue presentado por Bang y colaboradores, ellos sintetizaron EC mediante descomposición térmica de ferroceno y 1,2, diclorobenceno utilizando el método de AACVD. En este estudio encontraron que las EC pueden absorber grandes cantidades de compuestos aromáticos volátiles a través de fuertes interacciones π - π con los anillos de benceno [42]. Wu y colaboradores sintetizaron EC por el método de CVD, en este trabajo haciendo uso de la gran área superficial de las EC decoraron la superficie de CNTs con una capa de poliamida y nanopartículas de plata. Este material mostró la capacidad de remover azul de metileno de soluciones acuosas [43].

Otra propiedad de interés de las EC es la capacidad de soportar grandes deformaciones de estrés y resistencia a la fatiga, recuperando la mayoría de su

volumen elásticamente. Dai y col. realizaron un estudio sobre las propiedades mecánicas de las EC demostrando que las esponjas formadas con CNTs tienen propiedades de super elasticidad, resistencia a la fatiga, estabilidad termomecánica y electromecánica [44]. En su trabajo demostraron que la EC tienen una excelente elasticidad lo que permite que estos materiales puedan soportar grandes deformaciones evitando daños y fatiga en la estructura. Ellos proponen que estas propiedades son debido a que los CNTs se comportan de manera independiente brindando estabilidad mecánica, por lo que cada CNT genera una deformación transfiriendo la fuerza en la microestructura. Otros trabajos han reportado que el módulo de Young de una EC de 5 mg/cm^3 puede ser mayor a 40 kPa [45], siendo este un valor mucho más grande que los reportados para esponjas de poliuretano (3.7 kPa) [44], espumas de grafeno ($<20 \text{ kPa}$) [46] y aerogeles de CNTs ($1.2\text{-}10 \text{ kPa}$) [46].

Recientemente, las EC han demostrado que pueden ser empleadas en el desarrollo de celdas de energía. Wang y col. recubrieron EC dopadas con fósforo con películas de polipirrol-carboximetil celulosa, para su uso en celdas de energía microbianas, produciendo un bio-ánodo con una densidad de poder máxima de 4.88 W m^{-3} . Además, este bio-ánodo presentó una elevada carga total de $5154.08 \text{ mCcm}^{-2}$ la cual es 5.7 veces más grande que las cargas reportadas para EC dopadas con nitrógeno [47]. Aprovechando las propiedades electrónicas y la flexibilidad, Fu y colaboradores desarrollaron un dispositivo formado por electrodos flexibles empleando EC dopadas con nitrógeno, este dispositivo se muestra en la Figura 1.14a. En este estudio ellos demuestran que el capacitor flexible desarrollado con las esponjas tiene una capacitancia volumétrica de entre 9 a 7 F cm^{-3} a 0.5 y 8 mA cm^{-2} . Además de tener una retención de la capacitancia superior al 92.9% aun después de 10000 ciclos a 1 mA cm^{-2} (Figura 1.14b)

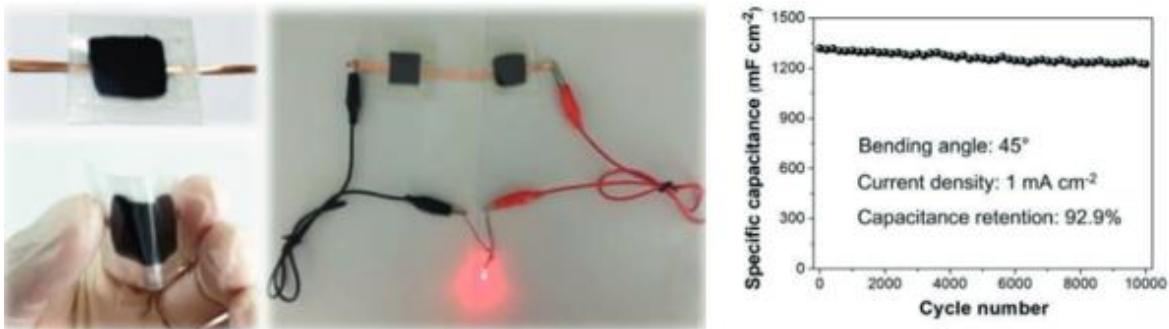


Figura 1.14 (a) Fotografía digital del supercapacitor flexible desarrollado con las esponjas de carbono, se observa que los dispositivos están conectados en serie y tiene la capacidad de encender un led. (b) Desempeño de la capacidad cíclica mostrando una retención de la capacitancia del 92.9% durante 10000 ciclos [29].

Otro ejemplo que aprovecha las propiedades de almacenamiento de energía fue presentado por Song y colaboradores, quienes desarrollaron un electrodo compuesto de PDMS-EC de tamaño y morfología uniforme. Este material mostró un potencial de inicio de 112 mV a 30 mA cm⁻², y una elevada corriente anódica con una estabilidad de 20 h, además, el electrodo mostró una capacitancia específica de 124.7 mFcm⁻² a 1 Acm⁻² con una buena flexibilidad [48].

Las esponjas de carbono pueden ser sintetizadas siguiendo distintas rutas, los métodos más utilizados para la producción de este tipo de materiales son la impregnación de esponjas sintéticas con nanoestructuras de carbono y el método de CVD. La técnica de impregnación permite desarrollar esponjas de carbono por medio de la impregnación de esponjas sintéticas como melamina [49], PDMS [50] y poliuretano [51] utilizando diferentes nanoestructuras tales como nanotubos, fibras o grafeno. Sin embargo, esta técnica presenta un gran inconveniente, ya que es necesario que las nanoestructuras estén sintetizadas antes de impregnar a las esponjas sintéticas. Además, requiere de una gran cantidad de pasos a seguir antes y después de impregnar a las esponjas, por ejemplo, es necesario realizar varios pasos de lavado y secado, además de que en algunas variantes de este método es necesario incinerar la esponja sintética para conservar únicamente el material compuesto por las nanoestructuras de carbono. Todos estos pasos pueden llegar a ser tediosos y generalmente pueden prolongar el tiempo de síntesis de las esponjas de varias horas a incluso varios días. Al ser una gran cantidad de pasos, las

posibilidades de cometer errores se incrementan al aumentar las variables en cada uno de los procesos, disminuyendo la eficacia y reproducibilidad de las síntesis. Por otra parte, el método de CVD es una técnica que permite la síntesis de las esponjas de carbono en un solo paso [45], siendo esta una de las principales ventajas en contra de la técnica de impregnación, además de ser un proceso simple y económico y que permite utilizar una gran variedad de precursores para la síntesis de las esponjas de carbono. Por ejemplo, Muñoz-Sandoval y col. sintetizaron EC mediante un método de AACVD modificado. Este método consistió en una configuración de 2 nebulizadores en el sistema AACVD. Dentro de la síntesis emplearon etanol, tiofeno, ferroceno y bencilamina. Ellos reportaron que la morfología interna de las EC se encuentra formada por fibras de carbono de gran diámetro (~300 nm), y longitud en el orden de las micras. Además, encontraron que las fibras de carbono contienen principalmente material grafítico expandido [52].

Diversos estudios han tratado de explicar la formación de las esponjas nanoestructuradas, Cao definió que las esponjas se forman por el entrelazamiento de CNTs, así como el, otros investigadores han propuesto diferentes modelos que buscan explicar el crecimiento de estos materiales. Ozden y col. sugieren que la formación de las esponjas es debida a uniones entre CNTs vecinos provocadas por defectos y funcionalizaciones que hacen que los CNTs sean químicamente más reactivos provocando que se formen uniones de tipo “Y” y tipo “X”, generando el entrelazamiento de los CNTs tal como se muestra en la Figura 1.15a-c [53].

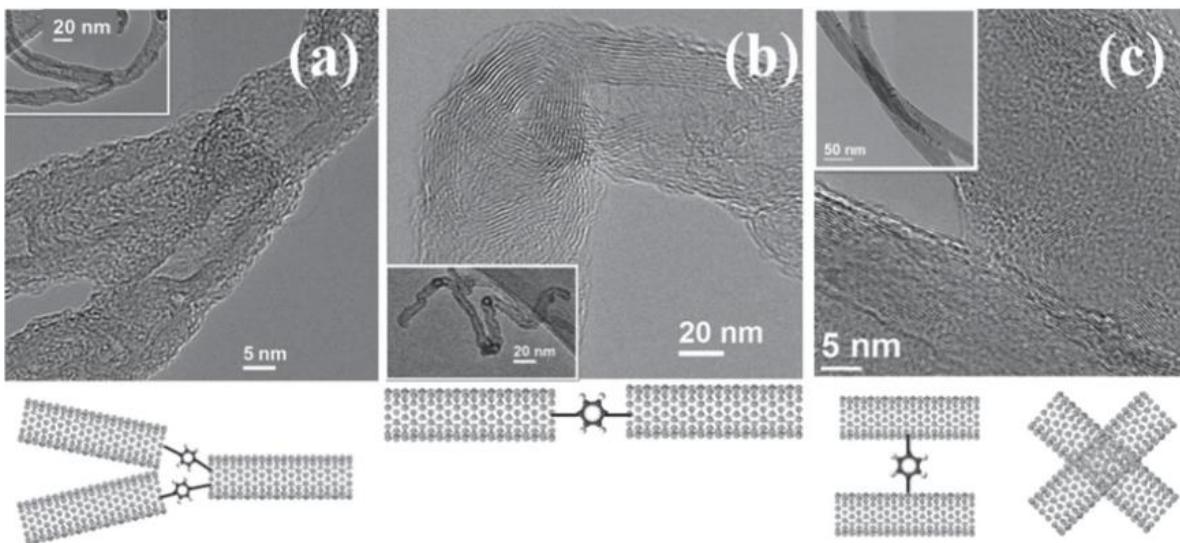


Figura 1.15 Micrografías TEM y representaciones esquemáticas de la formación de uniones tipo (a) “y”, (b) entre puntas y (c) “x”. Las diferentes uniones pueden deberse a la alta reactividad provocada por defectos o grupos funcionales que generan interacciones covalentes entre los tubos. Estas uniones son las encargadas de entrelazar los CNTs dando así la formación de las EC. [53].

El dopaje y la funcionalización de los CNTs es otro factor para tomar en cuenta para la producción de las esponjas. Un elemento clave para la formación de las esponjas es el azufre, ya que este elemento no solo ayuda a la síntesis de los CNTs y fibras, también puede alterar la morfología de estas nanoestructuras provocando enlaces covalentes entre ellas. Se ha demostrado que el S puede inducir la formación de uniones de tipo “Y” y morfologías de tipo “codo” debido a que al incorporarse en la red grafítica de estructuras sp^2 promueve la formación de anillos pentagonales y heptagonales, favoreciendo curvaturas negativas y positivas [54]. En la [Figura 1.16a](#) se muestra una micrografía SEM en donde se puede ver el entrelazamiento aleatorio de los CNTs provocado por uniones de tipo “Y” y “X”, así como codos indicados con flechas blancas, generados por la influencia del S [55]. La [Figura 1.16b](#) corresponde a un estudio teórico-práctico en donde se muestra el efecto del S cuando es introducido en la red grafítica y su estabilidad energética cuando es colocado en anillos pentagonales, hexagonales, y heptagonales, señalados en círculos rojos, azules y verdes respectivamente. En este estudio puede apreciarse que el azufre tiene una mayor estabilidad en sitios donde hay anillos pentagonales y heptagonales, además se observa que, en presencia de un anillo pentagonal, el tubo tiende a cerrarse debido a un efecto de curvatura positiva, mientras que en un

anillo heptagonal se genera una curvatura negativa lo que provoca que el tubo cambie su ángulo y dirección de crecimiento [54].

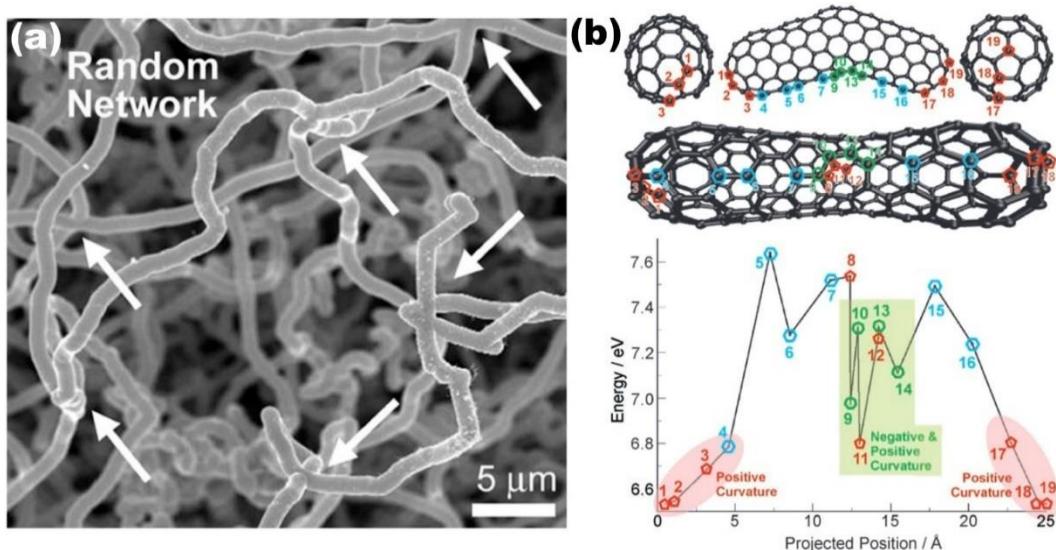


Figura 1.16 Efectos del azufre en el crecimiento de esponjas de carbono. (a) Micrografías SEM mostrando el entrelazamiento aleatorio de CNTs debido a la formación de uniones tipo “y”, “x” y “codos”, provocados por el azufre [53]. (b) Estudio teórico mostrando el efecto del azufre cuando es introducido en la red grafítica en presencia de anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales, indicados con círculos rojos, azules y verdes. El grafico corresponde a la energía total del sistema mostrando que el S es energéticamente estable cuando se encuentra localizado en anillos pentagonales y heptagonales [54].

Además del azufre, otros elementos tales como el nitrógeno [56], el fósforo [57], y el boro [58] se han utilizado para inducir defectos ocasionados por curvaturas para promover el entrelazamiento de CNTs y fibras de carbono. Hashim y col. presentaron un estudio teórico-práctico en donde demuestran que el dopaje con boro, azufre y nitrógeno inducen curvaturas que promueven la formación de codos y uniones, lo que permite la obtención de esponjas de carbono empleando el método de CVD. En la Figura 1.17a se muestra una fotografía digital de la esponja compuesta por CNTs interconectados covalentemente (Figura 1.17b), así como tubos entrelazados por efectos de uniones tipo X (Figura 1.17c) y codos (Figura 1.17d). La Figura 1.17e muestra un estudio teórico de la estabilidad energética de una estructura tipo “Bumerang” en donde se muestra la estabilidad del S, N y B localizada en presencia de anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales en diferentes posiciones de la nanoestructura. Este cálculo muestra que el boro es más estable cuando se encuentra localizado en anillos heptagonales, formando curvaturas gaussianas negativas, generando que la estructura cambie su ángulo de

dirección de crecimiento, mientras que el nitrógeno es más estable cuando se localiza en anillos pentagonales, generando curvaturas gaussianas positivas, provocando el cierre de la estructura. Mientras que el azufre puede localizarse en anillos pentagonales y heptagonales promoviendo ramificaciones [58].

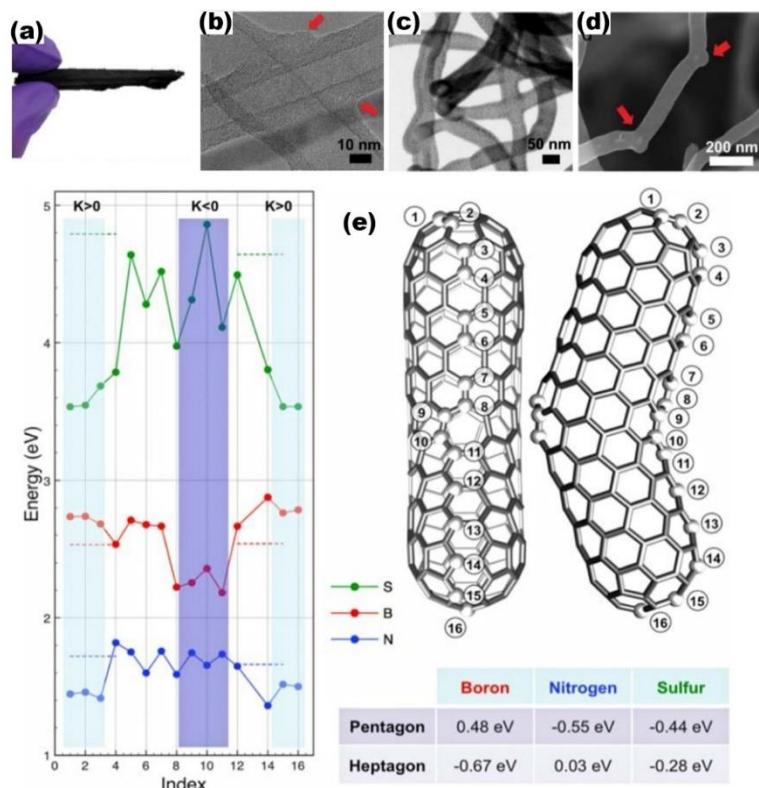


Figura 1.17 Efecto del boro, nitrógeno y azufre en la síntesis de esponjas de CNTs por el método de CVD. (a) Fotografía digital de la esponja. (b) CNTs interconectados covalentemente. (c) CNTs entrelazados por efecto de uniones de tipo X. (d) Codos en los CNTs que afectan su dirección de crecimiento. (e) Cálculo teórico empleando DFT mostrando la estabilidad del boro, nitrógeno y azufre. La tabla muestra un promedio de las energías de los elementos localizados en anillos pentagonales y heptagonales en la zona del “codo” de la estructura tipo bumerang [58].

1.2 Depósito Químico de Vapor (CVD)

La técnica de CVD es un método que permite la síntesis de diversas nanoestructuras de carbono CVD, tales como grafeno, nanotubos, esferas, fibras y esponjas de carbono. Esta técnica permite el uso de diversos precursores que puede ser utilizados para producir nanoestructuras dopadas y funcionalizadas. El método de CVD es un proceso que puede considerarse simple ya que es un método

de un solo paso y que incluye pocas variables durante el proceso, además de ser un método económico comparado con otros métodos de síntesis.

La [Figura 1.18](#) corresponde a un esquema en donde se muestran las partes del sistema de CVD. El primer componente consta de un nebulizador, que es donde se colocará la solución formada por los diferentes precursores. La solución precursora es nebulizada con ayuda de un piezoelectrónico conectado a un regulador de frecuencias en la base del nebulizador. Los precursores nebulizados son transportados con ayuda de gas inerte a través de un tubo de cuarzo hacia el interior de un horno en donde serán descompuestos térmicamente, permitiendo la formación de las estructuras de carbono a través de reacciones de nucleación. El material que no logra formar una reacción es transportado hacia un condensador Liebig donde será enfriado. Finalmente, los gases residuales son atrapados en una trampa de acetona.



Figura 1.18 Representación esquemática del Sistema de depósito químico de vapor (CVD). Se muestran los componentes principales de este sistema.

Una característica muy importante de esta técnica es que sus componentes pueden modificarse para formar diferentes variantes de este método, mediante la adición de tubos de cuarzo extra colocados entre el condensador y la trampa de gases, el uso de diferentes compuestos y flujos de gas de arrastre, así como el uso de más nebulizadores y hornos. Un ejemplo de la modificación del sistema CVD fue

presentado por Muñoz-Sandoval y col. en el artículo titulado “Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials” [52]. En este trabajo realizaron la síntesis de esponjas de carbono empleando el método de CVD modificado con dos nebulizadores que contenían diferentes precursores, además, de que cada uno de estos nebulizadores estaba conectado a diferentes tanques de gas de arrastre. La intención de anexar un segundo nebulizador es la de formar nanoestructuras hibridas, el hecho de tener dos nebulizadores permite emplear diferentes gases y flujos de arrastre, lo que permite que los compuestos nebulizados se descompongan de forma independiente al entrar al horno, dando la formación de diferentes nanoestructuras, generando materiales híbridos. En la [Figura 1.19](#) se muestra la representación esquemática de este método.

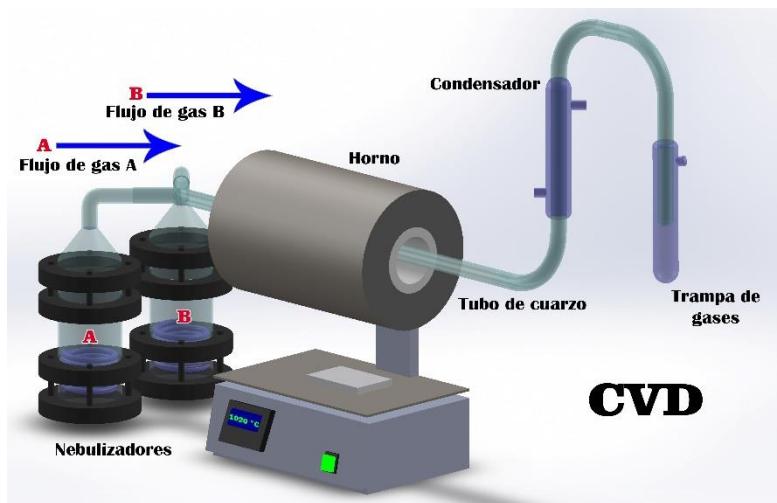


Figura 1.19 Representación esquemática del Sistema de depósito químico de vapor modificado con dos nebulizadores. Cada nebulizador puede estar conectado a diferentes gases de arrastre con flujos distintos entre si. La finalidad de utilizar dos nebulizadores es para formar estructuras hibridas.

1.3 Dopaje de nanoestructuras de carbono

Desde el descubrimiento de los nanomateriales de carbono, se han desarrollado una gran variedad de investigaciones haciendo énfasis en las distintas formas de síntesis de estas nanoestructuras, además del estudio de las propiedades físicas, químicas y sus posibles usos. Dentro de estas investigaciones, un tema que ha tomado gran relevancia en los últimos años es el dopaje y la funcionalización

empleando distintos elementos, tales como nitrógeno [59-61], fósforo [62-64], boro [65-67], cloro [68-70], oxígeno y azufre [71-73]. Es importante mencionar que el dopaje y la funcionalización son dos procesos diferentes, el fenómeno de dopaje ocurre cuando un átomo de un elemento se introduce dentro de la red cristalina substituyendo a un átomo del material a dopar, alterando sus propiedades electrónicas y su morfología, mientras que, en la funcionalización, grupos funcionales se adhieren en la superficie del material mediante enlaces covalentes o no covalentes modificando sus propiedades superficiales.

1.3.1 Dopaje con fósforo

El fósforo es un elemento perteneciente al grupo V de la tabla periódica de los elementos, tiene una configuración electrónica $[Ne] 3s^23p^3$ y presenta cinco electrones de valencia en el tercer nivel [74], debido a las diferencias entre los radios atómicos del fósforo y el carbono (98 vs 67 pm), se pueden crear diferentes maneras de incorporar este elemento dentro de la red grafítica. En el trabajo desarrollado por López-Urías y col. se presentan algunas de las formas principales para incorporar el fósforo dentro de la red grafítica de nanolistones [75]. Estas formas son P-sustitucional, P-2 vacancias, tipo fosfina y tipo fosfol, en la [Figura 1.20](#) se muestra una representación esquemática de las distintas formas en las que el P puede ser introducido en la red grafítica. En el dopaje sustitucional ([Figuras 1.20a](#) y [1.20c](#)) los átomos de P remplazan algunos de los átomos de C en la red grafítica. La diferencia entre los radios atómicos de estos elementos genera un incremento en la distancia de enlace entre los átomos de P y C, lo que causa que el ángulo de enlace se modifique, provocando que el átomo de P salga del plano que contiene a los átomos de C tal como se muestra en la [Figura 1.20a](#). En el dopaje de tipo fosfina ([Figura 1.20b](#)), un átomo de P remplaza a un átomo de C en un anillo de carbono hexagonal ubicado en un borde, mientras que en el tipo fosfol ([Figura 1.20e](#)), el P remplaza a un átomo de C en un anillo de carbono pentagonal localizado en un borde. El dopaje mediante vacancias ocurre cuando los átomos de P se incorporan dentro de las vacancias de los átomos de C, en el estudio realizado por López-Urías se muestra

que, al introducir dos átomos de P en dos vacancias, la red grafítica se relaja permitiendo que los dos átomos de P puedan permanecer en el plano grafítico tal como es mostrado en las [Figuras 1.20d](#) y [1.20f](#).

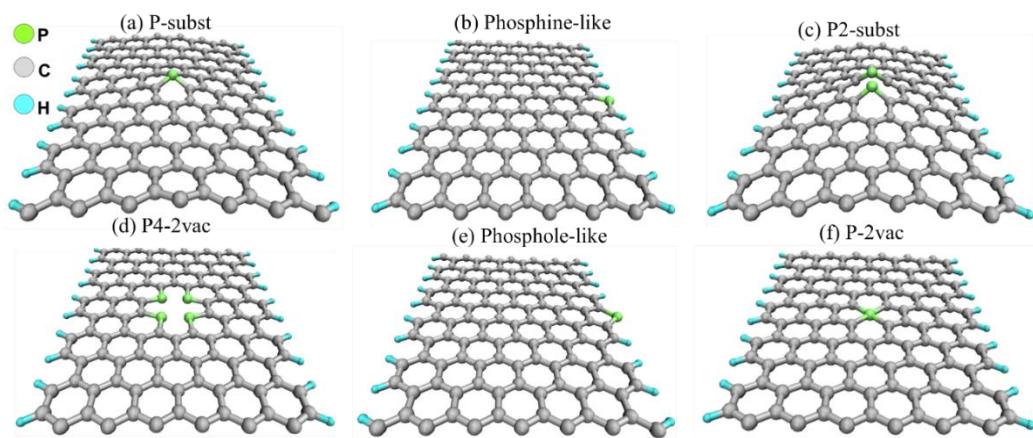


Figura 1.20 Esquematización de las diferentes formas del dopaje de listones de grafeno empleando átomos de P. (a) P-sustitucional: un átomo de fósforo remplaza a un átomo de C. (b) Tipo fosfina: un átomo de P remplaza a un átomo de C en un anillo hexagonal localizado en los bordes. (C) P2-sustitucional: dos átomos de P reemplazan a dos átomos de C adyacentes. (d) P4-2vac: dos vacancias son incorporadas y dos átomos de C son reemplazados por P. (e) Tipo fosfol: un átomo de P reemplaza a un átomo de C en un anillo pentagonal localizado en los bordes. (f) P2-vac: incorporación de un átomo de P en dos vacancias. Las esferas grises, cian y verdes corresponden a átomos de C, H y P, respectivamente. Imagen tomada de la ref. [\[75\]](#).

Otro estudio donde se muestra el dopaje de nanoestructuras de carbono con P fue realizado por Cruz-Silva y col., quienes mediante cálculos de DFT mostraron que los átomos de P distorsionan la estructura del grafeno y de los CNTs. En el caso del grafeno, ellos encontraron que el P mantiene una configuración sp^3 de tipo tetraedro en sus enlaces con ángulos cercanos a 99° . La diferencia de radios y la configuración sp^3 del P genera que la distancia de los enlaces de P-C (1.79 \AA) sea mayor, comparada con la distancia de enlaces C-C (1.42 \AA) [\[76\]](#). Estos efectos ocasionan que el P salga de la red grafítica alterando también la posición de los primeros, segundos y terceros vecinos provocando que estos también salgan del plano tal como se muestra en la [Figura 1.21](#). Para el caso de CNTs con quiralidad (10,0), encontraron que las distancias no equivalentes de los enlaces P-C (1.76 y 1.81 \AA , en la dirección axial y diagonal respectivamente) son más grandes comparadas con los enlaces C-C de CNTs (1.43 \AA y 1.44 \AA , en la dirección axial y diagonal respectivamente). En la [Figura 1.21](#) se muestra que el P mantiene sus

enlaces sp^3 en una coordinación trigonal piramidal, para el caso de los CNTs, encontraron que la curvatura del tubo reduce el estrés necesario para incorporar el P en la red.

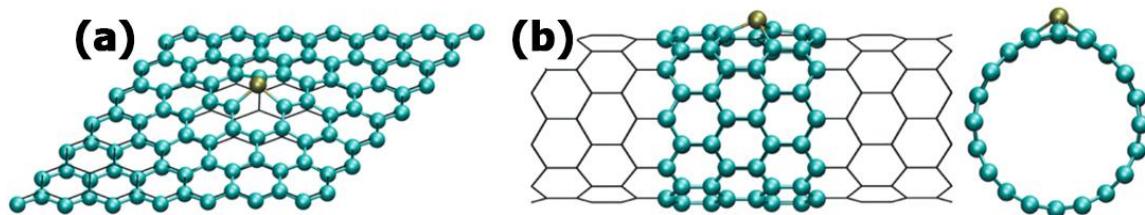


Figura 1.21 Esquematización de nanoestructuras de carbono (esferas verdes) dopadas con átomos de P (esferas amarillas). (a) Grafeno dopado con P. La diferencia en los radios atómicos y la distancia de los enlaces de P-C ocasiona que el átomo de P salga del plano, afectando a los primeros, segundos y terceros vecinos. (b) CNT de tipo zigzag con quiralidad (10,0) dopado con P. La curvatura del CNT ayuda a reducir el estrés provocado por el P al introducirse en la red grafítica. En ambos casos se observa que el P mantiene sus características sp^3 [76].

La forma en la que se introducen los átomos de P dentro de la red grafítica puede afectar a las propiedades electrónicas de las nanoestructuras [77], por ejemplo, la baja electronegatividad de los átomos de P comparados con los átomos de C, así como la alta capacidad del P para donar electrones permite que los dopantes de P puedan ser positivamente cargados, además, combinado con el aumento en la distancia interplanar en los CNTs, provocada por el P puede promover una mayor cantidad de sitios activos lo que permite mejorar la capacidad de transporte de carga electrónica [78, 79].

Estudios experimentales han demostrado que es posible producir nanoestructuras de carbono dopadas y funcionalizadas siguiendo diversas técnicas de síntesis. Algunos de estos métodos son la técnica de CVD, molienda mecánica, recocido térmico, entre otros. En cada uno de estos métodos se propone el uso de diferentes precursores de P, tales como el fósforo rojo, ácido fosfórico (H_3PO_4), trifenilfosfina, trioctilfosfina (TPP) y diversas combinaciones de sales de P con otros precursores [80-84]. Karthika y col. prepararon grafeno dopado con P mediante la activación de óxido de grafeno con H_3PO_4 . Este material presentó una elevada capacitancia específica que supera con creces a los valores presentados por grafeno prístino [80, 85]. Zhang y col. sintetizaron grafeno dopado con P mediante la técnica de recocido

térmico, empleando óxido de grafeno y trifenilfosfina como precursor de P. Sus resultados demostraron que el dopaje con P puede mejorar las propiedades electroquímicas del grafeno, permitiendo que pueda ser utilizado para aplicaciones de electrocatálisis en donde son realizadas reacciones de reducción de oxígeno (ORR por sus siglas en inglés) [81]. Guo y col sintetizaron nanotubos de carbono con P mediante un tratamiento hidrotermal utilizando una mezcla de CNTs/H₃PO₄ sus resultados mostraron que este material puede ser utilizado para aplicaciones de catálisis ante ORR y también como soporte para baterías de iones litio-azufre [82]. Mohammadi y Tavakol sintetizaron CNTs dopados con P mediante el método de CVD empleando TPP como precursor de P y catalizador. Mediante estudios de electroquímica demostraron que los CNTs dopados con P tienen una buena estabilidad catalítica lo que confirma que puedan ser utilizados como materiales catalíticos [83]. Wu y col. sintetizaron esferas de carbono dopadas con P mediante un método hidrotermal empleando C₂₄H₂₀BrP como precursor de P. Sus resultados mostraron que el P induce sitios con una alta actividad catalítica que es aún mejor que los catalizadores comerciales de Pt/C [84].

Además de los estudios prácticos, se han desarrollado trabajos teóricos en donde se busca explicar los fundamentos de los efectos que tiene el P en las nanoestructuras de carbono. Algunos de estos estudios se enfocan en las propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas de las nanoestructuras dopadas con P. Langer y col. demostraron que si se incorpora –PO₃H₂ en grafeno es posible inducir un efecto de ferromagnetismo en el grafeno [86]. Dai y col. mediante un estudio de primeros principios basado en teoría de densidad funcional (DFT) mostraron que las propiedades semiconductoras del grafeno cambian después de incorporar átomos de P en la red grafítica. Ellos observaron que la brecha energética del grafeno se ensancha en función del incremento de los átomos de P, generando que el nivel de Fermi pase a la banda de conducción, mostrando un comportamiento similar al dopaje tipo n [87].

1.3.2 Dopaje con nitrógeno

El nitrógeno es el elemento que más relevancia ha tenido en el dopaje de nanoestructuras de carbono, este elemento al pertenecer al grupo V de la tabla periódica es un candidato ideal para inducir un comportamiento metálico en los nanotubos ya que actúa como un donador de electrones. Se ha demostrado que el nitrógeno puede introducirse dentro de la red grafítica del grafeno y los CNTs de tres formas distintas: grafitico, piridínico y pirrólico [87]. La configuración grafítica se muestra en la [Figura 1.22a](#) y se da cuando el átomo de N reemplaza directamente a un átomo de C, en esta configuración, tres electrones de valencia del nitrógeno forman tres enlaces σ , un electron llena los estados π y el quinto electrón entra en los estados π^* de la banda de conducción, proporcionando un fuerte efecto de dopaje tipo n [89], además, esta configuración incrementa la metalicidad de CNTs [90]. El dopaje tipo piridínico se muestra en la [Figura 1.22](#), en esta configuración, el nitrógeno contribuye con un electrón tipo p en un sistema aromático tipo π y tiene un electrón solitario en el plano de la matriz de carbono, esto puede incrementar la capacidad de donar electrones [91]. Finalmente, el dopaje pirrólico se muestra en la [Figura 1.22c](#), en esta configuración el nitrógeno se incorpora en un anillo pentagonal contribuyendo con dos electrones tipo p en un sistema π incrementando la concentración de electrones debido a los anillos pentagonales e hibridaciones sp^3 [92].

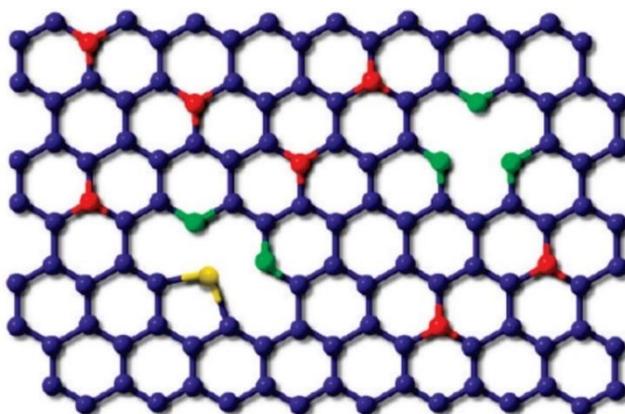


Figura 1.22 Esquematización de las diferentes formas de dopaje con nitrógeno en una lámina de grafeno. Las esferas azules representan a los átomos de C, mientras que las esferas rojas, amarillas y verdes representan al nitrógeno en configuración grafítica, pirrólica y piridínica, respectivamente [92].

El co-dopaje empleando dos o más elementos es un tema que ha llamado la atención de diversos investigadores, debido a la posibilidad de mejorar aún más las propiedades de las nanoestructuras de carbono, aprovechando las propiedades que los distintos elementos pueden aportar. Uno de los trabajos pioneros relacionados con el co-dopaje de nanoestructuras de carbono dopadas con P y N fue presentado por Cruz-Silva y col. [94]. En este estudio teórico-práctico, ellos demostraron que es posible co-dopar nanotubos de carbono mediante el método de CVD utilizando bencilamina y TPP como precursores de N y P, respectivamente. Sus resultados mostraron el P y N se encuentran distribuidos de forma homogénea en los CNTs. Además, mediante TGA encontraron que el co-dopaje ayuda a reducir la temperatura de oxidación de los CNTs. Finalmente, mediante cálculos de la estructura electrónica determinaron que el P y el N pueden coexistir como dopantes en CNTs [94]. Otro trabajo que habla sobre el codopaje fue presentado por Liu y col. [95], donde sintetizaron CNTs dopados con N y P empleando el método de CVD. Ellos demostraron que la longitud y la cantidad de muestra disminuyen tras aumentar la cantidad del precursor de P en la síntesis (TPP). Mediante SEM y TEM encontraron que la morfología de la partícula catalizadora cambia de dependiendo si es un solo dopante (cónica para N) o si es por co-dopaje (elongada para P-N) [95].

1.3.3 Dopaje con boro

El dopaje con boro es el menos estudiado si se compara con el dopaje con nitrógeno y fósforo, no obstante, los estudios relacionados con el boro han demostrado que puede conferir propiedades de gran interés, por ejemplo, este elemento al ser menos electronegativo que el nitrógeno e incluso menos que el C puede alterar las propiedades electrónicas de las nanoestructuras de carbono induciendo un comportamiento semiconductor tipo p en el grafeno [96]. Además, se ha demostrado que puede ser utilizado como agente dopante en CNTs [65-67]. Blase y col. demostraron que el boro puede ser utilizado como “surfactante” durante el crecimiento de los CNTs promoviendo la quiralidad tipo zigzag y previene el cierre

de los CNTs lo cual incrementa su longitud de 5 a 100 μm [97]. Mediante estudios teóricos y prácticos se ha demostrado que los átomos de boro en un acomodo intersticial localizados entre nanotubos de doble capa actúan como “soldadores” a altas temperaturas (1400 a 1600°C) estableciendo interconexiones covalentes entre los nanotubos [98]. Los trabajos relacionados con el co-dopaje de nanoestructuras de carbono con P y B son escasos, sin embargo, existen reportes en donde se muestra que el P y B son estables y pueden coexistir como dopantes en las nanoestructuras de carbono. Chen y col. realizaron un estudio teórico sobre la estructura electrónica y la conducción cuántica de CNTs dopados con P y B, empleando cálculos de primeros principios por DFT. Sus resultados muestran que los CNTs metálicos pueden ser transformados en CNTs semiconductores, esto debido a la ruptura de la simetría y la alta cantidad de hibridaciones sp^3 [99]. Tiempo después, este mismo grupo de investigación propuso cuatro maneras distintas de dopar CNTs empleando B y P, de acuerdo con la posición relativa de los dos elementos. Los resultados de estas propuestas mostraron que las estructuras son energéticamente estables y confirmaron que es posible convertir CNTs metálicos en CNTs semiconductores mediante el dopaje con P y B, debido a que el B prefiere ceder electrones, mientras que el P prefiere ganar electrones, lo que provoca la formación de un dipolo eléctrico que destruye la estructura de bandas de los CNTs abriendo la brecha energética [101].

1.4 Técnicas de caracterización para determinar las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras de carbono

1.4.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, SEM (por sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscopy”) es una técnica utilizada para la determinación de la morfología de las nanoestructuras de carbono, mediante la obtención de micrografías. El principio básico de funcionamiento de este equipo consiste en un haz de electrones que inciden sobre el material siendo absorbidos y/o reflejados

para posteriormente ser captados por una serie de detectores encargados de producir las imágenes de las nanoestructuras. Cuando los electrones primarios inciden en la superficie de los materiales se genera un proceso de ionización en los átomos de las muestras, esta interacción provoca una dispersión inelástica de los electrones lo que genera electrones secundarios denominados como SE, por sus siglas en inglés “Secondary electrons” (ver [Figura 1.23a](#)). Estos SE proveen información que permite determinar la textura, rugosidad y topología del material. Por el contrario, cuando la trayectoria de los electrones primarios es desviada por su interacción con el núcleo de los átomos del material se produce una dispersión elástica, lo que genera electrones retrodispersados denominados como BSE por sus siglas en inglés “Back Scattered Electrons” (ver [Figura 1.23b](#)). Los BSE son electrones de alta energía que proveen información de la composición elemental en el material. La intensidad de los BSE está fuertemente relacionada con el numero atómico de los elementos, esto quiere decir que los elementos más pesados pueden desviar los electrones incidentes con mayor fuerza que los elementos ligeros. Esto se ve reflejado en las micrografías en donde los elementos más pesados apparentan tener un brillo cuya intensidad es diferente para cada compuesto.

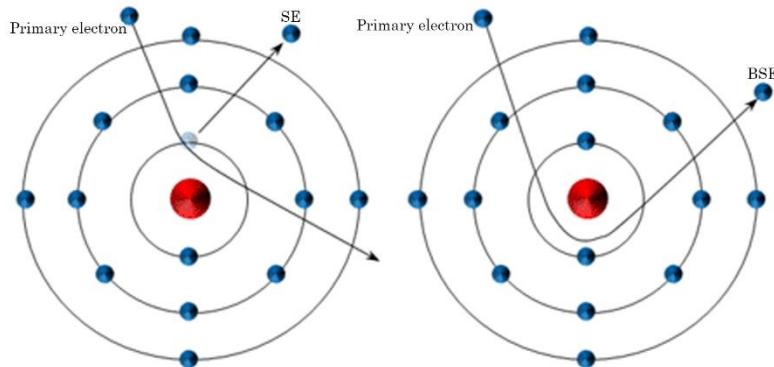


Figura 1.23 Representación esquemática de la formación de los electrones SE y BSE producidos por la dispersión elástica e inelástica de los electrones primarios al interaccionar con la muestra [101].

El uso de los SE y BSE son de gran utilidad al momento de caracterizar la morfología de las nanoestructuras de carbono. Por ejemplo, cuando se caracterizan CNTs mediante SEM-SE se puede determinar el diámetro promedio de los tubos, su textura y en algunas ocasiones, es posible observar las capas internas de los CNTs. En la [Figura 1.24a](#) se muestra un ejemplo de un tubo de carbono caracterizado

mediante SEM-SE en donde se observan las características previamente mencionadas. La técnica de SEM-BSE es útil para localizar las partículas catalizadoras que dan forma a los CNTs, en la [Figura 1.24b](#) se observa una diferencia de contrastes entre el tubo y una nanopartícula señalada con un círculo verde, se puede apreciar que la partícula presenta un brillo más intenso, indicando que está compuesta por elementos de mayor peso atómico que el carbono.

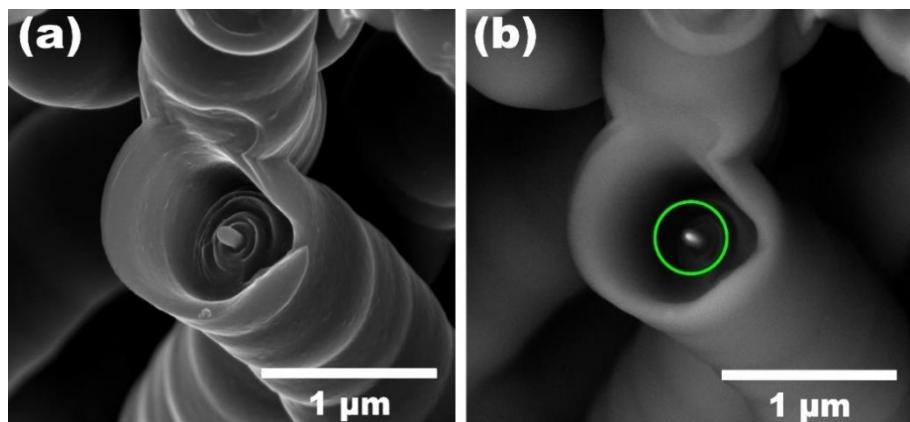


Figura 1.24. Micrografía SEM de nanotubos de carbono en donde se ejemplifica la diferencia entre las imágenes generadas por (a) electrones secundarios (SE) y (b) electrones retrodispersados (BSE). (a) Muestra la topografía del nanotubo. (b) Muestra una diferencia de contrastes entre el tubo y una nanopartícula señalada con un círculo verde. Figura desarrollada por el autor de esta tesis.

Mediante SEM también es posible determinar la composición elemental de los materiales, para ello se utiliza un detector de EDS, por sus siglas en inglés “Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy”. Este detector acoplado al equipo SEM permite detectar los rayos X emitidos durante la interacción del haz de electrones del equipo de SEM con la muestra. Los rayos-X se generan cuando los electrones del material son expulsados de los átomos, generando vacancias, las cuales son llenadas por electrones de un nivel energético mayor, provocando la emisión de los rayos X debido a un balance energético entre ambos estados de los electrones, la energía de estos rayos X es característica de cada elemento. En la [figura 1.25](#) se muestra una representación esquemática de este proceso.

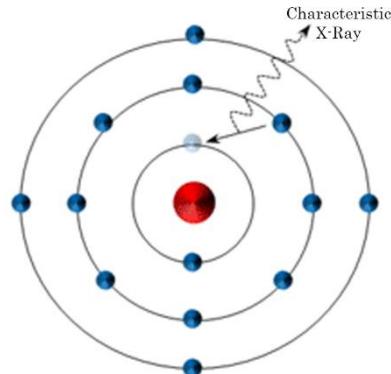


Figura 1.25. Representación esquemática de la generación de los rayos X promovidos por la interacción de los electrones primarios del equipo SEM con los electrones del material objetivo. Se muestra que la energía transferida por el electrón primario expulsa a un electrón del material objetivo dejando un hueco. Este hueco es llenado por un electrón de un nivel energético más alto, liberando los rayos X característicos de cada elemento [101].

1.4.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión, TEM por sus siglas en inglés “Transmission Electron Microscopy”, al igual que SEM proporciona imágenes las cuales son de utilidad para determinar la morfología de un material. En esta técnica los electrones de alta energía pasan a través de una muestra ultradelgada de no más de 100 nm. El microscopio TEM opera usando tres componentes principales: un cañón de electrones, lentes electromagnéticas y detectores ópticos. Las imágenes se forman cuando un cañón de electrones de alto voltaje (hasta 300 keV) dirige un haz de electrones acelerados a través de una apertura, la cual enfoca el haz sobre la muestra. Los electrones penetran y se dispersan en la muestra, para posteriormente ser amplificados y recolectados mediante los detectores ópticos que traducen la información y la convierten en una imagen.

Las micrografías de TEM han sido utilizadas para determinar la morfología interna de materiales de carbono tal como se ejemplifica en la [Figura 1.26a](#). Este equipo puede operarse en modo de alta resolución (HR-TEM), lo que proporciona información sobre el arreglo atómico de las partículas catalizadoras y las paredes de los CNTs. Con esta técnica es posible estudiar el acomodo y el espaciamiento de las capas grafíticas en distintos materiales de carbono, lo que permite determinar los tipos de defectos que se producen en estas nanoestructuras, un ejemplo de esto

se muestra en la [Figura 1.26b](#), en donde se pueden observar distintos tipos de defectos en la red grafítica provocados por efectos de dopaje.

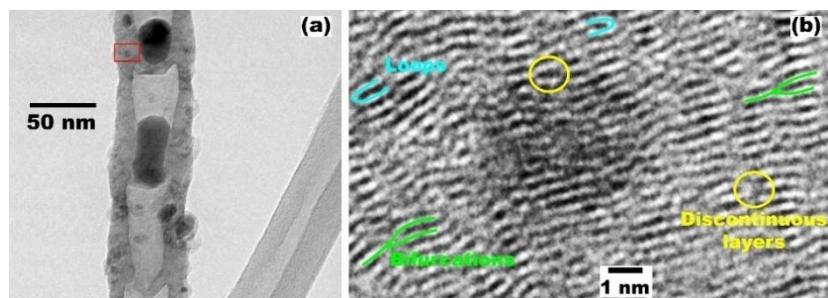


Figura 1.26 Micrografías de nanotubos de carbono obtenidas mediante el microscopio electrónico de transmisión. (a) Micrografía TEM mostrando el interior de un nanotubo, se observan cavidades con las nanopartículas responsables del crecimiento del CNT. (b) Micrografía de HR-TEM mostrando los defectos en las capas grafíticas producidos por el dopaje [\[52\]](#).

1.4.3 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X, XRD por sus siglas en inglés “X-ray diffraction” es una herramienta de gran utilidad para el estudio de la cristalinidad de las nanoestructuras de carbono. El principio de funcionamiento de esta técnica consiste en irradiar un material con rayos X, los cuales al entrar en contacto con el material se difractan siguiendo una dispersión elástica por la interacción con los electrones de los átomos, generando un arreglo regular de ondas esféricas. La mayoría de estas ondas se cancelan unas a otras a través de interferencias destructivas, sin embargo, mediante interferencias constructivas pueden sumarse en direcciones específicas siguiendo la ley de Bragg expresada por la siguiente ecuación.

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

Esta ley representa la relación entre los ángulos de difracción (θ), la longitud de onda de los rayos X (λ) y el espacio interplanar de los planos cristalinos (d).

En el estudio de las nanoestructuras de carbono, esta técnica es utilizada para determinar el tamaño de cristal y la distancia entre las capas grafíticas a partir de las direcciones de los rayos difractados. En la [Figura 1.27](#) se muestra un patrón de difracción típico de nanoestructuras de carbono en donde se observa el pico principal localizado en $2\theta \sim 26^\circ$, correspondiendo al plano cristalino (002).

Generalmente, la amplitud y la intensidad de este pico es utilizado para determinar la naturaleza cristalina de estas nanoestructuras [102].

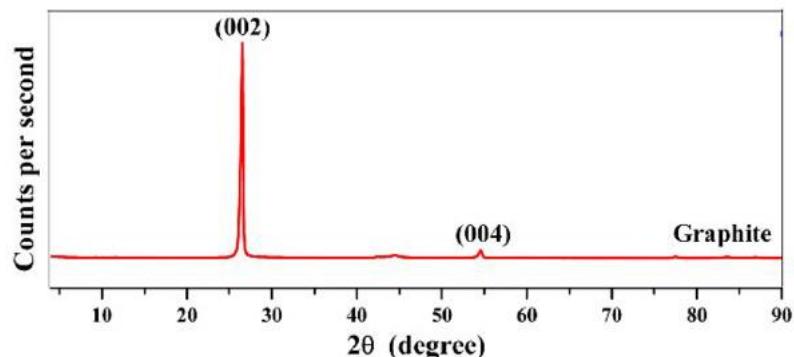


Figura 1.27. Patrón de difracción de grafito. El pico más intenso corresponde al plano cristalino (002). La intensidad y la amplitud de este pico indica que el material analizado es altamente cristalino [103].

1.4.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las principales técnicas para el estudio de nanoestructuras de carbono, mediante esta técnica es posible determinar los modos vibracionales y la cristalinidad de estas nanoestructuras. El principio de funcionamiento de esta técnica consiste en la dispersión inelástica de la luz con la materia. Cuando un material es irradiado con un haz de luz monocromático, se genera una dispersión inelástica debido a la interacción de los fotones del haz incidente con la nube electrónica de los enlaces del material objetivo, lo que genera un cambio en la frecuencia la cual es distinta de la radiación incidente, proporcionando información relacionada con la composición molecular de la muestra [42]. En la [Figura 1.28](#) se muestran los espectros Raman para diferentes nanoestructuras de carbono en donde se aprecia que el número, la localización (desplazamiento Raman en cm^{-1}), e intensidades de las bandas cambia en función del tipo de material y la presencia de defectos que alteran la estructura cristalina.

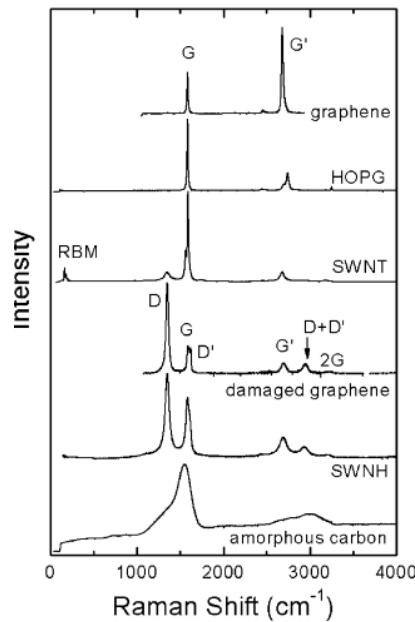


Figura 1.28 Espectros Raman de diferentes nanoestructuras de grafeno sp^2 . Se muestran las bandas características de cada una de estas nanoestructuras. La banda RBM únicamente aparece con la presencia de nanotubos de pared simple. En el grafeno la banda D no se muestra señal, lo que indica que este material no contiene defectos, mientras que la banda 2D es muy intensa a pesar de ser un sobretono de la banda D, ya que esta no requiere de defectos para su activación. Imagen obtenida de la referencia [104].

Las nanoestructuras de carbono en general presentan 4 bandas principales localizadas en diferentes regiones del espectro Raman, la banda RBM, G, D y 2D (G'). Estas bandas se originan por procesos de resonancia de primer y segundo orden mostrados en la [figura 1.29](#).

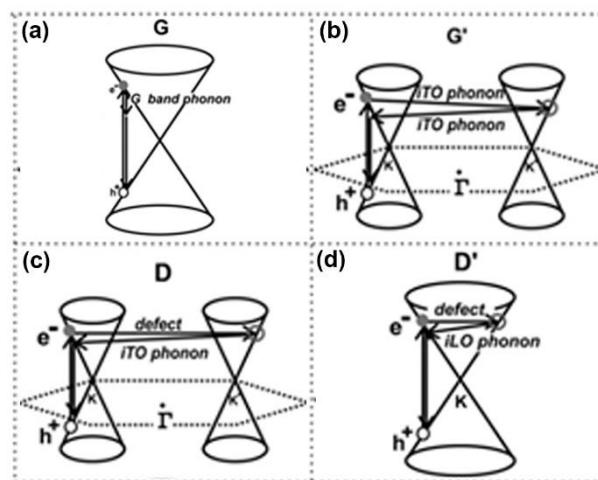


Figura 1.29. Procesos de resonancia de (a) primer y (b-d) segundo orden. Estos procesos involucran la interacción de fonones y defectos y son los causantes del origen de las diferentes bandas en el espectro Raman de los materiales de carbono [105].

- El modo de respiración radial (RBM) es un modo de resonancia de primer orden que se localiza en $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, una característica importante es que aparece únicamente con la presencia de CNTs de pared simple (SWCNT). El modo RBM es un modo fonónico de estiramiento de enlaces fuera del plano, por lo que todos los átomos de carbono se mueven de forma coherente en la dirección radial. Mediante esta banda es posible conocer el estado de aglomeración de los SWCNTs además de que su frecuencia está correlacionada con el diámetro de estas nanoestructuras.
- La banda G es un modo óptico tangencial en el plano (iTO) que involucra el estiramiento entre enlaces C-C (sp^2). Esta señal exhibe una curva de tipo lorentziana localizada en 1580 cm^{-1} . La formación de la banda G ocurre cuando los electrones de la banda de valencia son excitados hacia la banda de conducción en la zona de Brillouin. Un fonón doblemente degenerado (iTO y LO) con simetría E_{2g} de la estructura sp^2 desexcita los electrones y regresan a su posición electrónica original emitiendo un fonón con una longitud de onda diferente, este proceso se muestra en la [figura 1.29a](#).
- La banda D se encuentra localizada en 1350 cm^{-1} , esta señal se relaciona con defectos o desorden en la red grafítica con hibridación sp^2 y es causada por la excitación de electrones que viajan a una zona de Brillouin vecina a través de defectos y que posteriormente regresan a su zona de Brillouin original a través de fonones iTO de las estructuras con hibridación sp^2 , seguido de la desexcitación a la posición electrónica original en un proceso de doble resonancia inter-valle entre puntos K tal como se muestra en la [Figura 1.29b](#).
- La banda 2D o G' se localiza en 2600 cm^{-1} . Esta banda se genera a partir de un proceso de segundo orden involucrando dos fonones iTO cerca del punto K (ver [Figura 1.29c](#)), una característica de esta banda es que a diferencia de

la banda D que se genera por la presencia de defectos, esta banda puede aparecer en materiales con hibridación sp^2 sin ningún tipo de defectos o desorden, además, la banda 2D solo requiere de dos fonones para la conservación del momentum en el proceso de doble resonancia.

Además de estas bandas, otras bandas como la D', D₁, D₂ pueden ser identificadas en el espectro Raman. La banda D' tienen su origen en un proceso inter-valle de doble resonancia (ver [Figura 1.29d](#)) y puede visualizarse en $\sim 1622\text{ cm}^{-1}$ en el espectro Raman. Mientras que las bandas D₁ y D₂ se localizan a la izquierda y derecha de la banda D respectivamente. Están relacionadas con distintos tipos de defectos tales como la presencia de bordes, hibridaciones sp^3 y curvaturas.

1.4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica vibracional que mide la estructura de los enlaces atómicos basada en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, permitiendo obtener información sobre los grupos funcionales y la composición química de los materiales [\[106\]](#). Una característica de esta técnica es que es un método no destructivo y es relativamente fácil de utilizar, además es ampliamente utilizada para determinar las propiedades químicas de diferentes nanoestructuras de carbono. Esta técnica es de gran utilidad para la identificación de grupos funcionales cuando se realizan estudios de funcionalización.

1.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica analítica que permite el estudio de la composición química superficial (de 5 a 10 nm de profundidad) basada en la energía de enlace de los materiales. Esta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz de rayos X, el haz es absorbido por el núcleo de los elementos generando fotoelectrones. La energía de los fotoelectrones depende de

la energía de enlace de los elementos con el entorno y puede correlacionarse con el porcentaje atómico de los elementos. Esta técnica es utilizada para determinar la composición elemental de las nanoestructuras cuando se hacen estudios de dopaje

1.4.7 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que monitorea el cambio de peso de un material en función del tiempo o la temperatura bajo una atmósfera controlada. Esta técnica es de utilidad para determinar la estabilidad térmica, la estabilidad oxidativa, efectos de diferentes atmósferas sobre el material e incluso permite determinar la composición de distintos elementos en un material. El cambio en el peso de la muestra es determinado cuantitativamente mediante una curva de termogravimetría (DTG), la cual es generada como la primera derivada del peso con respecto a la temperatura o el tiempo. En el estudio de los materiales de carbono esta técnica es de utilidad para determinar la temperatura de oxidación de las nanoestructuras, la cual se refiere a la temperatura de la tasa máxima de pérdida de peso. Generalmente el intervalo de temperaturas en donde se da la pérdida de peso en los materiales de carbono va desde los 300 a 800 °C, teniendo variaciones entre las distintas nanoestructuras y dependiendo del grado de cristalización del material, el número de capas en los CNTs, y las diferentes especies químicas que se encuentren en las nanoestructuras.

1.5 Referencias

- [1] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.-C. Charlier, H. Terrones. [Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects, and application](#). *Nanotoday*, 5, 4, 351-372, 2010.
- [2] F. Schäffel. [Band structure of rhombohedral graphite](#). *Can. J. Phys.*, 36, 352-362, 1958.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. [Physics of carbon nanotubes](#). *Carbon*, 33, 883-891, 1995.
- [4] R. R. Haering. [The Atomic Structure of Graphene and Its Few-layer Counterparts](#). *Graphene: Fundamentals and emergent applications* chapter, 2, 5-59, 2012.
- [5] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. [Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems](#). ISBN: 978-3-527-40811-5, 2011.
- [6] L. A. Falkovsky. [Phonon Dispersion in Graphene](#). *J. Exp. Theor. Phys.*, 105, 2, 397-403, 2007.
- [7] M. I. Katsnelson. [Graphene: carbon in two dimensions](#). *Materialstoday*, 10, 1-2, 20-27, 2007.
- [8] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. [The electronic properties of graphene](#). *Rev. Mod. Phys.*, 81, 109, 2009.
- [9] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. [Two-dimensional atomic crystals](#). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102, 30, 10451-10453, 2005.
- [10] S. Lone, A. Bhardwaj, A. K. Pandit, S. Gupta, S. Mahajan. [A Review of Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistor Structures](#). *J. Electron. Mat.*, 50, 3169-3186, 2021.
- [11] S. Pescetelli, A. Agresti, G. Viskadouros, S. Razza, K. Rogdakis, I. Kalogerakis, E. Spiliarotis, E. Leonardi, P. Mariani, L. Sorbello, M. Pierro, C. Cornaro, S. Bellani, L. Najafi, B. Martín-García, A. E. Del Rio Castillo, R. Oropesa-Nuñez, M. Prato, S. Maranghi, M. L. Parisi, A. Sinicropi, R. Basosi, F. Bonaccorso, E.

- Kymakis, A. D. Carlo. [Integration of two-dimensional materials-based perovskite solar panels into a stand-alone solar farm](#). *Nat. energy*, 7, 597-607, 2022.
- [12] X. Zhou, P. Lv, M. Li, J. Xu, G. Cheng, N. Yuan, J. Ding. [Graphene Oxide Aerogel Foam Constructed All-Solid Electrolyte Membranes for Lithium Batteries](#). *Langmuir*, 38, 10, 3257-3264, 2022.
- [13] D. Pandey, K. S. Kumar, L. N. Henderson, G. Suarez, P. Vega, H. R. Salvador, L. Roberson, J. Thomas. [Energized Composites for Electric Vehicles: A Dual Function Energy-Storing Supercapacitor-Based Carbon Fiber Composite for the Body Panels](#). *Small*, 18 (9), 2107053, 2022.
- [14] M. Terrones, G. Terrones, H. Terrones. [Structure, Chirality, and Formation of Giant Icosahedral Fullerenes and Spherical Graphitic Onions](#). *Struct. Chem.*, 13, 373-384, 2002.
- [15] H. Terrones, M. Terrones. [Curved nanostructured materials](#). *New J. Phys.*, 5, 126, 2003.
- [16] H. W. Kroto, K. McKay. [The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles](#). *Nature*, 331, 328-331, 1988.
- [17] Z. L. Wang, Z. C. Kang. [Pairing of Pentagonal and Heptagonal Carbon Rings in the Growth of Nanosize Carbon Spheres Synthesized by a Mixed-Valent Oxide-Catalytic Carbonization Process](#). *J. Phys. Chem.* 100, 45, 17725-17731, 1996.
- [18] A. Levesque, V. T. Binh, V. Semet, D. Guillot, R. Y. Fillit, M. D. Brookes, T. P. Nguyen. [Monodisperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes](#). *Thin Solid Films*, 464-465, 308-314, 2004.
- [19] J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, C. Liang, T. Wang, D. Wang. [A novel form of carbon micro-balls from coal](#). *Carbon*, 41, 4, 767-772, 2003.
- [20] V. G. Pol, J. M. Calderon-Moreno, P. J. Chupas, R. E. Winans, P. Thiagarajan. [Synthesis of monodispersed prolate spheroid shaped paramagnetic carbon](#). *Carbon*, 47, 4, 1050-1055, 2009.
- [21] B.-s. XU. [Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes](#). *New Carbon Mat.*, 23, 4, 289-301, 2008.

- [22] Z. H. Li, M. Wang, B. Yang, Y. B. Xu. [Preparation of parallel arrayed carbon nanotube film and its structure research](#). *Inorg. Mat.*, 43, 696-699, 2007.
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. [Physical Properties of Carbon Nanotubes](#). *Imperial College Press*, 272, 1998.
- [24] L. Qiu, F. Ding. [Understanding Single-Walled Carbon Nanotube Growth for Chirality Controllable Synthesis](#). *Acc. Mater. Res.*, 2, 9, 828-841, 2021.
- [25] C. P. Poole Jr., F. J. Owens. [Introduction to Nanotechnology](#). *Wiley*, ISBN: 978-0-471-07935-4, 2003.
- [26] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. [Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications](#). *Top. Appl. Phy.*, 80, 1-448, 2001.
- [27] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu. [Carbon Nanotube Sponges](#). *Adv. Mater.*, 22, 617-621, 2010.
- [28] C. Erbay, G. Yang, P. de Figueiredo, R. Sadr, C. Yu, A. Han. [Three-dimensional porous carbon nanotube sponges for high-performance anodes of microbial fuel cells](#). *J. Power Sources*, 298, 177-183, 2015.
- [29] M. Fu, R. Lv, Y. Lei, M. Terrones. [Ultralight Flexible Electrodes of Nitrogen-Doped Carbon Macrotube Sponges for High-Performance Supercapacitors](#). *Small*, 17, 1, 2004827, 2021.
- [30] J. Yan, K. Dong, Y. Zhang, X. Wang, A. A. Aboalhassan, J. Yu, B. Ding. [Multifunctional flexible membranes from sponge-like porous carbon nanofibers with high conductivity](#). *Nat. Comm.*, 10, 5584, 2019.
- [31] L. Hu, H. Wu, Y. Gao, A. Cao, H. Li, J. McDough, Y. Cui. [Silicon-carbon nanotube coaxial sponge as Li-ion anodes with high areal capacity](#). *Adv. Energy Mater.*, 1, 4, 523–527, 2011.
- [32] G. Moreno-Fernández, M. Granados-Moreno, J. L. Gómez-Urbano, D. Carriazo. [Phosphorus-Functionalized Graphene for Lithium-Ion Capacitors with Improved Power and Cyclability](#). *Batteries & Supercaps.*, 4, 3, 469-478, 2021.
- [33] M. Mayyas, V. Sahajwalla. [Carbon nano-sponge with enhanced electrochemical properties: A new understanding of carbon activation](#). *Chem. Eng. J.*, 358, 980–991, 2019.

- [34] R. Allgayer, N. Yousefi, N. Tufenkji. Graphene Oxide Sponge as Adsorbent for Organic Contaminants: Comparison with Granular Activated Carbon and Influence of Water Chemistry. *Environ. Sci.: Nano*, 7, 9, 2669–80, 2020.
- [35] D. Kukkar, A. Rani, V. Kumar, S. A. Younis, M. Zhang, S.-S. Lee, D. C.W. Tsang, K.-H. Kim. Recent advances in carbon nanotube sponge–based sorption technologies for mitigation of marine oil spills. *J. Colloid and Interface Sci.*, 570, 411–422, 2020.
- [36] H. Zhan, Q. Q. Shi, G. Wu, J. N. Wang. Construction of Carbon Nanotube Sponges to Have High Optical Antireflection and Mechanical Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 14, 16762–16771, 2020.
- [37] L. Lu, H. Tong, F. Jin, S. Yue, Q. Meng, X. Zhang. Superfast Preparation of SWNT Sponge by Flame Burning Method and Its Adsorptive, Elastic and Electrochemical Properties. *Nano: Brief. Rep.*, 13, 7, 1850077, 2018.
- [38] X. Li, X. Zhu, Y. Zhu, Z. Yuan, L. Si, Y. Qian. Porous nitrogen-doped carbon vegetable-sponges with enhanced lithium storage performance. *Carbon*, 69, 515–524, 2014.
- [39] J. Chen, W. Wang, S. Zhang. Tribological properties of vertically aligned carbon nanotube arrays and carbon nanotube sponge. *AIP Adv.*, 10, 125209, 2020.
- [40] J. L. Fajardo-Díaz, F. Lopez-Urías, E. Munoz-Sandoval. Chloride functionalized carbon nanotube sponge: High charge capacity and high magnetic saturation. *Carbon*, 164, 324-336, 2020.
- [41] K. Hori, Y. Yamada, T. Momma, S. Noda. High-energy density $\text{Li}_{\text{x}}\text{Si-S}$ full cell based on 3D current collector of few-wall carbon nanotube sponge. *Carbon*, 161, 612-621, 2020.
- [42] J. Bang, D.-W. You, Y. Jang, J.-S. Oh, K.-W. Jung. A carbon nanotube sponge as an adsorbent for vapor preconcentration of aromatic volatile organic compounds. *J. Chromatogr. A*, 1605, 460363, 2019.
- [43] J. Wu, J. Zhang, S. Zhou, Z. Yang, X. Zhang. Ag nanoparticle-decorated carbon nanotube sponges for removal of methylene blue from aqueous solution. *New J. Chem.*, 44, 7096-7104, 2020.

- [44] Z. Dai, L. Liu, X. Qi, J. Kuang, Y. Wei, H. Zhu, Z. Zhang. Three-dimensional Sponges with Super Mechanical Stability: Harnessing True Elasticity of Individual Carbon Nanotubes in Macroscopic Architectures. *Sci. Rep.*, 26732143, 2016.
- [45] Y. Gong, M.-d. Liao, P. Liu, Y.-z. Jin, J. Chen, Y.-j. Tang. Large-scale Synthesis of Carbon Fiber Sponges by Chemical Vapor Deposition. *Chem. Lett.*, 49, 5, 542-545, 2020.
- [46] J. Zou, J. Liu, A. S. Karakoti, A. Kumar, D. Joung, Q. Li, S. I. Khondaker, S. Seal, L. Zhai. Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel. *ACS nano*, 4, 12, 7293-7302, 2010.
- [47] Y. Wang, X. Pan, Y. Chen, Q. Wen, C. Lin, J. Zheng, W. Li, H. Xu, L. Qi. A 3D porous nitrogen-doped carbon nanotube sponge anode modified with polypyrrole and carboxymethyl cellulose for high-performance microbial fuel cells. *J. Appl. Electrochem.*, 50, 1281-1290, 2020.
- [48] K. Song, X. Wang, B. Zhang, J. Li, P. Liu, R. Yang, J. Wang. Hierarchical Structure MnO₂ Coated PDMS-Carbon Nanotube Sponge as Flexible Electrode for Electrocatalytic Water Splitting and High Performance Supercapacitor. *ChemistrySelect*, 4, 5996–6003, 2019.
- [49] Y. Al-Handarish, O. M. Omisore, W. Duan, J. Chen, L. Zebang, T. O. Akinyemi, W. Du, H. Li, L. Wang. Facile Fabrication of 3D Porous Sponges Coated with Synergistic Carbon Black/Multiwalled Carbon Nanotubes for Tactile Sensing Applications. *Nanomaterials*, 10, 1941, 2020.
- [50] A. M. Almusawy, R. H. Al-Anbari, Q. F. Alsalhy, A. I. Al-Najar. Carbon Nanotubes-Sponge Modified Electro Membrane Bioreactor (EMBR) and Their Prospects for Wastewater Treatment Applications. *Membranes*, 10, 433, 2020.
- [51] S. Manabe, V. A. Kiliyankil, S. Takiguchi, T. Kumashiro, B. Fugetsu, I. Sakata. Graphene nanosheets homogeneously incorporated in polyurethane sponge for the elimination of water-soluble organic dyes. *J. Coll. Interface Sci.*, 584, 816–826, 2021.
- [52] E. Muñoz-Sandoval, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas , A. J. Cortés-López, F. López-Urías. Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. *Sci. Rep.*, 8, 2983, 2018.

- [53] Ozden, T. N. Narayanan, C. S. Tiwary, P. Dong, A. H. C. Hart, R. Vajtai, P. M. Ajayan. **3D Macroporous Solids from Chemically Cross-linked Carbon Nanotubes**. *Small*, 11, 6, 688-693, 2014.
- [54] J. M. Romo-Herrera, D. A. Cullen, E. Cruz-Silva, D. Ramírez, B. G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, D. J. Smith, M. Terrones. **The Role of Sulfur in the Synthesis of Novel Carbon Morphologies: From Covalent Y-Junctions to Sea-Urchin-Like Structures**. *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1193-1199, 2009.
- [55] J. M. Romo-Herrera, B. G. Sumpter, D. A. Cullen, H. Terrones, E. Cruz-Silva, D. J. Smith, V. Meunier, M. Terrones. **An Atomistic Branching Mechanism for Carbon Nanotubes: Sulfur as the Triggering Agent**. *Angew. Chem. Int.*, 47, 2948-2953, 2008.
- [56] B. G. Sumpter, V. Meunier, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, H. Terrones, D. J. Smith, M. Terrones. **Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube Growth: Diameter Reduction, Metallicity, Bundle Dispersability, and Bamboo-like Structure Formation**. *ACS Nano*, 1, 4, 369-275, 2007.
- [57] A. D. Martínez-Iniesta, E. Muñoz-Sandoval, J. P. Morán-Lázaro, T. Hayashi, M. Endo, A. Morelos-Gómez, F. López-Urías. **Phosphorus and nitrogen codoped entangled carbon nanotubes forming spongy materials: Synthesis and characterization**. *Diam. Relat. Mat.*, 129, 109317, 2022.
- [58] D. P. Hashim, N. T. Narayanan, J. M. Romo-Herrera, D. A. Cullen, M. G. Hahm, P. Lezzi, J. R. Suttle, D. Kelkhoff, E. Muñoz-Sandoval, S. Ganguli, A. K. Roy, D. J. Smith, R. Vajtai, B. G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, P. M. Ajayan. **Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions**. *Sci. Rep.*, 2, 36385, 2012.
- [59] Q. Lv, W. Si, J. He, L. Sun, C. Zhang, N. Wang, Z. Yang, X. Li, X. Wang, W. Deng, Y. Long, C. Huang, Y. Li. **Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction**. *Nat. Comm.*, 9, 3376, 2018.
- [60] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita. **Nitrogen-doped carbon materials**. *Carbon*, 12860, 2018.

- [61] J. Wu, Z. Pan, Y. Zhang, B. Wang, H. Peng. **The recent progress of nitrogen-doped carbon nanomaterials for electrochemical batteries.** *J. Mat. Chem., A*, 6, 27, 12932-12944, 2018.
- [62] G. Lin, Q. Wang, X. Yang, Z. Cai, Y. Xiong, B. Huang. **Preparation of phosphorus-doped porous carbon for high performance supercapacitors by one-step carbonization.** *RSC Adv.*, 10, 30, 17768-17776, 2020.
- [63] B. Chen, W. Wu, C. Li, Y. Wang, Y. Zhang, L. Fu, Y. Zhu, L. Zhang, Y. Wu. **Oxygen/phosphorus co-doped porous carbon from cicada slough as high-performance electrode material for supercapacitors.** *Sci. Rep.*, 9, 5431, 2019.
- [64] S. Wen, K. Liu, Y. Tian, Y. Xiang, X. Liu, D. Yin. **Phosphorus-Doped Carbon Supported Vanadium Phosphate Oxides for Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran.** *Processes*, 8, 10, 1273, 2020.
- [65] H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, J. C. R. Quispe, A. Larena, M. P. Pasquetto, M. A. Sampaio, V. Baranauskas. **Synthesis and characterization of boron-doped carbon nanotubes.** *J. Phys. Conf. Ser.*, 100, 052029, 2008.
- [66] W. Li, S. Zhang, Q. Chen, Q. Zhong. **Tailorable boron-doped carbon nanotubes as high-efficiency counter electrodes for quantum dot sensitized solar cells.** *Catal. Sci. Technol.*, 11, 2746-2752, 2021.
- [67] S. V. Sawant, A. W. Patwardhan, J. B. Joshi, K. Dasgupta. **Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and emerging applications – A review.** *Chem. Eng. J.*, 427, 131616, 2022.
- [68] W. K. Maboya, N. J. Coville, S. D. Mhlanga. **Fabrication of chlorine nitrogen co-doped carbon nanomaterials by an injection catalytic vapor deposition method.** *Mater. Res. Express*, 8, 015007, 2021.
- [69] L. Wang, Y. Li, Y. Wang, W. Kong, Q. Lu, X. Liu, D. Zhang, L. Qu. **Chlorine-Doped Graphene Quantum Dots with Enhanced Anti- and Pro-Oxidant Properties.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 24, 21822-21829, 2019.
- [70] K.-P. Wang, Y.-C. Zhang, X. Zhang, L. Shen. **Green preparation of chlorine-doped graphene and its application in electrochemical sensor for chloramphenicol detection.** *SN Appl. Sci.*, 1, 157, 2019.

- [71] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang. **Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction.** *ACS Nano*, 6, 1, 205-211, 2012.
- [72] Z. H. Kim, Y.-i. Ko, Y. A. Kim, K. S. Kim, C.-M. Yang. **Sulfur-doped carbon nanotubes as a conducting agent in supercapacitor electrodes.** *J. Alloys Compd.*, 855, 1, 157282, 2021.
- [73] N. Kheirabadi. **Li-doped graphene for spintronic applications.** *RSC Adv.*, 6, 18156-18164, 2016.
- [74] S. Some, J. Kim, K. Lee, A. Kulkarni, Y. Yoon, S. Lee, T. Kim, H. Lee. **Highly Air-Stable Phosphorus-Doped n-Type Graphene Field-Effect Transistors.** *Adv. Mat.*, 24, 40, 5481-5486, 2012.
- [75] F. López-Urías, A. D. Martínez-Iniesta, A. Morelos-Gómez, E. Muñoz-Sandoval. **Tuning the electronic and magnetic properties of graphene nanoribbons through phosphorus doping and functionalization.** *Mater. Chem. Phys.*, 265, 124450, 2021.
- [76] E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J.-C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones. **Electronic Transport and Mechanical Properties of Phosphorus- and Phosphorus-Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes.** *ACS Nano*, 3, 7, 1913-1921, 2009
- [77] O. Maciel, J. Campos-Delgado, E. Cruz-Silva, M. A. Pimenta, B. G. Sumpter, V. Meunier, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, H. Terrones, M. Terrones, A. Jorio. **Synthesis, Electronic Structure, and Raman Scattering of Phosphorus-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes.** *Nano Lett.*, 9, 6, 2267–2272, 2009.
- [78] J. Yi, Y. Qing, C. T. Wu, Y. Zeng, Y. Wu, X. Lu, Y. Tong. **Lignocellulose-derived porous phosphorus-doped carbon as advanced electrode for supercapacitors.** *J. Power Sources*, 351, 130-137, 2017.
- [79] X. Zhang, Z. Lu, Z. Fu, Y. Tang, D. Ma, Z. Yang. **The mechanisms of oxygen reduction reaction on phosphorus doped graphene: A first-principles study.** *J. Power Sources*, 276, 222-229, 2015.

- [80] P. Karthika, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan. **Phosphorus-Doped Exfoliated Graphene for Supercapacitor Electrodes.** *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13, 3, 1746-1751, 2013
- [81] C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, Y. Hou. **Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Multifunctional Applications for Oxygen Reduction Reaction and Lithium Ion Batteries.** *Adv. Mater.*, 25, 4932–4937, 2013.
- [82] M.-Q. Guo, J.-Q. Huang, X.-Y. Kong, H.-J. Peng, H. Shui, F.-Y. Qian, L. Zhu, W.-C. Zhu, Q. Zhang. **Hydrothermal synthesis of porous phosphorus-doped carbon nanotubes and their use in the oxygen reduction reaction and lithium-sulfur batteries.** *New Carbon Mater.*, 31, 3, 352-362, 2016.
- [83] F. Mohammadi, H. Tavakol. **Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition.** *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, 26, 4, 218–225, 2018.
- [84] J. Wu, C. Jin, Z. Yang, J. Tian, R. Yang. **Synthesis of phosphorus-doped carbon hollow spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction.** *Carbon*, 82, 562–571, 2014.
- [85] P. Wang, H. He, X. Xu, Y. Jin. **Significantly Enhancing Supercapacitive Performance of Nitrogen-doped Graphene Nanosheet Electrodes by Phosphoric Acid Activation.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 3, 1563-1568, 2014.
- [86] R. Langer, P. Błoński, C. Hofer, P. Lazar, K. Mustonen, J. C. Meyer, T. Susi, M. Otyepka. **Tailoring Electronic and Magnetic Properties of Graphene by Phosphorus Doping.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 30, 34074–34085, 2020.
- [87] X. S. Dai, T. Shen, H. C. Liu. **DFT study on electronic and optical properties of graphene modified by phosphorus.** *Mater. Res. Express*, 6, 085635, 2019.
- [88] R. Podila, J. Chacon-Torres, J. T. Spear, T. Pichler, P. Ayala, A. M. Rao. **Spectroscopic investigation of nitrogen doped graphene.** *Appl. Phys. Lett.*, 101, 123108, 2012
- [89] A. Lherbier, X. Blase, Y.-M. Niquet, F. Triozon, S. Roche. **Charge Transport in Chemically Doped 2D Graphene.** *Phys. Rev. Lett.*, 101, 036808, 2008.

- [90] J. W. Jang, C. E. Lee, S. C. Lyu, T. J. Lee, C. J. Lee. Structural Study of Nitrogen-Doping Effects in BambooShaped Multiwalled Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2877-2879, 2004.
- [91] S. H. Yang, W. H. Shin, J. K. Kang. The Nature of Graphiteand Pyridinelike Nitrogen Configurations in Carbon Nitride Nanotubes: Dependence on Diameter and Helicity. *Small*, 4, 437-441, 2008.
- [92] P. Lazar, R. Mach, M. Otyepka. Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene. *J. Phys. Chem. C*, 123, 16, 10695-10702, 2019.
- [93] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts*, 5, 1574-1602, 2015.
- [94] E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, L. Gu, J. M. Romo-Herrera, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías, B. G. Sumpter, V. Meunier, J.-C. Charlier, D. J. Smith, H. Terrones, M. Terrones. Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 2, 3, 441-448, 2008.
- [95] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang. Phosphorus-Doped Graphite Layers with High Electrocatalytic Activity for the O₂ Reduction in an Alkaline Medium. *Angew. Chem. Int.*, 50, 3257 –3261, 2011.
- [96] S. Agnoli, M. Favaro. Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *J. Mater. Chem. A*, 4, 5002-5025, 2016.
- [97] X. Blase, J.-C. Charlier, A. De Vita, R. Car, Ph. Redlich, M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, D. L. Carroll, P. M. Ajayan. Boron-Mediated Growth of Long Helicity-Selected Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 83, 24, 5078, 1999.
- [98] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.-A. Kim, G. V. Lier, J.-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. Atomic Nanotube Welders: Boron Interstitials Triggering Connections in Double-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 5, 6, 1099–1105, 2005.

- [99] A. Q. Chen, Q.Y. Shao, Z. Li. **Special electronic structures and quantum conduction of B/P co-doping carbon nanotubes under electric field using the first principle.** *J. Nanopart. Res.*, 13, 2275–2283, 2011.
- [100] L. X. Zhang, A. Q. Chen, Q.Y. Shao. **Effects of boron/phosphorus co-doping in metallic single-walled carbon nanotubes.** *Phys. Scr.*, 85, 045701, 2012.
- [101] W. Jensen. **Interpreting Images from Scanning Electron Microscopy.** *Deringer Ney*, 2022.
- [102] F. H. Abdulrazzak, A. F. Alkiam, F. H. Hussein. **Behavior of X-Ray Analysis of Carbon Nanotubes.** *Perspective of Carbon Nanotubes*, 2019.
- [103] Q. T. Ain, S. H. Haq, A. Alshammari, M. A. Al-Mutlaq, M. N. Anjum. **The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model.** *Beilstein J. Nanotechnol.*, 10, 901-911, 2019.
- [104] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito. **Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy.** *Nano Lett.* 10, 3, 751-758, 2010.
- [105] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. **Raman spectroscopy in graphene.** *Phys. Rep.*, 473, 51-87, 2009.
- [106] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch. **Fundamentals of Analytical Chemistry.** ISBN: 0495558281, 2013.

Hipótesis, Justificación y objetivos

Hipótesis

Es posible sintetizar, dopar y funcionalizar diversas nanoestructuras de carbono empleando precursores de carbono, fósforo, nitrógeno y boro por el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD).

Justificación

- Diversos trabajos han demostrado que es posible sintetizar, dopar y funcionalizar diversas nanoestructuras de carbono empleando precursores de carbono, fósforo, nitrógeno y boro por el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD).

Objetivo

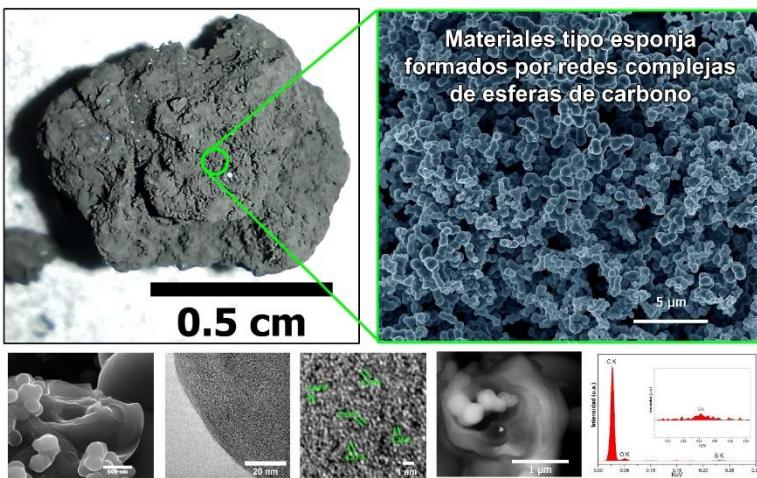
Sintetizar nanoestructuras de carbono dopadas y funcionalizadas empleando precursores de C, P, N y B mediante el método de AACVD.

Objetivos particulares

- Sintetizar nanoestructuras de carbono empleando el método de AACVD.
- Estudiar las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras de carbono mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja y XPS.
- Desarrollar un sensor para detectar compuestos orgánicos volátiles, utilizando las estructuras de tipo esponja como material sensitivo.

Capítulo 2. Síntesis de estructuras tridimensionales de tipo esponja formadas por redes complejas de esferas de carbono

2.1 Resumen.



Este capítulo se presenta la síntesis de estructuras tridimensionales de tipo esponja formadas por esferas de carbono haciendo uso del sistema de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD, por sus siglas en inglés). Los resultados experimentales mostraron que las esponjas crecen en diferentes zonas del sistema AACVD, siendo estas dentro del horno, en la entrada y al final del condensador. Las micrografías de SEM mostraron que las esponjas están formadas por cúmulos de esferas de carbono con diámetros promedio de 34 - 42 μm. Las micrografías de TEM mostraron que las capas grafíticas de las esferas de carbono tienen defectos estructurales tales como bifurcaciones y capas discontinuas. Los difractogramas de rayos X mostraron la reflexión (002) asociada con materiales grafíticos en $2\theta \sim 25^\circ$. Mediante la deconvolución de la señal (002) se determinaron las bandas “γ” y “π”, asociadas con material grafítico expandido y material grafítico ordenado. Para la muestra M3 se identificó una señal en $2\theta = 29^\circ$ la cual podría estar asociada con silicio proveniente de una posible contaminación con el tubo de cuarzo generada al

(AACVD, por sus siglas en inglés). Los resultados experimentales mostraron que las esponjas crecen en diferentes zonas del sistema AACVD, siendo estas dentro del horno, en la entrada y al final del condensador. Las micrografías de SEM mostraron que las esponjas están formadas por cúmulos de esferas de carbono con diámetros promedio de 34 - 42 μm. Las micrografías de TEM mostraron que las capas grafíticas de las esferas de carbono tienen defectos estructurales tales como bifurcaciones y capas discontinuas. Los difractogramas de rayos X mostraron la reflexión (002) asociada con materiales grafíticos en $2\theta \sim 25^\circ$. Mediante la deconvolución de la señal (002) se determinaron las bandas “γ” y “π”, asociadas con material grafítico expandido y material grafítico ordenado. Para la muestra M3 se identificó una señal en $2\theta = 29^\circ$ la cual podría estar asociada con silicio proveniente de una posible contaminación con el tubo de cuarzo generada al

momento de recolectar las esponjas, o con algún compuesto de azufre (S8). Los estudios de espectroscopía Raman, mostraron la presencia de las bandas D y G características de nanoestructuras de carbono, la deconvolución de las bandas D y G revelaron la presencia de la banda D₁ asociada con modos de vibración de enlaces sp² y sp³, y la banda D₂ asociada con modos de vibración de defectos locales de carbono amorfos sp². Las relaciones I_D/I_G indican que las esferas contienen distintos grados de grafitización. Mediante XPS se determinó que la superficie de las esferas está compuesta principalmente por carbono, oxígeno y azufre. Los espectros obtenidos mediante FTIR revelaron la presencia de grupos hidroxilo, carboxilo, ester y óxidos de azufre. Finalmente, se presenta un posible mecanismo de formación de las esferas y las esponjas de carbono.

2.2 Producción de esferas de carbono mediante el método de CVD

Las esferas de carbono (CS) son estructuras que han despertado el interés de los investigadores debido a que pueden ser empleadas en una gran variedad de aplicaciones, tales como en el desarrollo de baterías de ion-Li [1, 2], desarrollo de nanofluidos [3], conversión y almacenamiento de energía [4, 5], liberación de fármacos [6] y como catalizadores en diversas reacciones [7, 8]. Estas estructuras pueden ser fabricadas siguiendo distintas rutas similares a las empleadas para sintetizar nanotubos y fibras de carbono, estos métodos son: ablación laser [9,10], método hidrotermal [11], y el método de depósito químico de vapor (CVD) [12-14]. El método de CVD es el que destaca del resto debido a que es un método simple y económico, que permite el control de la uniformidad y los diámetros de las esferas, a través de la temperatura de síntesis, el tiempo, el flujo de gas de arrastre y los precursores, además, brinda la opción de utilizar o prescindir de un catalizador para la producción de las esferas. A continuación, se describe la importancia de cada una de las variables del sistema CVD en la producción de CS.

2.2.1 Influencia de los precursores

Las esferas pueden ser fabricadas mediante el uso de diversos precursores que contengan carbono en su composición. Jin y col. reportaron la síntesis de CS a través de la pirolisis de distintos precursores de carbono, tales como estireno, tolueno, benceno, hexano, ciclohexano y eteno en ausencia de un catalizador. Sus resultados muestran que el diámetro de las esferas puede ser controlado fácilmente mediante el tiempo de reacción, obteniendo esferas con diámetros de 50 nm a 1 μm [15]. Recientemente Patiño-Guillen y col. reportaron la síntesis de CS por medio de mezclas de etanol y tolueno empleando el método de CVD a presión atmosférica. Ellos demostraron que bajas concentraciones de etanol añadidas al tolueno pueden modificar la química superficial de estas estructuras [16]. Singhal y col. realizaron la síntesis de CS utilizando benceno, xileno y una combinación de xileno-ferroceno. Ellos demostraron que utilizar un precursor con una mayor cantidad de átomos de carbono (xileno>benceno, 8 vs 6 átomos de C) mejora la uniformidad y producción de las CS. Además, en su estudio demuestran que al utilizar un precursor como el ferroceno en combinación con el xileno provoca que se formen nanoestructuras con distintas morfologías, tales como los nanotubos de carbono en combinación con esferas. En la [Figura 2.1](#) se muestran las micrografías de TEM obtenidas por Singhal, en donde puede notarse que al utilizar únicamente precursores que contienen carbono se promueve la formación de esferas ([Figuras 2.1a-b](#)), mientras que cuando se agrega un precursor que contiene Fe en combinación con un precursor de C se promueve la formación de esferas y nanotubos de carbono (ver [Figura 2.1c](#)) [17].

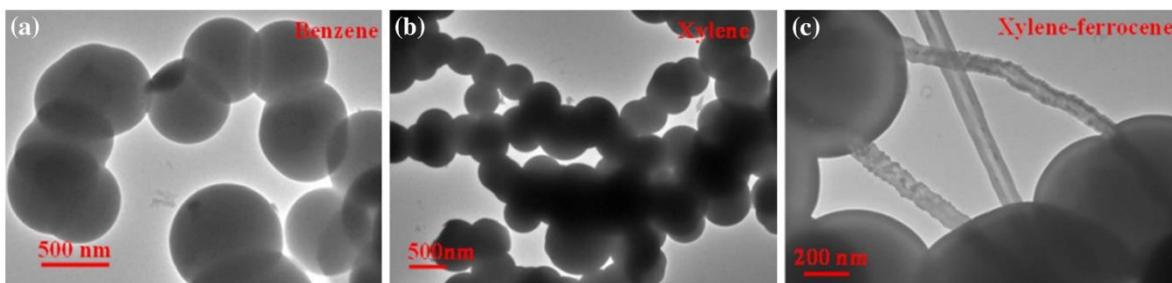


Figura 2.1 Micrografía de TEM de esferas sintetizadas por el método de AACVD utilizando diferentes precursores (a) benceno, (b) xileno, y (c) xileno-ferroceno. Se observa que la uniformidad y la morfología de las nanoestructuras cambian en función del precursor utilizado. Figura tomada de la referencia [17].

2.2.2 Influencia del tiempo y la temperatura de síntesis

El tiempo y la temperatura de síntesis juegan un papel de gran importancia en la morfología, la cristalinidad, el rendimiento y la producción de las CS. Se ha demostrado que al aumentar el tiempo y la temperatura de síntesis la cantidad de átomos de carbono liberados en el sistema AACVD es mayor, permitiendo producir CS a gran escala [17, 18]. Kukulka y col. demostraron que controlando el tiempo de síntesis es posible producir esferas huecas, sólidas y sólidas/huecas, en tiempos de 1, 4 y 2-3 horas, respectivamente. En la [Figura 2.2](#) se muestra un diagrama donde se ejemplifica el cambio en la morfología de las CS en función del tiempo [19].

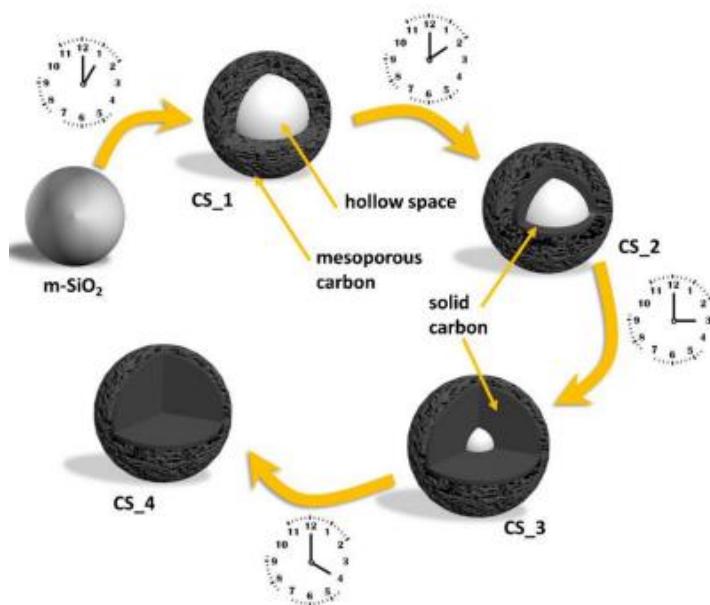


Figura 2.2 Representación esquemática del efecto del tiempo en la producción de esferas mediante el método AACVD. Se muestra que durante la primera hora las esferas son huecas, conforme pasa el tiempo (2-3 horas) el hueco va desapareciendo hasta volverse completamente sólidas (después de 4 horas). Figura tomada de la referencia [19].

Wang y Kang demostraron que es posible determinar la morfología de las nanoestructuras mediante el control de la temperatura. Ellos demostraron que mediante la descomposición térmica de CH₄ en presencia de un óxido metálico a temperaturas de 1100°C es posible producir esferas, mientras que a 950°C se obtienen CNTs [20]. Por otra parte, se han reportado una gran variedad de trabajos en donde muestran que es posible producir esferas por el método de AACVD en

intervalos de temperaturas de 600 hasta 1100 °C [18-27]. Es importante mencionar que la selección de la temperatura de síntesis está relacionada con la temperatura de descomposición de los precursores, ya que se busca que ambas temperaturas sean lo más cercanas posibles o que la temperatura de síntesis supere a la temperatura de descomposición con la finalidad de tener una mayor concentración de átomos de C para que se formen las CS. En la [Tabla 2.1](#) se muestran algunos de estos trabajos, en donde se comparan las temperaturas de síntesis y las temperaturas de descomposición de los precursores.

Precursor	Catalizador	Temperatura (°C)		Referencia
		Síntesis	Descomposición	
C ₆ H ₆ , C ₆ H ₇ N C ₆ H ₅ NO ₂	Ninguno	950	350, 190 y 450	[18]
C ₆ H ₆	Fe ₂ O ₃	1000	350	[21]
CH ₄	Fe-metálico	1100	600-800	[22]
C ₁₀ H ₁₆ O	C ₁₀ H ₁₀ Fe	1000	500	[23]
C ₇ H ₈	Ninguno	1100	920-1500	[24]
C ₂ H ₂	Co-Si-MAS	850	500-1000	[25]
C ₂ H ₂	Ninguno	950	500-1000	[26]
CH ₄	Ni/Al ₂ O ₃	600	600-800	[27]

Tabla 2.1 Comparativa de las temperaturas de síntesis y descomposición de los precursores utilizados para la síntesis de esferas de carbono.

2.2.3 Efecto del gas de arrastre

La selección del gas de arrastre puede ser un factor determinante para controlar la morfología, el nivel de grafitización e incluso la uniformidad de las esferas. Mutuma y col. demostraron que utilizar un gas como el H₂ puede provocar que las esferas tengan defectos de bordes mientras que el uso de gas Ar genera que las esferas tengan una superficie libre de defectos [28]. Panickar y col. estudiaron el efecto de la temperatura y el gas de arrastre utilizando H₂ y Ar. Sus resultados indican que la

concentración de los gases de arrastre durante la síntesis afecta fuertemente a la morfología de las esferas, obteniendo esferas lisas cuando se utiliza Ar y mostrando que el uso de H₂ contribuye a la uniformidad en el tamaño de las esferas [13]. Zhang y col. realizaron diversas síntesis variando la concentración de gas natural (utilizado como precursor) y H₂ (utilizado como gas de arrastre). Sus resultados demostraron que cuando no se utiliza H₂ no hay formación de esferas, más sin en cambio, cuando la relación de gas natural y H₂ es de 1:2 y 1:4, se producen esferas con diámetros uniformes, además de que se favorece la formación de cúmulos de esferas [29]. Otro trabajo en donde se demuestra la importancia del gas de arrastre fue presentado por Qian y col. en donde sintetizaron CS por el método de AACVD utilizando tolueno sin ningún tipo de catalizador y diferentes gases de arrastre (N₂, H₂ y Ar) a diferentes flujos (20 a 100 mL/min). Ellos encontraron que el tamaño y la morfología de las CS pueden ser controlados cambiando la composición y el flujo de gas de arrastre, sus resultados mostraron que cuando se utilizar Ar los diámetros de las CS varían entre 400 y 1000 nm, mientras que para N₂ los diámetros son de 100 a 500 nm y finalmente cuando se utiliza H₂ los diámetros se mantienen entre 200 y 400 nm. En la [Figura 2.3](#) se muestran las micrografías SEM en donde puede observarse que el gas de arrastre afecta a la uniformidad de las esferas, considerándose como regular, mala y buena cuando se utiliza Ar, N₂ y H₂, respectivamente [24].

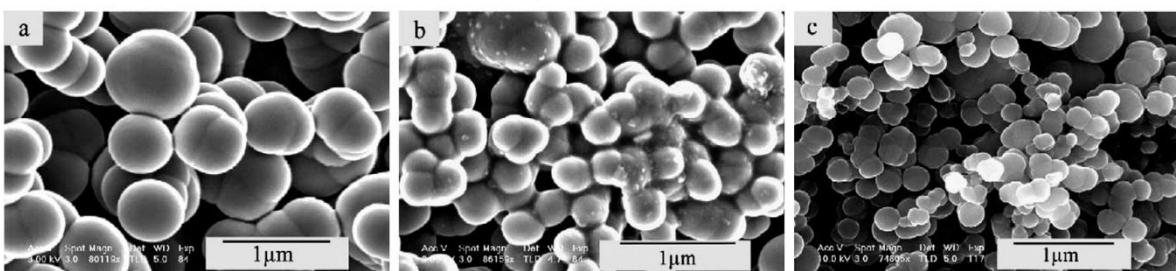


Figura 2.3 Micrografías SEM de esferas sintetizadas mediante el método de AACVD empleando flujos de arrastre de 80 mL/min. Se observa que la uniformidad de las esferas cambia de acuerdo con el tipo de gas utilizado. Imagen obtenida de la referencia [24].

Tal como se ha demostrado en la literatura, el sistema AACVD es un método versátil con el cual se pueden producir esferas de carbono con morfologías y tamaños

específicos mediante la optimización de los parámetros de síntesis. Es importante mencionar que la mayoría de estos trabajos únicamente se centran en estudiar la formación y las propiedades físicas de las esferas, además en ninguno se menciona el estado de las estructuras en la escala macro. En comparación con estos trabajos, en este capítulo de la tesis se realiza el estudio de las propiedades físicas y químicas y con base en los resultados se realiza una propuesta de un mecanismo de crecimiento de un material tridimensional. Finalmente, se demuestra que nuestro método de síntesis puede producir materiales tipo esponja formados por esferas, siendo este, el primer trabajo en donde se reporta que es posible producir este tipo de estructuras mediante el método de AACVD.

2.3 Síntesis de materiales de carbono tridimensionales de tipo esponja empleando tolueno, tiofeno y ferroceno

Las esponjas fueron sintetizadas mediante el sistema AACVD modificado mostrado en la [Figura 2.4a](#). La solución precursora se preparó utilizando tolueno, ferroceno y tiofeno en concentraciones de 97 %, 0.5 % y 2.5 % es peso, respectivamente. Los precursores nebulizados fueron transportados a través del tubo de cuarzo a un horno con temperatura de 1020 °C durante 30 minutos, en la [Figura 2.4b](#) se indica la temperatura de descomposición térmica de los precursores [\[30,31\]](#). Para el transporte de los precursores se utilizó gas Ar/H₂ con un flujo de 0.5 L/min. El crecimiento de las esponjas se produjo en tres zonas distintas tal como se muestra en la [Figura 2.4a](#). La primera zona fue dentro del horno, la segunda zona fue en la entrada del condensador, finalmente la tercera zona fue el tubo de cuarzo colocado entre el nebulizador y la trampa de acetona, las muestras colectadas en estas zonas fueron etiquetadas como M1, M2 y M3, respectivamente. Durante la síntesis se emplearon 30 mL de solución con los precursores y se produjo un total de 2.5 g de esponjas de carbono. Las esponjas fueron colectadas de las diferentes zonas raspando las paredes de los tubos de cuarzo empleando una varilla de acero.

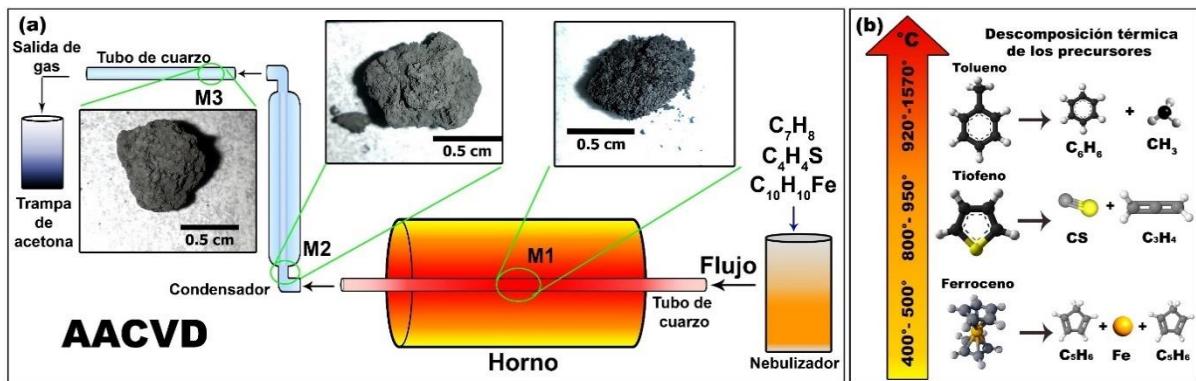


Figura 2.4 (a) Representación esquemática del sistema de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD, por sus siglas en inglés) utilizado para la síntesis de los materiales de tipo esponja. El esquema muestra los componentes principales del sistema AACVD. El material tipo esponja fue colectado de tres zonas distintas señaladas con círculos verdes: zona de alta temperatura (M1), entrada de condensador (M2) y fuera del condensador (M3). (b) Temperaturas de descomposición de los precursores y sus subproductos después de la descomposición. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

2.4 Caracterización de las propiedades físicas y químicas de las estructuras de tipo esponja formadas por esferas

La [Figura 2.5](#) muestra las micrografías SEM en donde se revela que la morfología interna de las esponjas de carbono son principalmente cúmulos formados por esferas de carbono, este resultado es muy interesante ya que se esperaba que las esponjas se formaran por nanotubos de carbono entrelazados, ya que esta morfología es la más común tras usar estos precursores en el sistema AACVD. Además, esta es la primera vez en que un material de carbono tipo esponja es formado únicamente por esferas de carbono. La [Figura 2.5a-c](#) corresponde a las esponjas formada por esferas de la zona M1, estas esferas presentan un diámetro promedio de 0.42 μm . La [Figura 2.5d-f](#) corresponde al material obtenido en la zona M2, en esta sección las esferas presentaron un diámetro promedio de 0.34 μm . Finalmente, las esferas obtenidas en la zona M3 son mostradas en la [Figura 2.5g-i](#), estas esferas presentan un diámetro de 0.34 μm . Las [Figuras 2.5b](#), [2.5e](#), y [2.5h](#) muestran que las esferas se encuentran fusionadas, lo que da lugar a la formación de las esponjas, la posible explicación del porque se forman las esferas, así como una propuesta al mecanismo de formación de las esponjas se mostrara más adelante. El diámetro de las esferas en las distintas zonas fue determinado mediante el software ImageJ, en donde se contaron 500 esferas en cada zona para

posteriormente realizar las estadísticas de los diámetros. En los histogramas mostrados en las [Figuras 2.5c, 2.5f y 2.5i](#) se puede observar que el diámetro disminuye para cada una de las zonas, siendo la zona M1 el lugar donde se obtuvieron las esferas de mayor tamaño, y la zona M3 la zona donde las esferas mostraron los menores diámetros. La reducción de tamaño puede ser provocada por el flujo de gas empleado para transportar los precursores ya que es posible que las esferas al ser más pequeñas tengan una menor densidad lo que puede provocar que sean arrastradas por el gas.

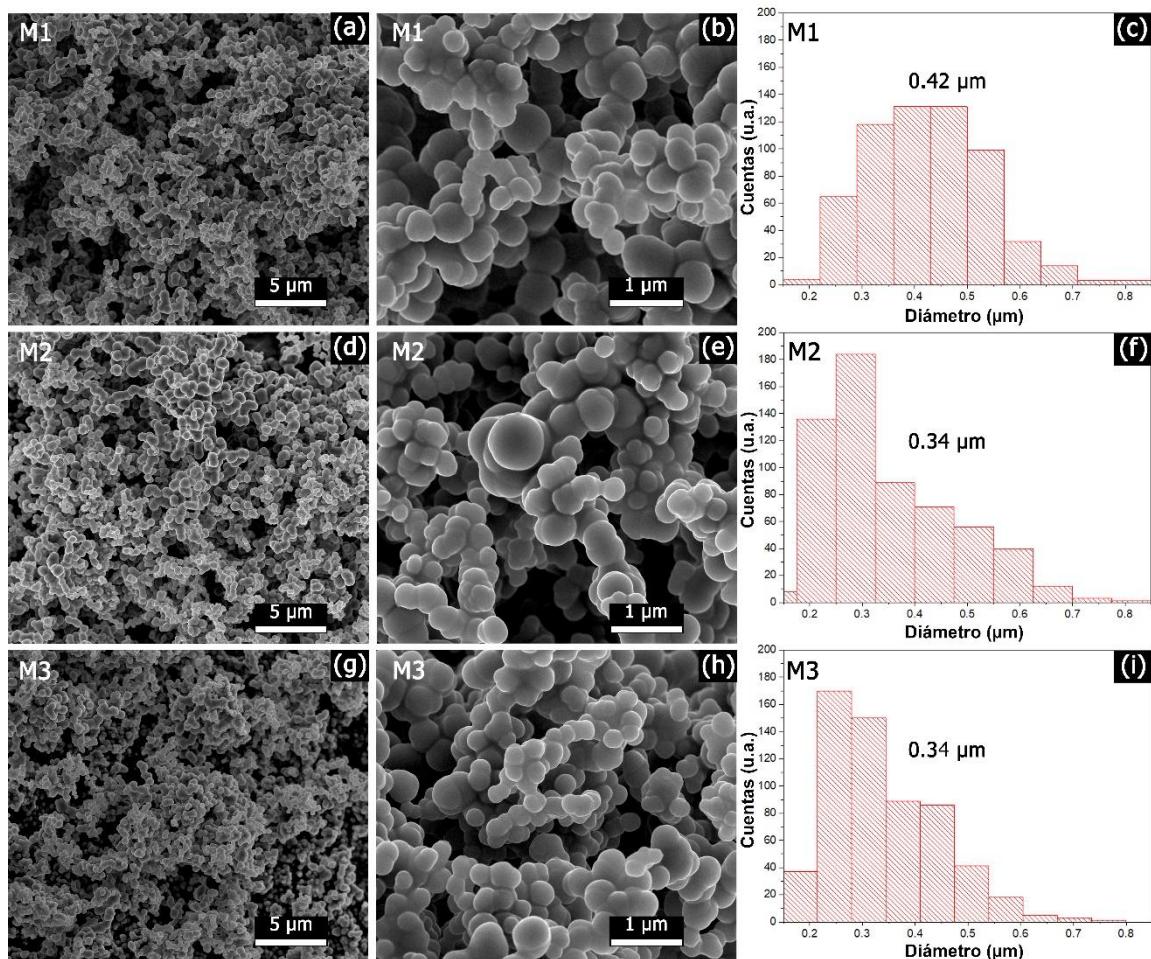


Figura 2.5 Imágenes de SEM mostrando la composición interna de la esponja con la distribución de diámetro en cada zona. (a-c) Muestra M1. (d-f) Muestra M2. (g-i) Muestra M3. Puede observarse que las estructuras de carbono colocadas fuera del horno (M2 y M3) exhiben un diámetro promedio menor que las esferas colectadas en la zona de alta temperatura (M1). Las esferas de carbono generan redes complejas dando forma al material tipo esponja. Figura tomada y modificada de la referencia [\[32\]](#).

La [Figura 2.6](#) corresponde a las micrografías SEM obtenidas mediante la técnica de electrones retrodispersados (SEM-BSE) y el análisis elemental (EDS) de las esferas colectadas en M1 ([Figura 2.6a-c](#)), M2 ([Figura 2.6d-f](#)), y M3 ([Figura 2.6g-i](#)). En esta Figura se puede observar que las esferas tienen una composición uniforme, formadas principalmente por C y O. Una observación interesante es que en la [Figura 2.6b](#) correspondiente a la muestra M1 se pueden apreciar una diferencia de contrastes entre las esferas y su centro, lo que indica que hay un material distinto al carbono dentro de las esferas. Este material podría ser nanopartículas de Fe o S, lo que nos da una idea de que las partículas sirven como catalizador para formar a las esferas. Es importante mencionar que el análisis EDS no detectó ninguna señal de Fe o S, una posible explicación de esto es que los análisis elementales se realizaron de forma general tomando un área relativamente grande (tomados de las [Figuras 2.6a, 2.6d y 2.6g](#)), por lo que la contribución del C al ser el elemento principal pudo haber opacado otras señales.

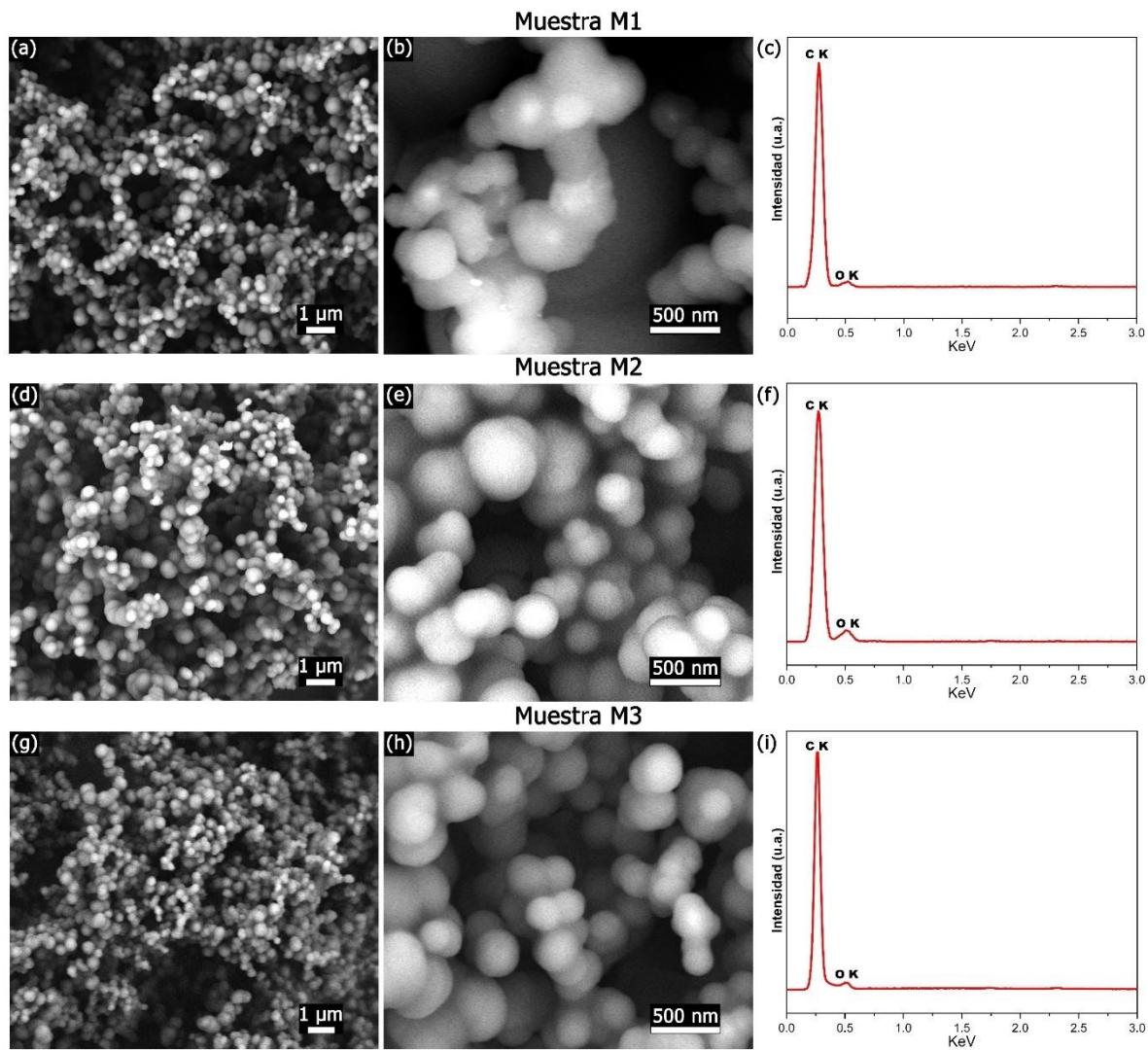


Figura 2.6 Imágenes de SEM-BSE y análisis elemental EDS mostrando que las esferas están compuestas principalmente por carbono y oxígeno. La diferencia de contrastes es debida a la diferencia de alturas entre los cúmulos de esferas. (a-c) Muestra M1. (d-f) Muestra M2. (g-i) Muestra M3. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

Las [Figuras 2.7a, 2.7b](#) y [2.7c](#) muestra algunas esferas partidas localizadas en las muestras M1, M2 y M3, respectivamente, en donde se observa que su interior se encuentra compuesto por varias capas de material grafítico señaladas con flechas rojas en las [Figuras 2.7a](#) y [2.7c](#). El círculo rojo de la [Figura 2.7a](#) señala una nanopartícula localizada en el interior de la esfera, el estudio de su composición elemental se muestra más adelante en la [Figura 2.8a](#).

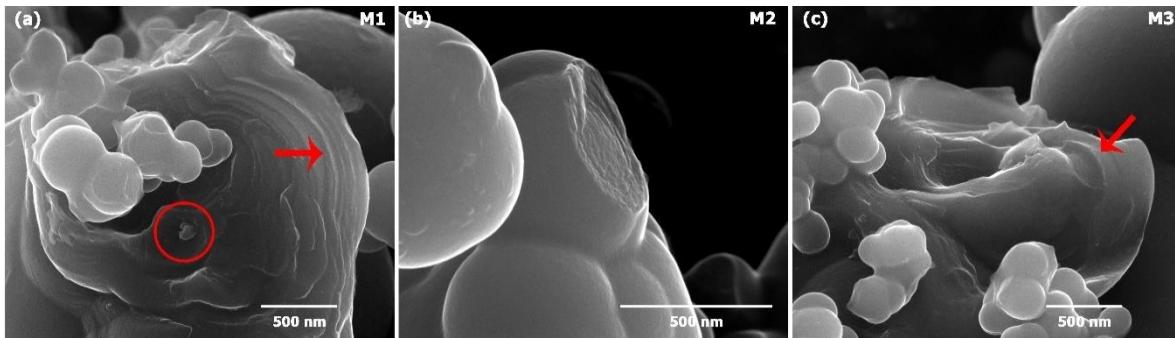


Figura 2.7 Micrografías de SEM de esferas abiertas localizadas en las muestras (a) M1, (b) M2 y (c) M3. Se observa que las esferas se encuentran formadas por varias capas grafíticas, señaladas con flechas rojas. El círculo rojo en (a) señala a una nanopartícula.

La [Figura 2.8a](#) muestra una micrografía de SEM-BSE de la esfera partida de la zona M1 mostrada previamente, en donde se aprecia que en el interior de la esfera se localiza una nanopartícula señalada con un círculo de color rojo, el EDS mostrado en la [Figura 2.8b](#) reveló que la nanopartícula tiene componentes de azufre. Este resultado es importante ya que el azufre podría ser el responsable de que las láminas de grafeno hayan tomado curvatura provocando la formación de las esferas de carbono.

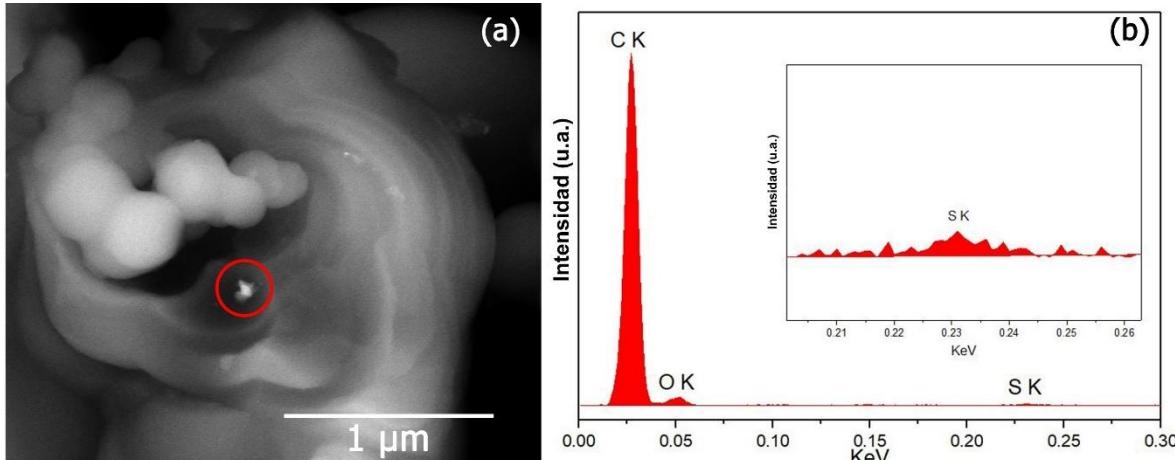


Figura 2.8 (a) Micrografía SEM-BSE mostrando una nanopartícula en el centro de una esfera (señalada con un círculo rojo), esta nanopartícula podría ser la partícula catalizadora que promueve la formación de las esferas de carbono. (b) Análisis elemental de la nanopartícula revelando que está compuesta principalmente por C, O y S. El recuadro corresponde a una ampliación de la región de 0.20 a 0.26 KeV donde se muestra con mayor claridad la contribución del S.

La [Figura 2.9](#) corresponde a una micrografía de SEM-BSE de las esferas de la muestra M3 en donde puede apreciarse que estas contienen nanopartículas en su interior. Las partículas al encontrarse en el interior de las esferas impiden que puedan ser analizadas por el detecto de EDS, por lo que su composición elemental no pudo llevarse a cabo, sin embargo, la diferencia de contrastes indica que contienen algún compuesto metálico el cual podría corresponder a Fe o un compuesto de Fe-S. Este puede ser otro indicio de que las nanopartículas metálicas son las responsables de la formación de las esferas, al ser utilizadas como punto de nucleación, permitiendo que se dé un mecanismo de crecimiento similar al reportado por Levesque, Qiu y Pol [\[33-36\]](#), en donde una nanopartícula es cubierta por la continua acumulación de material grafítico que se reordena hasta formar esferas.

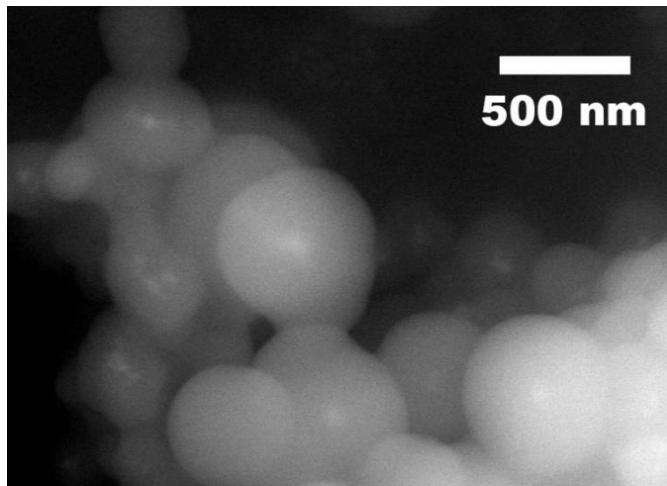


Figura 2.9 Micrografía SEM-BSE de la muestra M3. Se observan una diferencia de contrastes entre las esferas y lo que podrían ser partículas metálicas compuestas de Fe y/o Fe-S, ubicadas en el interior de las esferas.

En la [Figura 2.10](#) se muestran las micrografías obtenidas mediante TEM. Se puede observar que en la muestra M1 ([Figura 2.10a](#)) se presentan capas de grafeno alrededor de la esfera. Las muestras M2 y M3 ([Figuras 2.10d y 2.10g](#)) muestran que las esferas se encuentran unidas a tal grado que dan la impresión de que están fusionadas. Mediante microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) mostradas en las [Figuras 2.10c, 2.10f, y 2.10i](#) fue posible observar las capas

grafíticas, encontrando un desorden provocado por bifurcaciones y capas discontinuas. Las micrografías HR-TEM fueron tomadas de las regiones señaladas con los recuadros verdes. Las distancias interplanares se determinaron en intervalos de 3.44 a 5.46 Å.

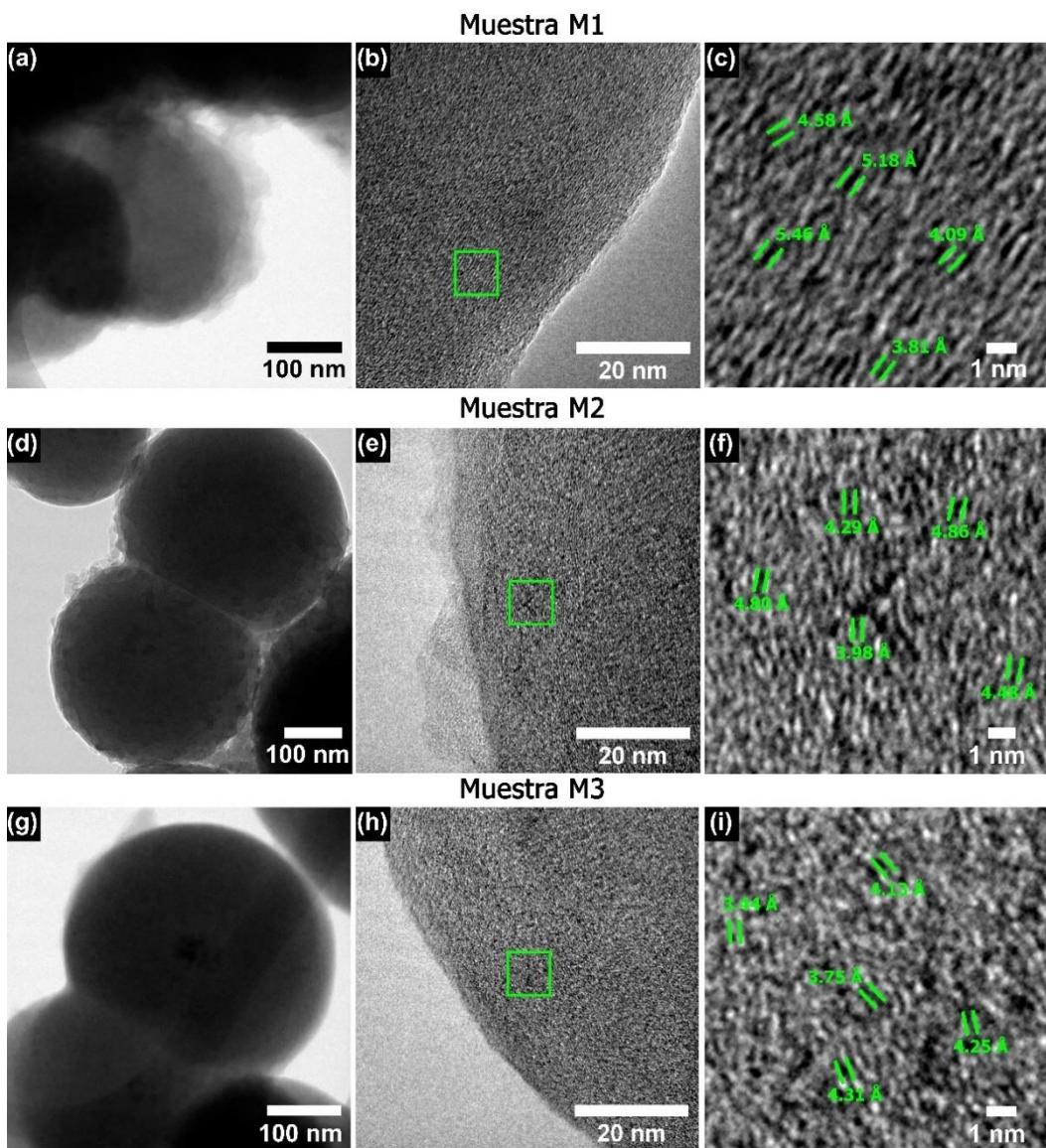


Figura 2.10 Micrografía de TEM y HR-TEM mostrando las capas grafíticas de las esferas. (a-c) Muestra M1. (d-f) Muestra M2. (g-i) Muestra M3. Los círculos verdes indican la zona en donde fueron tomadas las micrografías de HR-TEM. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

Mediante difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) se obtuvieron los patrones de difracción mostrados en la [Figura 2.11](#). Las tres muestras revelaron un pico ancho e intenso en $2\theta = 25.21^\circ$, 24.56° , y 24.48° , para M1, M2, y M3,

respectivamente. Este pico corresponde al plano cristalino (002) propio de los materiales grafíticos. El ancho de la señal (002) del grafito sugiere un bajo nivel de grafitización [15]. La asimetría de este pico sugiere la presencia de material grafítico expandido (EGM) [37] y material grafítico ordenado. Mediante un proceso de deconvolución mostrado en las [Figuras 2.11b, 2.11d y 2.11f](#) se confirma la presencia de EGM y material grafítico ordenado, etiquetados como γ y π , respectivamente. La distancia interplanar de estos materiales se calculó mediante la ley de Bragg, dando como resultados distancias de $d_{\gamma} = 4.0 - 4.52 \text{ \AA}$ y $d_{\pi} = 3.51 - 3.64 \text{ \AA}$. Los resultados de la deconvolución de la señal (002) de las muestras M1, M2 y M3 se muestran en la [Tabla 2.2](#), se indica la distancia interplanar, el centro y el área de las señales γ y π , la anchura a media altura (FWHM) y el perfil del pico utilizado para la deconvolución. Un resultado muy interesante se obtuvo para el material correspondiente a la zona M3, ya que se muestra un pico muy delgado e intenso alrededor de $2\theta = 29^\circ$, en un primer análisis se consideró que este pico podría ser debido a un fallo en el equipo de difracción o una contaminación en la muestra, sin embargo, tras dos repeticiones más, se determinó que esta señal corresponde a algún compuesto en el material. Esta señal hasta el momento de la escritura de este capítulo continua sin ser definido, se tiene la hipótesis de que podría corresponder a un compuesto de óxido de silicio o azufre. En la [Figura 2.12a](#) se muestran los patrones de difracción del cuarzo (dióxido de silicio) [38] y del azufre (S_8) [39] puede observarse que la señal principal puede coincidir con la señal localizada en la zona M3, sin embargo, la localización y la intensidad de estas señales no coinciden en su totalidad con estos materiales.

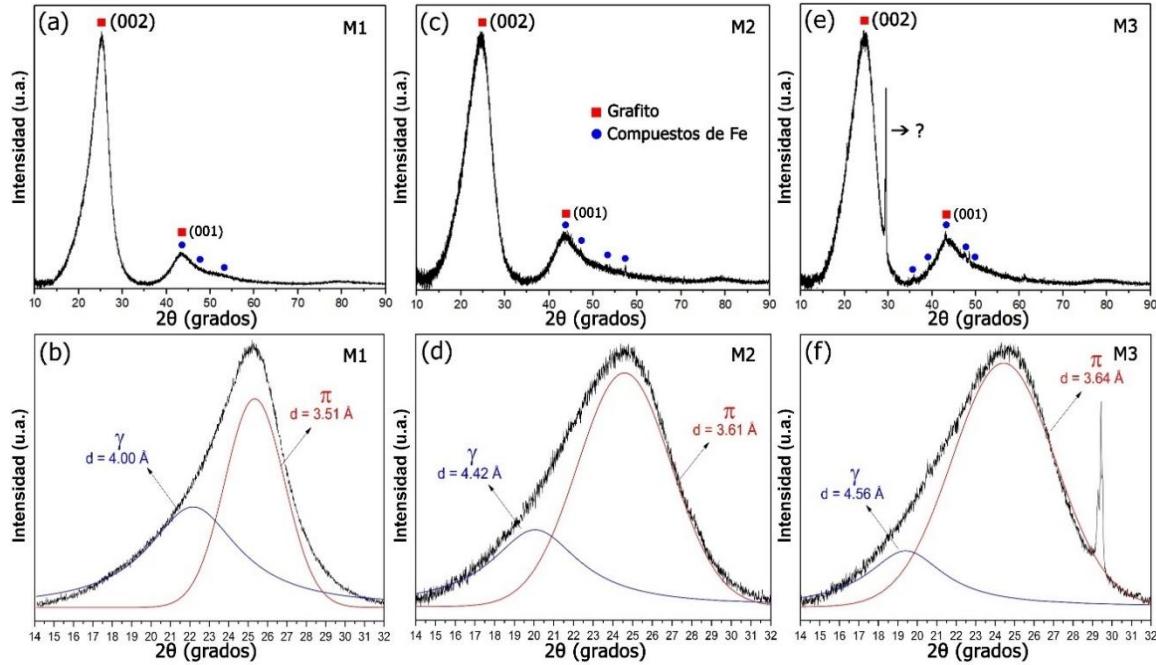


Figura 2.11 Patrones de difracción obtenidos mediante XRD y deconvolución del pico (002) del grafito para: (a-b) Muestra M1. (c-d) Muestra M2. (e-f) Muestra M3. La deconvolución fue realizada mediante curvas de Lorentz (π) y gaussianas (γ). El material grafitico expandido se indica con las curvas γ , mientras que las curvas π representan la contribución de material grafitico ordenado. La región de $2\theta = 35-60^\circ$ indica la presencia de las nanopartículas de Fe. La muestra M3 presenta un pico bien definido en la región de $2\theta = 29-40^\circ$, este puede estar asociado a óxido de silicio proveniente del tubo de cuarzo, sin embargo, su indexación aun no es clara. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

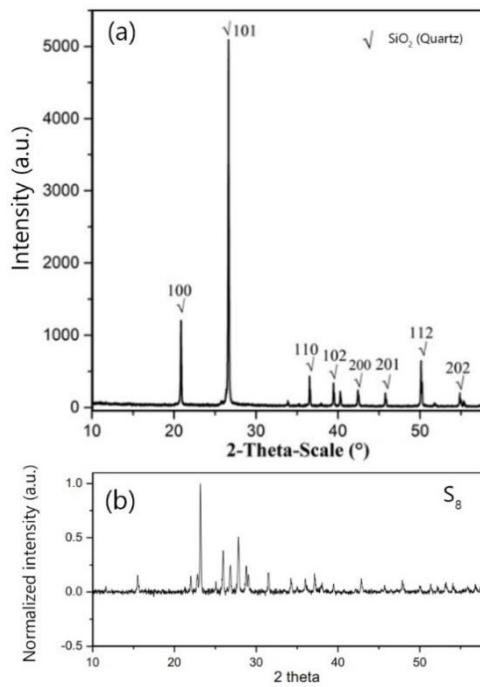


Figura 2.12 Patrones de difracción de (a) dióxido de silicio [38] y (b) S_8 [39]. Las señales principales de cada compuesto se encuentran cerca de la posición de la señal localizada en M3, por lo que es posible que uno de estos compuestos pueda relacionarse con esa señal.

Muestra	Señal	Distancia interplanar (Å)	Centro (cm ⁻¹)	FWHM	Área (%)	Perfil de la señal
M1	γ	4.00	22.16	5.69	47.59	Lorentz
	π	3.51	25.34	3.62	52.41	Gaussian
M2	γ	4.42	20.06	5.44	27.72	Lorentz
	π	3.61	24.59	5.60	72.28	Gaussian
M3	γ	4.56	19.41	4.78	17.71	Lorentz
	π	3.64	24.43	6.22	82.29	Gaussian

Tabla 2.2 Resultados de la deconvolución de la señal correspondiente al plano cristalino (002) del grafito. Tabla tomada y modificada de la referencia [32].

La [Figura 2.13](#) muestra los espectros Raman revelando las bandas D y G típicas de los materiales grafiticos, asociadas con defectos y el grado de grafitización de los materiales de carbono. Dada la simetría de estas bandas, se realizó un proceso de deconvolución, cuyos resultados se muestran en la [Tabla 2.3](#), se indica el nombre, el centro, la FWHM, y el área de cada banda, así como el perfil de la banda utilizada la deconvolución. Por medio de este proceso se identificaron las bandas D₁ atribuidas al estiramiento de enlaces sp² y sp³ y defectos de bordes, así como la banda D₂ relacionada con la formación de anillos pentagonales y vibraciones sp² asociadas con defectos locales [40-42]. La relación I_D/I_G para M1 y M2 son similares siendo de 0.83, mientras que para M3 se presenta una disminución quedando en 0.75. Este comportamiento indica un incremento en el grado de grafitización de las esferas de carbono. El tamaño de cristal de las esferas se calculó mediante la ecuación de Tuinstra y Koenig $\left(\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_\lambda}{L_a}\right)$ en donde $C_\lambda = -126 \text{ \AA} + \lambda_1 * 0.03$ y donde λ_1 es la longitud de onda del láser [43]. Los resultados de esta ecuación mostraron que el tamaño de cristal para M1 y M2 es de 5.97 nm, mientras que para M3 es de 6.608 nm.

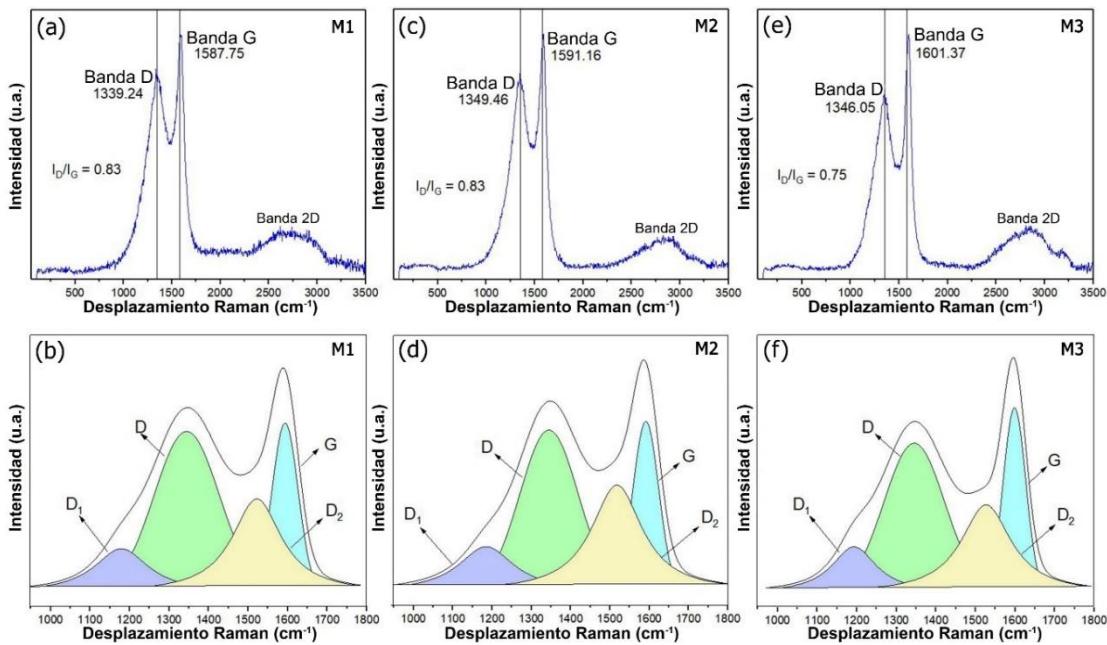


Figura 2.13 Espectros Raman de las esferas grafíticas y deconvolución de las bandas D y G para: (a, b) Muestra M1. (c, d) Muestra M2. (e, f) Muestra M3. La deconvolución se realizó empleando curvas gaussianas y de Lorentz mostrando la presencia de las bandas D₁, D, D₂ y G. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

Banda	Centro (cm ⁻¹)	FWHM	Área (%)	Perfil de la banda
Muestra M1				
$I_D/I_G = 0.83$				
D1	1179.05	168.97	13.01	Lorentz
D	1344.60	194.48	43.36	Gaussian
D2	1522.05	152.11	25.36	Lorentz
G	1593.61	77.95	18.27	Gaussian
Muestra M2				
$I_D/I_G = 0.83$				
D1	1184.93	174.86	13.92	Lorentz
D	1344.96	174.84	38.48	Gaussian
D2	1517.75	157.64	29.70	Lorentz
G	1591.51	77.25	17.90	Gaussian
Muestra M3				
$I_D/I_G = 0.75$				
D1	1193.22	139.30	12.71	Lorentz
D	1345.24	181.54	41.58	Gaussian
D2	1526.80	154.27	26.67	Lorentz
G	1598.48	67.30	19.04	Gaussian

Tabla 2.3 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las muestras M1, M2 y M3. Tabla tomada y modificada de la referencia [32].

La Figura 2.14 muestra el análisis mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Se observa que las esferas están compuestas principalmente por carbono (89.5 - 95.6%), seguido de oxígeno (3.8 - 9.6%) y azufre (0.4 - 0.98%). Puede apreciarse que la concentración de azufre depende fuertemente de la zona en donde es colectado. Es importante mencionar que a pesar de que en los precursores no hay compuestos que contengan silicio en los espectros XPS se muestran dos señales de este elemento, esto puede atribuirse a una contaminación generada en el proceso de recolección de las esponjas, ya que, en este proceso es necesario raspar el tubo de cuarzo para poder recolectar las esponjas, lo que podría provocar que pequeñas cantidades del tubo se adhieran a las esponjas.

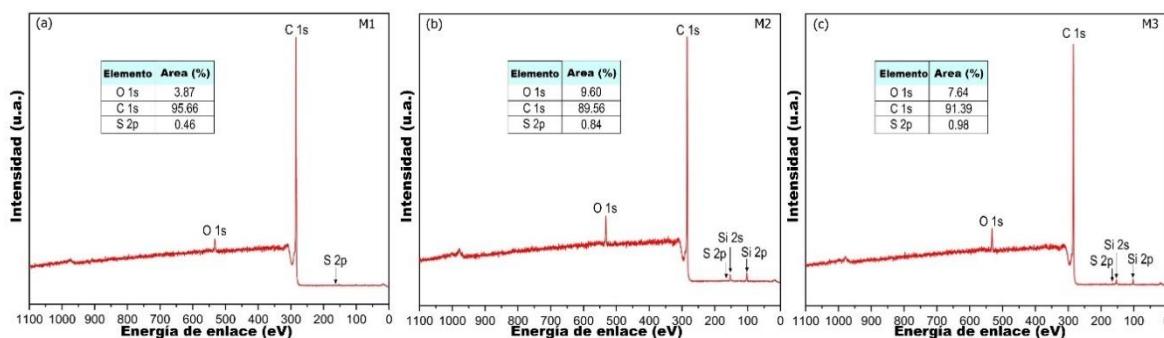


Figura 2.14 Espectros XPS de las esferas de carbono. (a) Muestra M1. (b) Muestra M2. (c) Muestra M3. Se indica la presencia de C, O, S y Si. Los recuadros indican la concentración atómica de las diferentes especies químicas. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

Por medio de la deconvolución de los espectros C1s, O 1s y Sp2 obtenidas mediante XPS de alta resolución, fue posible la identificación de las especies químicas localizadas en la superficie de las esferas. Las Figuras 2.15a, 2.15d y 2.15g, muestran fuertes señales de la hibridación de carbono sp^2 atribuido a enlaces C=C, mientras que las bandas de menor intensidad pueden ser atribuidas a especies C-O, C=O y O-C=O [43]. Las Figuras 2.15b, 2.15e, y 2.15h muestran grupos carboxilos C-O-C, C-O y C=O, además de las bandas relacionadas con S-O [45, 46]. Las especies químicas que contienen azufre derivadas de la deconvolución del espectro S2p son mostrados en las Figuras 2.15c, 2.15f y 2.15i, donde se observa que el pico de mayor señal ubicado aproximadamente en 168 eV y el pico ubicado en 165 eV

corresponden con $S2p_{3/2}$ y $S2p_{1/2}$, respectivamente. Estos picos son asociados con enlaces S-S y C-S atribuidos con átomos de azufre ligados a estructuras de carbono cíclicas [45] tales como estructuras tipo tiofeno [47]. Finalmente, fueron identificadas especies de óxidos de azufre (SO_x) alrededor de 166.6 eV y 169 eV atribuidas a enlaces S=O. Los resultados de la deconvolución de cada elemento se muestran en las [Tablas 2.4-2.6](#), se indica la especie química, el centro, la FWHM, y el área de cada pico, así como el perfil utilizado en la deconvolución.

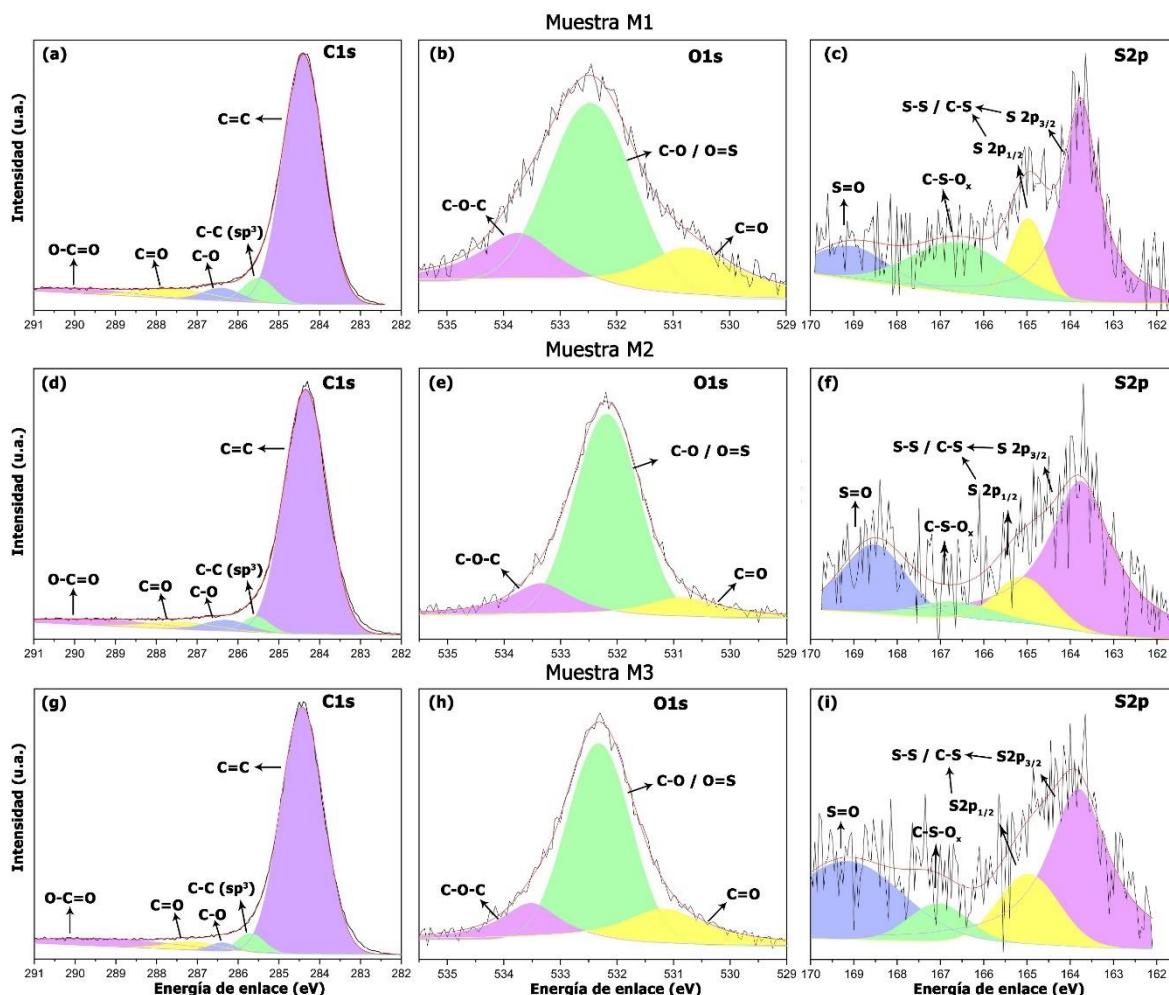


Figura 2.15 Espectros XPS de alta resolución de las esferas de carbono. (a-c) Muestra M1. (d-f) Muestra M2. (c-i) Muestra M3. Se indican las especies químicas formadas por los elementos de C, O y S. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

C1s				
Señal identificada	Centro (cm ⁻¹)	FWHM	Área (%)	Perfil del pico
Muestra M1				
O-C=O	289.73	2.57	3.40	Gaussian
C=O	287.50	2.10	5.20	Gaussian
C-O	286.39	1.08	3.83	Gaussian
C-C (sp ³)	285.48	0.87	5.95	Gaussian
C=C	284.40	1.17	81.62	Gaussian
Muestra M2				
O-C=O	289.35	3.36	5.39	Gaussian
C=O	287.34	1.97	3.74	Gaussian
C-O	286.27	1.28	3.91	Gaussian
C-C (sp ³)	285.55	0.77	3.39	Gaussian
C=C	284.34	1.23	83.57	Gaussian
Muestra M3				
O-C=O	289.10	4.08	7.84	Gaussian
C=O	287.11	1.52	3.28	Gaussian
C-O	286.38	0.72	1.65	Gaussian
C-C (sp ³)	285.68	0.78	3.98	Gaussian
C=C	284.43	1.24	83.25	Gaussian

Tabla 2.4 Resultados de la deconvolución de la señal C1s obtenida mediante XPS de alta resolución Tabla tomada y modificada de la referencia [32].

O1s				
Señal identificada	Centro (cm ⁻¹)	FWHM	Área (%)	Perfil del pico
Muestra M1				
C-O-C	533.73	1.67	18.69	Lorentz
C-O / O=S	532.45	1.75	59.34	Gaussian
C=O	530.72	2.11	21.97	Lorentz
Muestra M2				
C-O-C	533.34	1.31	14.73	Lorentz
C-O / O=S	532.18	1.33	73.99	Gaussian
C=O	530.88	1.62	11.28	Lorentz
Muestra M3				
C-O-C	533.51	1.26	14.73	Lorentz
C-O / O=S	532.32	1.33	64.98	Gaussian
C=O	531.18	1.82	20.29	Lorentz

Tabla 2.5 Resultados de la deconvolución de la señal O1s obtenida mediante XPS de alta resolución Tabla tomada y modificada de la referencia [32].

S2p				
Señal identificada	Centro (cm ⁻¹)	FWHM	Área (%)	Perfil del pico
Muestra M1				
S=O	169.06	1.97	10.38	Gaussian
C-S-Ox	166.56	2.65	24.86	Gaussian
S 2p1/2	164.96	0.92	13.99	Gaussian
S 2p3/2	163.76	0.99	50.77	Lorentz
Muestra M2				
S=O	168.52	1.71	20.73	Gaussian
C-S-Ox	166.69	2.06	6.20	Gaussian
S 2p1/2	165.07	1.51	12.68	Gaussian
S 2p3/2	163.75	1.78	60.39	Lorentz
Muestra M3				
S=O	169.16	3.01	29.97	Gaussian
C-S-Ox	167.05	1.60	8.65	Gaussian
S 2p1/2	164.96	1.65	16.31	Gaussian
S 2p3/2	163.81	1.68	45.07	Lorentz

Tabla 2.6 Resultados de la deconvolución de la señal S2p obtenida mediante XPS de alta resolución Tabla tomada y modificada de la referencia [32].

En la [Figura 2.16](#) se muestra un gráfico con las concentraciones de los compuestos que contienen oxígeno derivadas de los espectros de XPS de alta resolución de O1s, en donde se puede apreciar que la muestra M2 es la que contiene una mayor concentración (~2 veces mayor) de especies de O=S, seguido de la muestra M3 (~3 veces mayor), indicando que estas esponjas tienen una mayor cantidad de grupos funcionales de O y S, los cuales podrían estar anclados en la superficie de las esferas formando curvaturas gaussianas positivas. En la [Figura 2.16b](#) se muestra un modelo de los posibles grupos funcionales de oxígeno que pueden estar anclados en la superficie de las esferas.

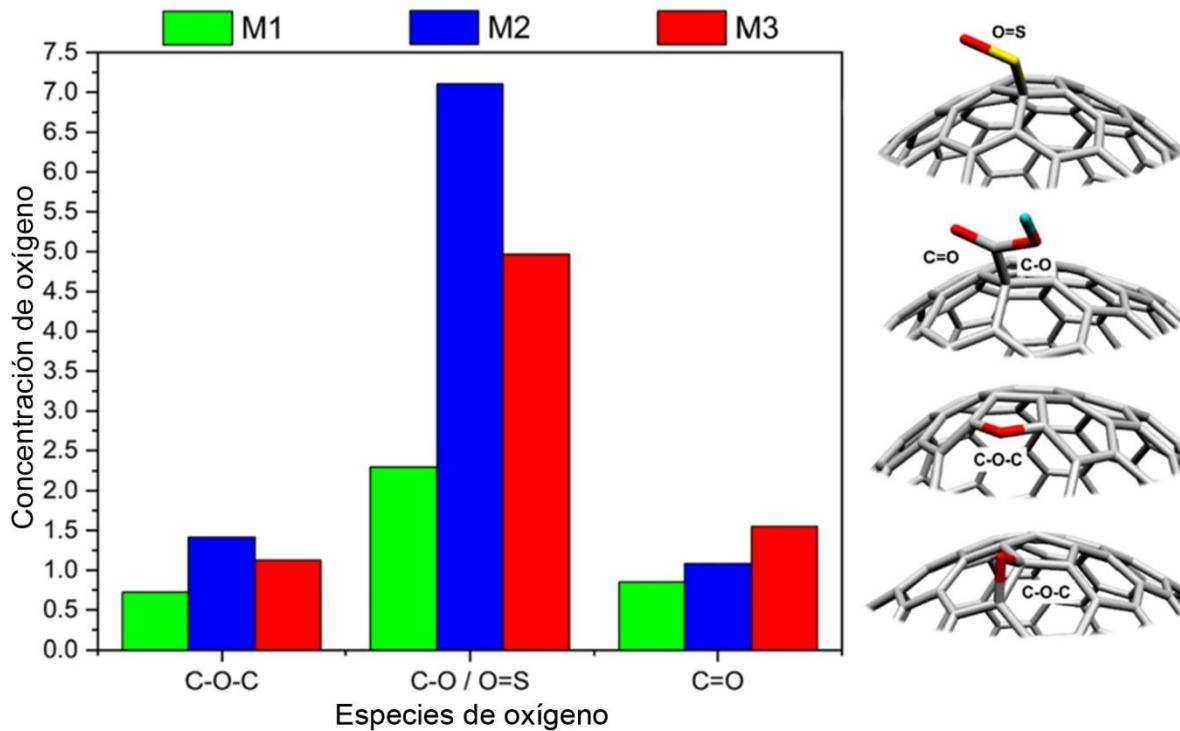


Figura 2.16 (a) Concentración de las especies químicas determinadas mediante los espectros XPS de alta resolución de O 1s. Puede notarse que la muestra M2 es la que presenta la mayor concentración de estas especies. (b) Representación esquemática de los posibles grupos funcionales de oxígeno anclados en la superficie de las esferas. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

La [Figura 2.17](#) muestra los análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) revelando las posibles especies químicas que forman a las esferas de carbono. En este análisis se revela que las especies químicas son similares en cada una de las muestras, puede notarse que la intensidad de las señales es diferente en cada espectro, esto podría ser un indicativo de que la composición de las esferas se ve afectada por la zona del sistema AACVD en donde crecieron. El pequeño valle ubicado en aproximadamente 3000 cm^{-1} está relacionado con anillos aromáticos de los enlaces C-H. La señal en 1530 cm^{-1} fue identificada como enlaces C=C sp² correspondientes a materiales grafíticos, mientras que las señales localizadas en 2090 cm^{-1} fueron atribuidas a vibraciones de enlaces C=C. Los grupos funcionales que contienen azufre fueron localizados en 1090 cm^{-1} y se relacionan con enlaces S=O y vibraciones C-S [\[48\]](#) mientras que en $900\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ se localizaron los grupos S-H. Los modos de vibración de C=O y C-O fueron localizados en 1740 cm^{-1} y 1217 cm^{-1} , respectivamente; estos modos

vibracionales pueden ser atribuidos con la formación de grupos ester y carboxilo. Se observa que en todas las muestras fue detectada la presencia de CO_2 atmosférico localizado en 2320 cm^{-1} . Finalmente, la banda localizada en 3600 cm^{-1} corresponde con estiramientos de grupos O-H relacionado con grupos hidroxilos.

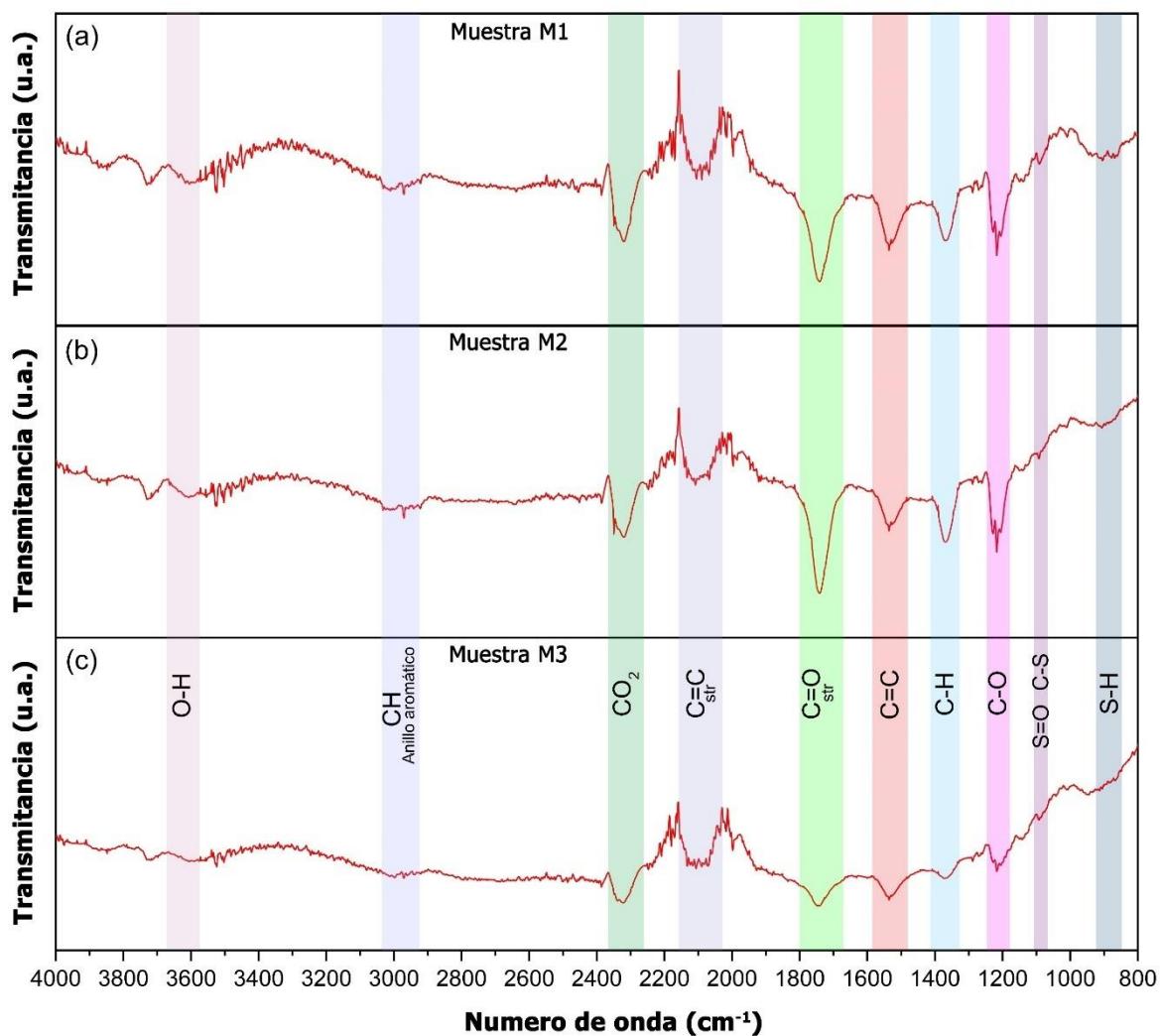


Figura 2.17 Espectros de FTIR de las esferas de carbono. (a-c) Muestra M1. (d-f) Muestra M2. (c-i) Muestra M3. Se indican los diferentes grupos funcionales formados por el C, O y S. Figura tomada y modificada de la referencia [32].

Tomando como base las caracterizaciones previamente mostradas, se plantea un mecanismo de crecimiento de las esponjas formadas por redes complejas de esferas de carbono, este se muestra en la [Figura 2.18](#). El primer paso consiste en la formación de las partículas catalizadoras, el ferroceno al ser el primer compuesto

en descomponerse libera el átomo de hierro de su molécula, el cual comienza a generar aglomerados que dan lugar a la formación de nanopartículas metálicas. El azufre después de desprenderse de la molécula de tiofeno interacciona con las nanopartículas de Fe, generando partículas o compuestos de Fe-S, tal como se observa en el análisis EDS de la [Figura 2.18a](#). Finalmente, el carbono liberado por el tolueno y los otros precursores interacciona con la partícula comenzando a rodearla generando curvaturas influenciadas por la presencia del azufre, el análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo amarillo en la [Figura 2.18b](#) muestra la presencia de este elemento. Las capas grafíticas continúan creciendo hasta generar una esfera con núcleo metálico rodeado de varias capas de grafito tal como se muestra en la [Figura 2.18b](#). Durante la formación de estas esferas de carbono, es posible que algunas nanopartículas metálicas se adhieran a su superficie tal como se puede apreciar en la [Figura 2.18c](#) sirviendo como nuevos puntos de nucleación para el crecimiento de nuevas esferas, generando la formación de redes complejas formadas únicamente por esferas de carbono dando así la formación de las estructuras 3D de tipo esponja mostradas en la [Figura 2.18d](#).

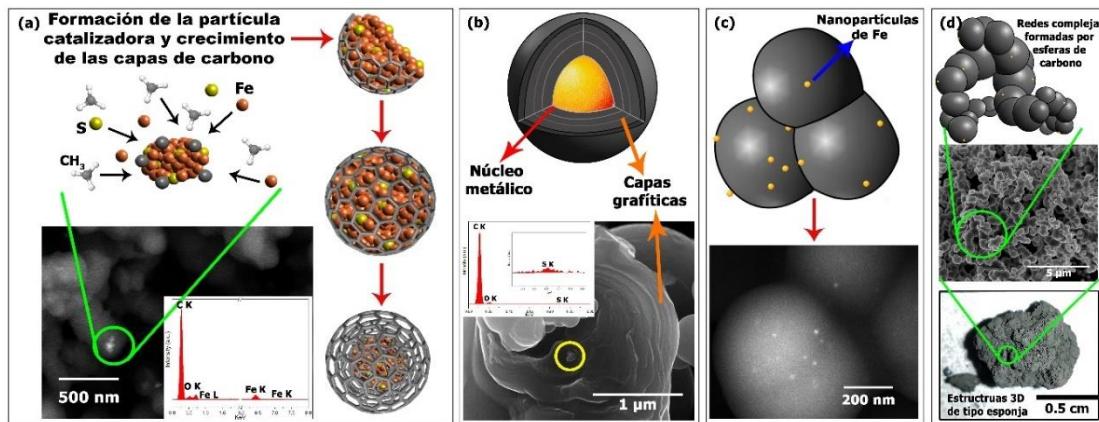


Figura 2.18 Posible mecanismo de crecimiento de las estructuras 3D de tipo esponja formadas por redes complejas de esferas de carbono. (a) Formación de las partículas catalizadoras de Fe-S y comienzo de la formación de capas de grafíticas que cubren y envuelven a las partículas. (b) Esfera de carbono formada por un núcleo metálico y recubierta de varias capas de grafito, el análisis EDS revela que la partícula señalada con un círculo amarillo está compuesta por S, se cree que este elemento es el responsable de la formación de las esferas al promover curvaturas gaussianas positivas debido a la formación de anillos pentagonales en los materiales grafíticos. (c) Esquematización y micrografía SEM-BSE que muestra nanopartículas de Fe-S adheridas a la superficie de las esferas de carbono, estas partículas podrían actuar como nuevos puntos de nucleación para formar nuevas esferas, dando lugar a la formación de redes complejas formadas únicamente por esferas. (d) Esquematización de las redes complejas formadas por esferas de carbono (superior), micrografía SEM mostrando un amplio panorama en donde se observan las redes complejas formadas por esferas de carbono (en medio) y fotografía digital de las estructuras 3D de tipo esponja (inferior).

2.5 Conclusión.

En este capítulo se muestra la producción de materiales de tipo esponja mediante el sistema AACVD a altas temperaturas, empleando tolueno, ferroceno y tiofeno. Uno de los resultados más importantes en este capítulo, fue la síntesis de un material tipo esponja formado por redes complejas de esferas de carbono con diámetros entre 0.1 y 0.8 μm , este resultado es muy importante ya que abre el panorama de producción de esponjas de carbono empleando diversas nanoestructuras que van más allá de los nanotubos o las fibras de carbono. Las caracterizaciones mediante XRD mostraron que las esferas están compuestas por material grafítico expandido, posiblemente influenciado por el azufre. Los estudios mediante espectroscopia Raman mostraron la presencia de la banda D_2 la cual se asocia con la curvatura positiva producida por anillos de carbono pentagonales, mostrando nuevamente que la formación de las esferas puede atribuirse a la formación de pentágonos en las láminas de grafeno. Los estudios de la química superficial mediante XPS mostraron que las esferas se componen principalmente por carbono, oxígeno y azufre. Mediante FTIR se identificaron los grupos funcionales presentes en las esponjas mostrando grupos hidroxilo, carboxilo, éster y óxidos de azufre. Finalmente, la propuesta del mecanismo de crecimiento pretende explicar cómo es que el material tridimensional de tipo esponja se construye comenzando en la formación de las partículas catalizadoras hasta la formación de las redes complejas formadas por las esferas de carbono.

2.6 Referencias

- [1] R. D. Cakan, M.-M. Titirici, M. Antonietti, G. Cui, J. Maier, Y.-S. Hu. **Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: synthesis and lithium storage performance.** *Chem. Commun.*, 32, 3759–3761, 2008.
- [2] G. Zheng, S. W. Lee, Z. Liang, H.-W. Lee, K. Yan, H. Yao, H. Wang, W. Li, S. Chu, Y. Cui. **Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes.** *Nat. Nanotechnol.*, 618–623, 2014.
- [3] G. E. J. Poinern, S. Brundavanam, M. Shah, I. Laava, D. Fawcett. **Photothermal response of AACVD synthesized carbon (nano)spheres/aqueous nanofluids for potential application in direct solar absorption collectors: a preliminary investigation.** *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 49-59, 2012.
- [4] X. Huang, S. Kim, M. S. Heo, J. E. Kim, H. Suh, I. Kim. **Easy Synthesis of Hierarchical Carbon Spheres with Superior Capacitive Performance in Supercapacitors.** *Langmuir*, 12266-12274, 2013.
- [5] H.-J. Liu, W.-J. Cui, L.-H. Jin, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia. **Preparation of three-dimensional ordered mesoporous carbon sphere arrays by a two-step templating route and their application for supercapacitors.** *J. Mater. Chem.*, 19, 3661-3667, 2009.
- [6] Y. Fang, G. Zheng, J. Yang, H. Tang, Y. Zhang, B. Kong, Y. Lv, C. Xu, A. M. Asiri, J. Zi, F. Zhang, D. Zhao. **Dual-Pore Mesoporous Carbon@Silica Composite Core–Shell Nanospheres for Multidrug Delivery.** *Angew. Chem. Int.*, 53, 5366-5370, 2014.
- [7] L. Wang, J. Zhang, S. Yang, Q. Sun, L. Zhu, Q. Wu, H. Zhang, X. Meng, F.-S. Xiao. **Sulfonated hollow sphere carbon as an efficient catalyst for acetalisation of glycerol.** *J. Mater. Chem. A*, 1, 9422-9426, 2013.
- [8] X. Bian, J. Zhu, L. Liao, M. D. Scanlon, P. Ge, C. Ji, H. H. Girault, B. Liu. **Nanocomposite of MoS₂ on ordered mesoporous carbon nanospheres: A highly active catalyst for electrochemical hydrogen evolution.** *Electrochem. Commun.*, 22, 128-132, 2012.

- [9] S. Yang, H. Zeng, H. Zhao, H. Zhang, W. Cai. **Luminescent hollow carbon shells and fullerene-like carbon spheres produced by laser ablation with toluene.** *J. Mater. Chem.*, 21, 4432, 2011.
- [10] J. Kang, O. L. Li, N. Saito. **Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process.** *Carbon*, 60, 292-298, 2013.
- [11] M. Tang, X. Jiang, M. He, N. Jiang, Q. Zheng, D. Lin. **B (boron), O (oxygen) dual-doped carbon spheres as a high-efficiency electrocatalyst for nitrogen reduction.** *Int. J. Hydrog. Energy*, 46, 439-448, 2021.
- [12] M. Manoukiana, H. Tavakola, H. Fashandi. **Synthesis of highly uniform sulfur-doped carbon sphere using AACVD method and its application for cationic dye removal in comparison with undoped product.** *Journal of Environmental Chem. Eng.*, 6, 6904–6915, 2018.
- [13] R. Panickar, C.B. Sobhan, S. Chakravorti. **Chemical vapor deposition synthesis of carbon spheres: Effects of temperature and hydrogen.** *Vacuum*, 172, 109108, 2020.
- [14] S. Khodabakhshi, S. Kiani, Y. Niu, A. O. White, W. Suwaileh, R. E. Palmer, A. R. Barron, E. Andreoli. **Facile and environmentally friendly synthesis of ultramicroporous carbon spheres: A significant improvement in AACVD method.** *Carbon*, 171, 426-436, 2021.
- [15] Y. Z. Jin, C. Gao, W. K. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto, D. R. M. Walton. **Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons.** *Carbon*, 43, 1944-1953, 2005.
- [16] G. Patiño-Guillén, A. Arceta-Lozano, J. A. Falcón-Montes, E. García-Díaz, J. N. Díaz de León, R. Vazquez-Duhalt, G. Gao, M. Á. Méndez-Rojas, J. Campos-Delgado. **Simple in situ functionalization of carbon nanospheres.** *Nanotech.*, 32, 085602, 2020.
- [17] S. Singhal, S. Dixit, A. K. Shukla. **Structural analysis of carbon nanospheres synthesized by AACVD: an investigation of surface charges and its effect on the stability of carbon nanostructures.** *Appl. Phys. A*, 125, 80, 2019.

- [18] A. Nieto-Márquez, I. Espartero, J. C. Lazo, A. Romero, J. L. Valverde. **Direct synthesis of carbon and nitrogen–carbon nanospheres from aromatic hydrocarbons.** *Chem. Eng. J.*, 153, 211-216, 2009.
- [19] W. Kukulka, K. Wenelska, M. Baca, X. Chen, E. Mijowska. **From Hollow to Solid Carbon Spheres: Time-Dependent Facile Synthesis.** *Nanomat.*, 8, 10, 861, 2018.
- [20] Z. C. Kang, Z. L. Wang. **On Accretion of Nanosize Carbon Spheres.** *J. Phys. Chem.*, 100, 5163-5165, 1996.
- [21] P. Wang, J. Wei, B. Huang, X. Qin, S. Yao, Q. Zhang, Z. Wang, G. Xu, X. Jing. **Synthesis and characterization of carbon spheres prepared by chemical vapour deposition.** *Mater. Lett.*, 61, 4854 – 4856, 2007.
- [22] P. Serp, R. Feurer, Ph. Kalck, Y. Kihn, J. L. Faria, J. L. Figueiredo. **A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres.** *Carbon*, 39, 621-626, 2000.
- [23] M. Sharon, K. Mukhopadhyay, K. Yase, S. Iijima, Y. Ando, X. Zhao. **Spongy carbon nanobeads—A new material.** *Carbon*, 36, 507-511, 1998.
- [24] H.-s. Qian, F.-m. Han, B. Zhang, Y.-c. Guo, J. Yue, B.-x. Peng. **Non-catalytic AACVD preparation of carbon spheres with a specific size.** *Carbon*, 42, 761–766, 2004.
- [25] Z. Mehraban, F. Farzaneh, V. Dadmehr. **Catalytic chemical vapour deposition synthesis of carbon spheres.** *Mater. Lett.*, 63, 1653-1655, 2009.
- [26] R. Panickar, C. B. Sobhan, S. Chakravorti. **Investigations on tribological properties of non-catalytic AACVD synthesized carbon spheres in lubricant.** *Diam. Rel. Mater.*, 106, 107834, 2020.
- [27] H. Li, N. Zhao, C. He, C. Shi, X. Du, J. Li. **Low temperature fabrication of hollow carbon nanospheres over Ni/Al₂O₃ by the catalytic method.** *J. Alloys Compd.*, 387-390, 2008.
- [28] B. K. Mutuma, B. J. Matsoso, K. Ranganathan, J. M. Keartland, D. Wamwangi, N. J. Coville. **Generation of radical species in AACVD grown pristine and N-doped solid carbon spheres using H₂ and Ar gas carrier gases.** *RSC Adv.*, 7, 21187, 2017.

- [29] Y. Zhang, W. Yang, R.-y. Luo, H.-d. Shang. Preparation of carbon nanospheres by non-catalytic chemical vapor deposition and their formation mechanism. *New Carbon Mater.*, 31, 5, 467-474, 2016.
- [30] M. B. Colket, D. J. Serry. Reaction mechanisms for toluene pyrolysis. *Symp. (Inter.) Combust.*, 25, 1, 833-891, 1994.
- [31] J. K. Winkler, W. Karow, P. Rademacher. Gas-phase pyrolysis of heterocyclic compounds, part 1 and 2: flow pyrolysis and annulation reactions of some sulfur heterocycles: thiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. A product-oriented study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 62, 1, 123-141, 2002.
- [32] A. Levesque, Vu T. Binh, V. Semet, D. Guillot, R. Y. Fillit, M. D. Brookes, T. P. Nguyen. Monodisperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes. *Thin Solid Films*, 464-465, 308-314, 2004.
- [33] B.-S. Xu. Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes. *New Carbon Mater.*, 23, 4, 289-301, 2008.
- [34] V. G. Pol, J. M. Calderon-Moreno, P. J. Chupas, R. E. Winans, P. Thiagarajan. Synthesis of monodispersed prolate spheroid shaped paramagnetic carbon. *Carbon*, 47, 1050-1055, 2009.
- [35] J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, C. Liang, T. Wang, D. Wang. A novel form of carbon micro-balls from coal. *Carbon*, 41, 767-772, 2003.
- [36] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez. Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. *J. Phys. Chem. C*, 121, 20489, 2017.
- [37] A. J. Cortés-López, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. Oxygenated Surface of Carbon Nanotube Sponges: Electroactivity and Magnetic Studies. *ACS Omega*, 4, 18011-18022, 2019.
- [38] C. Zhang, Z. Xu, Y. Hu, J. He, M. Tian, J. Zhou, Q. Zhou, S. Chen, D. Chen, P. Chen, W. Sun. Novel Insights into the Hydroxylation Behaviors of α -Quartz (101) Surface and its Effects on the Adsorption of Sodium Oleate. *Minerals*, 9, 450, 2019.

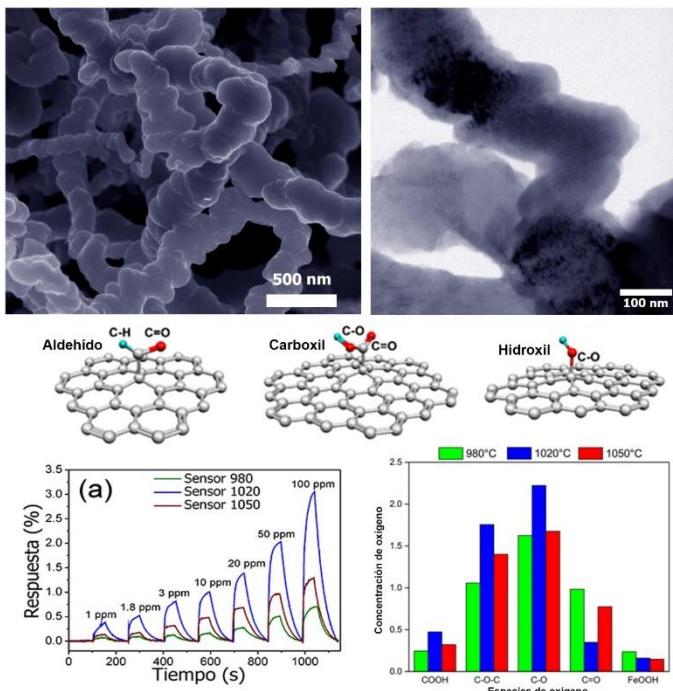
- [39] R. Yadav, G. Singh, A. Mishra, V. Verma, A. Khan, N. Pal, A. K. Sinha. **A Density Functional Theory and Experimental Study of CO₂ Photoreduction to Methanol over α -Sulfur-TiO₂ Composite.** *Electrocatalysis*, 12, 56-64, 2021.
- [40] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. **Raman Spectrum of graphene and graphene layers.** *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187491, 2006.
- [41] P. Vecera, J.C. Chacon-Torres, T. Pichler, S. Reich, H.R. Soni, A. Gorling, K. Edelthalhammer, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch. **Precise determination of graphene functionalization by in situ raman spectroscopy.** *Nat. Commun.*, 8, 15192, 2017.
- [42] G. Daniel, T. Kosmala, F. Brombin, M. Mazzucato, A. Facchin, M.C. Dalconi, D. Badocco, P. Pastore, G. Granozzi, C. Durante. **Highly graphitized fe-N-C electrocatalysts prepared from chitosan hydrogel frameworks.** *Catalysts*, 11, 390, 2021.
- [43] J. M. Chabu, L. Wang, F.-Y. Tang, K. Zeng, J. Sheng, M. D. Walle, L. Deng, Y.-N. Liu. **Synthesis of Three-Dimensional Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Graphene Aerogels as an Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction.** *ChemElectroChem*, 1885-1890, 2017.
- [44] J. Liu, X. Wang, Q. Lu, R. Yu, M. Chen, S. Cai, X. Wang. **Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Derived from Chromium Carbide for the High Performance Supercapacitor.** *J. Electrochem. Soc.*, 163, 14, A2991-A2998, 2016.
- [45] L.-B. Xing, S.-F. Hou, J. Zhou, S. Li, T. Zhu, Z. Li, W. Si, S. Zhuo. **UV-Assisted Photoreduction of Graphene Oxide into Hydrogels: High-Rate Capacitive Performance in Supercapacitor.** *J. Phys. Chem. C*, 118, 45, 25924–25930, 2014.
- [46] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, K. Müllen. **Efficient Synthesis of Heteroatom (N or S)-Doped Graphene Based on Ultrathin Graphene Oxide-Porous Silica Sheets for Oxygen Reduction Reactions.** *Adv. Funct. Mater.*, 22, 3634-3640, 2012.
- [47] H. T. Yi, Y. Q. Zhu, X. Y. Chen, Z. J. Zhang. **Nitrogen and sulfur co-doped nanoporous carbon material derived from p-nitrobenzenamine within several**

minutes and the supercapacitor application. *J. Alloys Compd.*, 649, 851-858, 2015.

[48] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña. **Yolk–Shell Structure of Polyaniline-Coated Sulfur for Lithium–Sulfur Batteries**. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 44, 16736–16743, 2013.

Capítulo 3. Síntesis de esponjas formadas por fibras irregulares de carbono.

3.1 Resumen



En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de esponjas formada por fibras irregulares de carbono. Las esponjas se produjeron mediante el método de CVD modificado con dos nebulizadores utilizando N,N-dimetilformamida (DMF), tiofeno, acetona, isopropanol, tolueno y ferroceno. Estas estructuras fueron sintetizadas a temperaturas de 980, 1020 y 1050 °C durante 60 minutos, con

el fin de estudiar el efecto que desempeña la temperatura en el crecimiento de las esponjas. Las micrografías de SEM mostraron que las esponjas están formadas por fibras de carbono corrugadas con diámetros entre 0.04 y 1.9 μ m. Mediante TEM se determinó que las fibras presentan defectos atribuidos a hibridaciones de carbono sp^3 y/o estrés en las capas grafíticas, además se muestra que algunas fibras tienen una morfología de tipo listón. Las propiedades cristalinas fueron estudiadas mediante XRD, en donde se determinó la presencia del plano cristalino (002) propio de los materiales grafíticos. Por medio de un proceso de deconvolución se encontró, que el pico (002) está compuesto por material grafítico expandido y material grafítico bien ordenado. De acuerdo a los espectros Raman las relaciones I_D/I_G fueron mayores a 0.79 en los tres casos, lo que indica que las fibras están compuestas por

material grafitico con defectos. Mediante un proceso de deconvolución realizado a las bandas D y G se determinó la presencia de las bandas D₁, D₂ y D', relacionadas con defectos de bordes y defectos topológicos. Por medio de un análisis termogravimétrico se determinó que las fibras presentan diferentes temperaturas de oxidación relacionadas con el grosor y el tamaño de las fibras. El análisis de la química superficial mediante XPS mostró la presencia de grupos eter, carboxil, carbonil, aldehídos e hidroxilos. Las esponjas fueron utilizadas como material sensitivo en la fabricación de un sensor con la capacidad de detectar vapor de acetona. Las pruebas de detección mostraron que las esponjas son capaces de detectar acetona en concentraciones de 1 a 100 ppm en condiciones ambientales (temperatura de 25 °C y humedad relativa de 35%). El sensor mostró que mantiene sus propiedades de detección después de 30 días. Los tiempos de respuesta (4-12 s) y de recuperación (63-64 s) indican que estos sensores pueden competir contra otros sensores reportados en la literatura.

3.2 Fibras de carbono.

El estudio de las fibras de carbono se remota desde los años 1950s, desde entonces estas estructuras han demostrado ser de gran utilidad para aplicaciones industriales, aeroespaciales, construcción y en el desarrollo de dispositivos electrónicos [1-3]. Las fibras de carbono se definen como filamentos unidimensionales cuyos diámetros y/o longitudes superan los 100 nm [4]. Dentro de las características más importantes de estos materiales, se encuentran sus propiedades mecánicas, destacando su elevada resistencia a la fatiga, elevado módulo de Young (200-500 GPa), bajo coeficiente de expansión térmica, baja densidad, además, presentan buenas propiedades de conducción eléctrica y son resistentes a la corrosión [5-8].

En la literatura existen una gran variedad de reportes de la producción de fibras empleando técnicas como arco-eléctrico [9, 10], electro-hilado [11], carbonización [12] y CVD [13]. Mediante el sistema CVD es posible realizar la síntesis de una gran

variedad de nanoestructuras tales como esferas, grafeno, nanotubos de carbono, listones y fibras con morfologías irregulares [14-20]. En el trabajo publicado por Campos-Delgado y col. en 2008, se demostró que mediante la pirolisis de una solución compuesta por ferroceno, tiofeno y etanol, a temperaturas de 1223 K es posible producir nanoestructuras de carbono con morfología de tipo listón. Estas nanoestructuras fueron analizadas mediante XPS, en donde encontraron que las fibras tipo zigzag contienen únicamente carbono, sin ninguna señal de azufre. Ellos explican que el azufre juega un papel de vital importancia en el crecimiento de los listones, aun cuando no les fue posible detectar ninguna señal de este elemento. En este estudio encontraron que el S puede promover o inhibir el crecimiento de los listones si las cantidades son diminutas o en exceso, respectivamente [21]. Algunos años después, Ortiz-Medina y col. presentaron la síntesis de nanolistones dopados con nitrógeno con morfologías similares a las presentadas por Campos-Delgado. Estos nanolistones dopados con N fueron sintetizados a mediante el método de CVD empleando una solución compuesta por etanol, tiofeno, ferroceno y diferentes concentraciones de pirazina. Mediante SEM y HR-TEM observaron la formación de grafeno con bordes curvados únicamente en listones que contenían dopaje con N, por lo que llegaron a la conclusión de que las curvaturas son promovidas por la influencia de los átomos de nitrógeno dentro de la red grafítica [22]. En la [Figura 3.1](#) se muestra la comparativa entre las nanoestructuras de tipo listón sintetizadas por Campos-Delgado ([Figura 3.1A](#)) y Ortiz-Medina ([Figura 3.1B](#)).

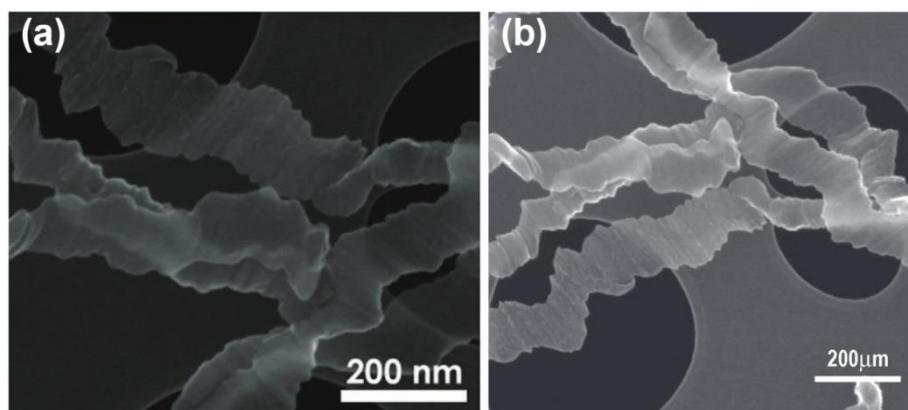


Figura 3.1 Micrografías SEM mostrando el efecto de los precursores en la producción de nanoestructuras mediante el sistema CVD. (a) Listones producidos por efecto del azufre, presentados por Campos-Delgado [21]. (b) Listones producidos por efectos del nitrógeno, presentados por Ortiz-Medina [22].

3.3. Esponjas de carbono formadas por fibras

Las esponjas formadas por fibras de carbono poseen propiedades similares a las esponjas formadas por CNTs, con la diferencia de que estas esponjas pueden llegar a ser más gruesas debido a los grandes tamaños de las fibras de carbono, además, en algunos casos las propiedades físicas y químicas también pueden verse alteradas, algunos ejemplos son las propiedades hidrófobas y de absorción de compuestos orgánicos, el área superficial, así como las propiedades de conducción eléctricas y térmicas. Este tipo de materiales se ha producido siguiendo diversas rutas, tales como la impregnación de esponjas sintéticas con fibras de carbono [23], técnicas de hilado [24], y el método de CVD [25, 26]. C. Xu y col. reportaron la síntesis de esponjas formadas por fibras de carbono mediante el método de carbonización. Para la producción de estas esponjas utilizaron una esponja comercial, la cual fue sometida a un proceso de purificación utilizando un baño ultrasónico con etanol y acetona. Después de este proceso, la esponja fue carbonizada en un horno a 60 °C durante 2 h. Mediante SEM determinaron que las esponjas se componen por fibras con diámetros en rangos de 50 a 100 µm. Además, demuestran que estas esponjas tienen propiedades hidrófobas y que tienen la capacidad de remover compuestos orgánicos del agua con eficiencias superiores al 99 % [23]. Es importante mencionar que este método a pesar de ser relativamente sencillo presenta el inconveniente de la reproducibilidad, ya que en el mercado existen una gran variedad de esponjas comerciales, por lo que las fibras obtenidas mediante la carbonización de cada una de ellas pueden ser completamente distintas. Además, el control del tamaño puede ser otro factor a considerarse, ya que, en este caso la diferencia de las fibras más pequeñas y las más grandes se encontraron en rangos relativamente grandes siendo de 50 µm de diferencia, contra otros métodos en donde los tamaños de las fibras y la reproducibilidad pueden ser controladas, dando resultados homogéneos como es el caso de las fibras que se reportan en este trabajo de tesis, en donde las diferencias entre los tamaños de las fibras son aproximadamente de 1 µm entre las fibras más grandes y las más pequeñas. Estos resultados se mostrarán y se discutirán más adelante. Otro método

de producción fue presentado por T. Xu y col. quienes realizaron la síntesis de esponjas formadas por fibras de carbono con diámetros promedios mayores a 1 μm mediante el método de hilado por soplado empleando una solución compuesta de poliacrilonitrilo y N, N-dimetilformamida (DMF). Esta solución fue colocada en una jeringa de plástico que tiene la capacidad de ejercer una presión sobre el líquido de 69 kPa y liberarlo sobre un disco rotatorio en cantidades de 3 mLh^{-1} , este proceso fue realizado a temperaturas de 80 °C durante 6 h. Posteriormente, la esponja fue sometida a un proceso de estabilización dentro de un horno a 230 °C con incrementos de temperatura de 5 °Cmin⁻¹, durante 30 min. Nuevamente, pasado este tiempo, se modificó el incremento de la temperatura a 10 °C durante 30 min, hasta alcanzar 280 °C. Como último paso para obtener las esponjas, el material fue colocado dentro de un horno a 800 °C para su carbonización [27]. En la [Figura 3.2](#) se muestran las esponjas producidas por los métodos previamente descritos.

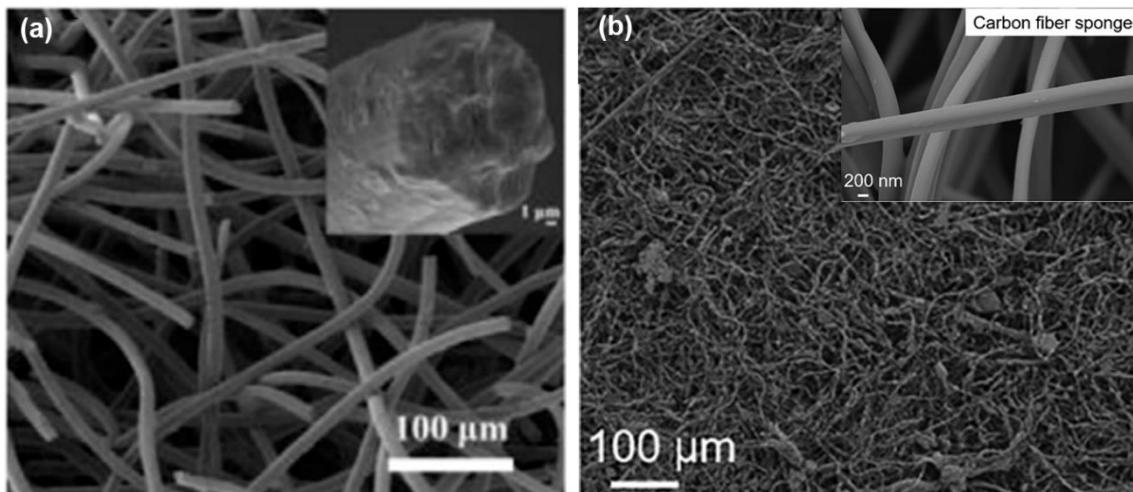


Figura 3.2 Micrografías SEM mostrando la producción de esponjas mediante diferentes técnicas de síntesis. (a) Método de carbonización presentado por C. Xu y col [23]. (b) Método de hilado por soplado reportado por T. Xu y col. [27]. En ambos casos se muestra que, dependiendo del método de síntesis, se pueden producir fibras con morfologías y tamaños distintos.

Una desventaja de los métodos previamente mencionados es que son procesos que involucran una gran cantidad de pasos y variables que pueden provocar que el control de la morfología, las propiedades, la reproducibilidad e incluso la formación de las esponjas no sea la que se espera. Además, se requieren equipos sofisticados

cuyo acceso puede llegar a ser complicado para la mayoría de los investigadores. Una alternativa es el método de CVD, ya que a través de este método se pueden producir esponjas de carbono en un solo paso, las variables involucradas en el proceso son muy pocas (tiempo, temperatura, gas de arrastre y selección de precursores), además, el equipo es relativamente económico y de más fácil acceso, comparado con los otros métodos.

3.4 Producción de esponjas formadas por fibras de carbono mediante el método de CVD

3.4.1 Efecto de la temperatura

A través del método de CVD se ha demostrado que es posible producir materiales de tipo esponjas formados por esferas grafíticas [28], nanotubos [29, 30] y fibras de carbono [31]. Gong y col. demostraron que mediante el método de CVD se pueden producir altos rendimientos (2.95 g) de esponjas formadas por fibras de carbono. Para la producción de sus esponjas, ellos emplearon $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como catalizador y C_2H_2 como precursor de C. Durante su proceso la temperatura utilizada fue de 230 °C y 260 °C por 30 min. Sus resultados mostraron que la temperatura desempeña un papel importante en la morfología de las esponjas, ya que, utilizando temperaturas de 230 °C obtuvieron esponjas formadas por fibras con longitudes mayores a los 10 μm , mientras que a 260 °C obtuvieron polvos formados fibras de tamaños menores a 5 μm . En la [Figura 3.3](#) se muestran los materiales obtenidos por Gong, en donde claramente puede notarse que la morfología macroscópica (mostrada en los recuadros de cada figura) también se ve afectada por la temperatura [32].

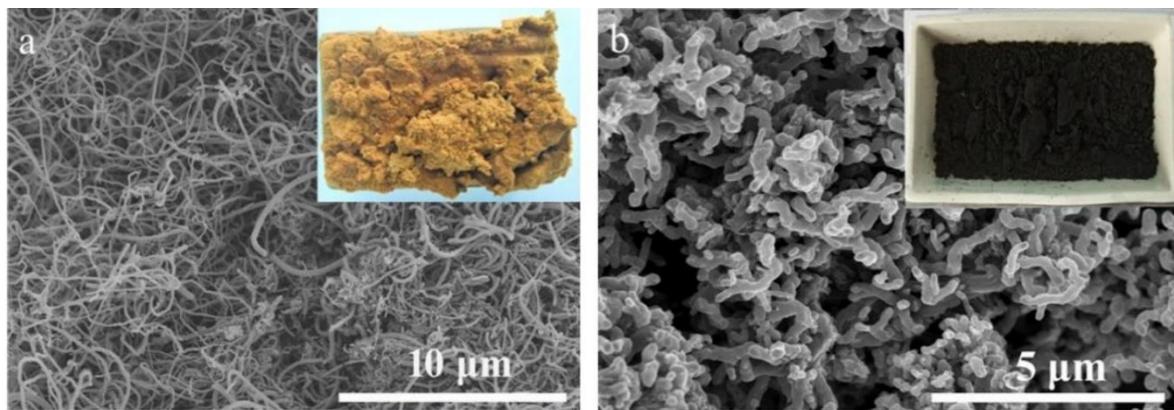


Figura 3.3 Micrografías SEM mostrando el efecto de la temperatura de síntesis en la producción de fibras de carbono mediante el método de CVD. (a) Esponjas de carbono sintetizadas a 230 °C. (b) Polvos sintetizados a 260 °C. Imagen obtenida de la referencia [32].

3.4.2 Efecto de los precursores y la configuración del sistema CVD

Rodríguez-Corvera y colaboradores presentaron la síntesis de esponjas formadas por fibras de carbono dopadas con nitrógeno empleando el método de CVD. En este trabajo se estudió el efecto del uso de diferentes precursores de nitrógeno. Para ello prepararon diferentes soluciones compuestas por etanol, tiofeno y ferroceno como componentes base y piridina (PY), acetonitrilo (AC), urea (UR) y bencilamina (BZE) como precursores de nitrógeno. Sus resultados mostraron que la concentración del nitrógeno, así como la forma en la que este elemento se incorpora dentro de la red grafítica puede afectar el crecimiento y la morfología de las fibras. Por ejemplo, encontraron que el uso de BZE como precursor promueve la formación fibras de carbono curvadas. La combinación de BZE y UR promueve la formación de listones con morfología zigzag y corrugados. Algo muy interesante es que estas dos últimas morfologías son muy similares a las presentadas por Campos-Delgado y Ortiz-Medina. Esto sugiere que el azufre y el etanol juegan un papel muy importante en la formación de nanolistones de carbono. Finalmente, es este estudio demostraron que el NH₃ liberado por la descomposición térmica de UR, combinada con la alta concentración de oxígeno presente en los precursores, puede afectar el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de Fe, promoviendo la formación de fibras con morfologías de tipo zigzag [33]. Otra investigación en donde se

utilizaron precursores similares a los reportados por Rodríguez-Corvera, fue presentada por Fajardo y col. Ellos sintetizaron esponjas formadas por fibras utilizando el sistema CVD modificado con dos nebulizadores. Sus resultados demuestran que al utilizar dos nebulizadores se producen estructuras híbridas formadas por fibras con morfología de zigzag y superficie corrugada, cuyos diámetros son ~ 200 nm. Algunas de las características más importantes de estas esponjas es que presentaron propiedades electroquímicas y propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, mostrando campos coercitivos de 250 Oe, similares a los valores reportados par los nanotubos de carbono [34]. En la [Figura 3.4](#) se muestra una comparativa entre las esponjas presentadas por Corvera y las esponjas producidas por Fajardo. En ambas situaciones los precursores seleccionados fueron bencilamina, piridina, ferroceno, tiofeno, y etanol, además el tiempo (4 h) y la temperatura (1020 °C) fueron las mismas. La única diferencia entre estos dos trabajos fue que Fajardo utilizó una metodología de doble nebulizador, mientras que Corvera utilizó el método de CVD convencional (un solo nebulizador). Esta modificación en el proceso de síntesis provocó cambios estructurales en la morfología de las fibras, lo que llevó a que las esponjas se formen por procesos distintos, en la [Figura 3.4a](#) se muestran las fibras sintetizadas por Corvera, se puede apreciar que las esponjas se forman por el entrelazamiento de las fibras provocados por la presencia de codos (señalados con flechas amarillas), mientras que en el caso de Fajardo mostrado en la [Figura 3.4b](#), el entrelazamiento de las fibras está promovida por efectos de uniones (señaladas con flechas rojas) además de la presencia de codos.

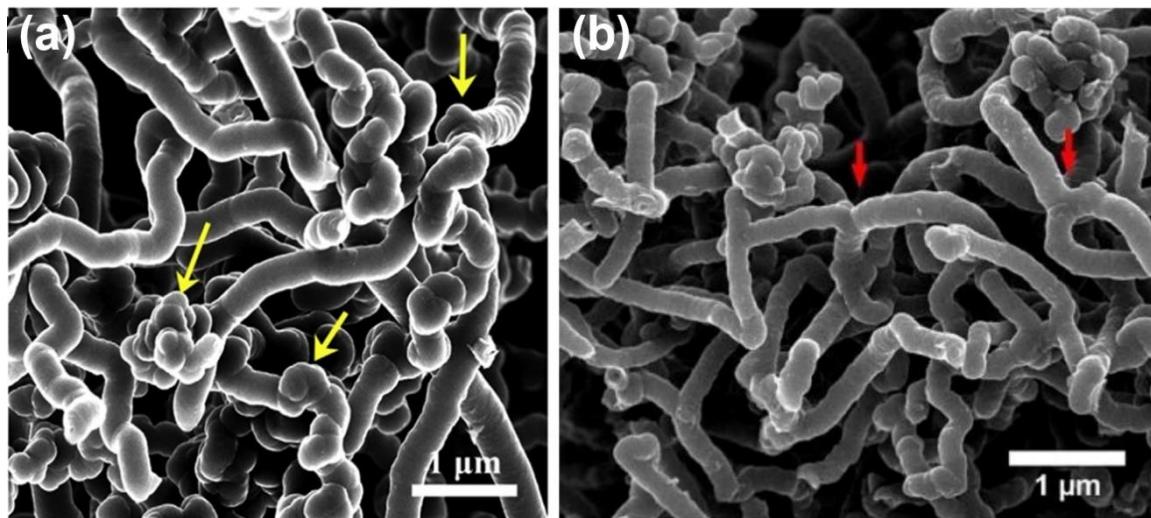


Figura 3.4 Micrografías SEM mostrando el efecto de la configuración del sistema CVD en la síntesis de esponjas de carbono. (a) Esponjas de carbono sintetizadas con el método de CVD convencional, en donde se observa que el entrelazamiento de las fibras se da por la presencia de codos indicados con flechas amarillas [33]. (b) Esponjas de carbono sintetizadas con el método de CVD modificado con dos nebulizadores, en donde se observa que el entrelazamiento de las fibras se da por la presencia de codos y uniones indicados con flechas rojas [34]. En ambos experimentos las condiciones de síntesis y los percusores fueron los mismos

Los estudios previamente mostrados revelan que las diferentes variables involucradas en el sistema CVD, juegan un papel de importancia en la producción de las esponjas, provocando que se formen nuevas estructuras con propiedades únicas. Este capítulo se desarrolla con el fin de estudiar el efecto de la temperatura de síntesis en la producción de esponjas de carbono. Se realizaron diversas síntesis variando la temperatura en rangos de 980 °C a 1050 °C, los resultados mostraron que la morfología se ve fuertemente afectada por las variaciones en la temperatura de síntesis afectando el crecimiento de las esponjas.

3.5. Importancia de la detección de vapor de acetona

La acetona es un compuesto orgánico que puede considerarse como material peligroso debido a su extrema flamabilidad y su fácil volatilización a temperatura ambiente. La constante inhalación de este compuesto orgánico puede causar graves problemas a la salud de las personas, provocando afectaciones en el sistema nervioso, causando dolores de cabeza, fatiga, intoxicaciones y en el peor de las situaciones la muerte [35, 36]. Por otra parte, este compuesto forma parte del

proceso metabólico de las personas generándose como un subproducto de la oxidación metabólica de los ácidos grasos en el hígado [37, 38]. Se ha reportado que la acetona puede localizarse en el aliento de personas diagnosticadas con diabetes [39]. Se tiene conocimiento que cuando una persona con diabetes exhala libera acetona en concentraciones de 0.5 ppm, siendo este valor considerado como normal para personas con este padecimiento, sin embargo, cuando la concentración de acetona alcanza valores de 1250 ppm es un indicativo de una complicación denominada cetoacidosis [40]. Cuando esta condición ocurre, los niveles de la sangre alcanzan valores muy altos provocados por la baja concentración de insulina en el cuerpo, causando que la sangre se acidifique, pudiendo generar un estado de coma o incluso la muerte. La detección oportuna de esta afección puede ayudar a prevenir y controlar este padecimiento aumentando las posibilidades de sobrevivir ante esta complicación.

Una manera de llevar un control de los niveles de acetona en el cuerpo es mediante medidores de glucosa en la sangre que tengan la capacidad de detectar cetonas, o por medio de tiras reactivas que deben estar en contacto con la orina. Estos métodos pueden resultar invasivos e inclusive pueden llegar a ser costosos. Por esta razón, se ha planteado la idea de desarrollar dispositivos que tengan la capacidad de detectar vapor de acetona contenido en la respiración de los pacientes. En la literatura pueden encontrarse algunos reportes sobre el desarrollo de sensores que cumplen este fin, producidos por películas delgadas [41], nanocomuestos basados en estructuras de carbono [42], compuestos que contienen nanopartículas metálicas [43-46], y recientemente, se reportó que las esponjas de carbono nanoestructuradas también tienen la capacidad de detectar diversos compuestos orgánicos volátiles, incluyendo vapor de acetona [47].

En este capítulo, se muestra que la temperatura de síntesis no solo afecta al crecimiento de las esponjas, se determinó que también influye en las propiedades químicas de las esponjas, modificando las concentraciones de oxígeno en su

superficie, lo que genera que estos materiales puedan ser utilizadas como sensores para detectar vapor de acetona.

3.6 Síntesis de esponjas de carbono compuestas por fibras empleando el método de CVD

Las esponjas de carbono formadas por fibras de carbono de morfologías irregulares fueron sintetizadas empleando la técnica de CVD modificada con dos nebulizadores, siguiendo el arreglo experimental presentado por Muñoz-Sandoval [48]. En la [Figura 3.5](#) se muestra una representación esquemática del sistema CVD modificado. Para este trabajo se prepararon dos soluciones diferentes, las cuales fueron colocadas dentro de los nebulizadores etiquetados como A y B. La solución empleada en el nebulizador A está compuesta por tolueno, ferroceno, DMF y tiofeno, mientras que la solución del nebulizador B se compone de acetona, isopropanol, ferroceno y tiofeno. Las cantidades utilizadas para cada solución se muestran en la [Tabla 3.1](#). Los precursores nebulizados fueron transportados hacia el interior del reactor a través de un tubo de cuarzo utilizando dos flujos de gas distintos. Para el nebulizador A se utilizó una mezcla de gas Ar/H₂ con un flujo de 1.0 L/min, mientras que para el nebulizador B el gas utilizado fue de Ar con un flujo de 0.8 L/min. Las temperaturas de síntesis fueron de 980, 1020 y 1050 °C, el tiempo de síntesis para cada experimento fue de 60 min. Las esponjas fueron etiquetadas como M1, M2 y M3, de acuerdo con la temperatura de síntesis. Para cada experimento se utilizaron aproximadamente 175 ml de solución precursora. Las esponjas fueron colectadas raspando las paredes del tubo de cuarzo empleando una varilla de acero.

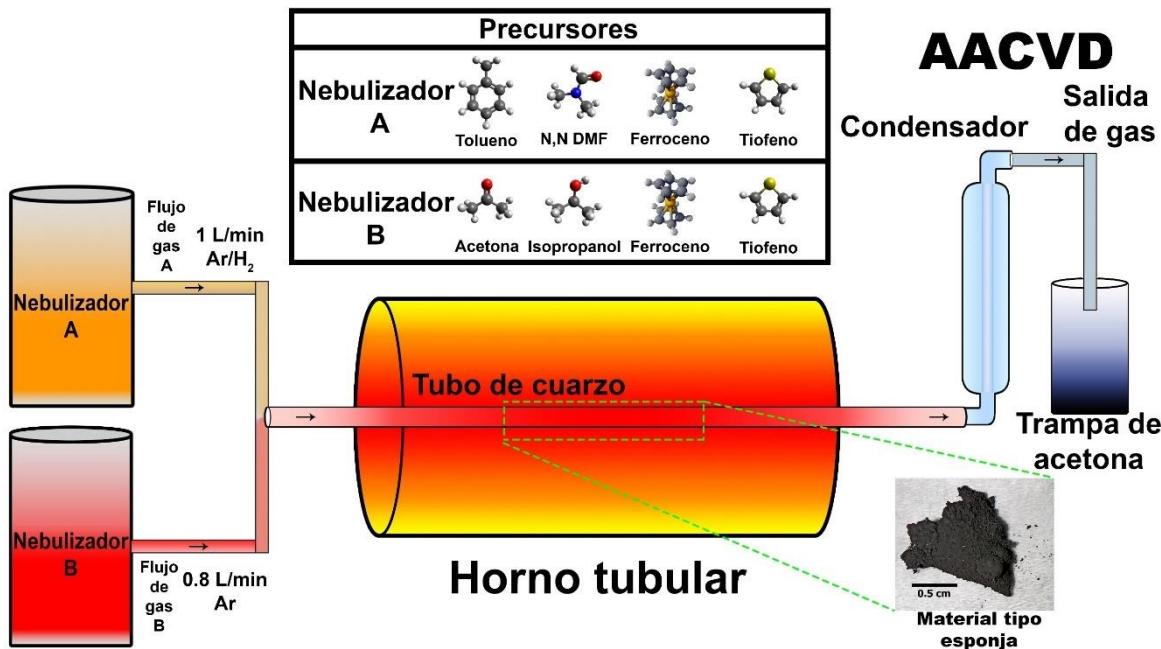


Figura 3.5 Representación esquemática del sistema CVD utilizado para la síntesis de las esponjas de carbono formadas por fibras con morfología irregular. Se muestran los componentes principales del sistema y la zona donde fueron recolectadas las esponjas. El recuadro muestra los precursores empleados en los diferentes nebulizadores.

	Precursor	Pureza (%)	Porcentaje en peso (%wt)
solución A	Tolueno	99.0	91.95
	DMF	99.0	4.05
	Ferroceno	98.0	2.5
	Tiofeno	99.0	0.5
Solución B	Acetona	99.0	49.3
	Isopropanol	99.0	49.3
	Ferroceno	98.0	1.28
	Tiofeno	99.0	0.12

Tabla 3.1 Precursores utilizados para la síntesis de esponjas de carbono compuestas por fibras con morfología irregular.

3.7 Caracterización de las propiedades de las esponjas compuestas por fibras irregulares de carbono

En la [Figura 3.6](#) se muestra una fotografía de las esponjas sintetizadas a 980, 1020 y 1050 °C, etiquetadas como M1, M2 y M3. La cantidad de material obtenido fue de

6.39, 7.24 y 11.53 g para M1, M2 y M3, respectivamente, esto indica que la temperatura influye en el crecimiento de las esponjas, ya que la cantidad de material aumenta al incrementar la temperatura de síntesis.

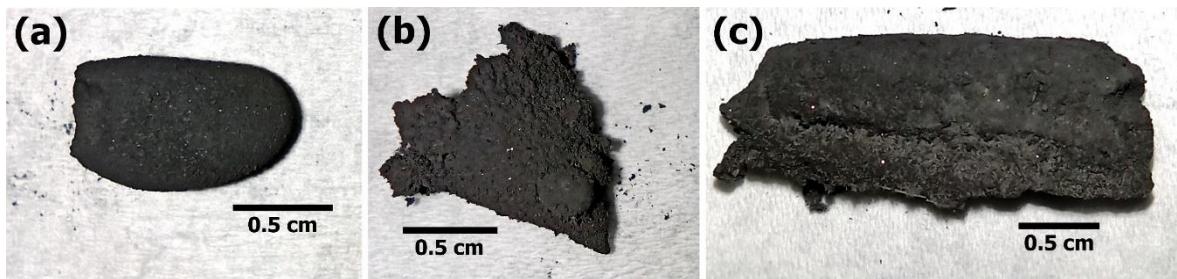


Figura 3.6 Fotografías digitales de las esponjas sintetizadas a diferentes temperaturas (a) 980 °C. (b) 1020 °C. (c) 1050 °C. El etiquetado para la identificación de las esponjas se definió como M1, M2 y M3, respectivamente.

En la [Figura 3.7](#) se muestran las micrografías SEM de las esponjas de carbono. Se observa que la estructura interna de las esponjas se encuentra uniformemente formada por fibras de carbono con superficies corrugada. Los diámetros promedios se determinaron contando 500 fibras mediante el software imageJ, obteniendo valores promedios de 100, 210 y 780 nm, para M1, M2 y M3, respectivamente. Se puede observar que las fibras tienen una apariencia irregular.

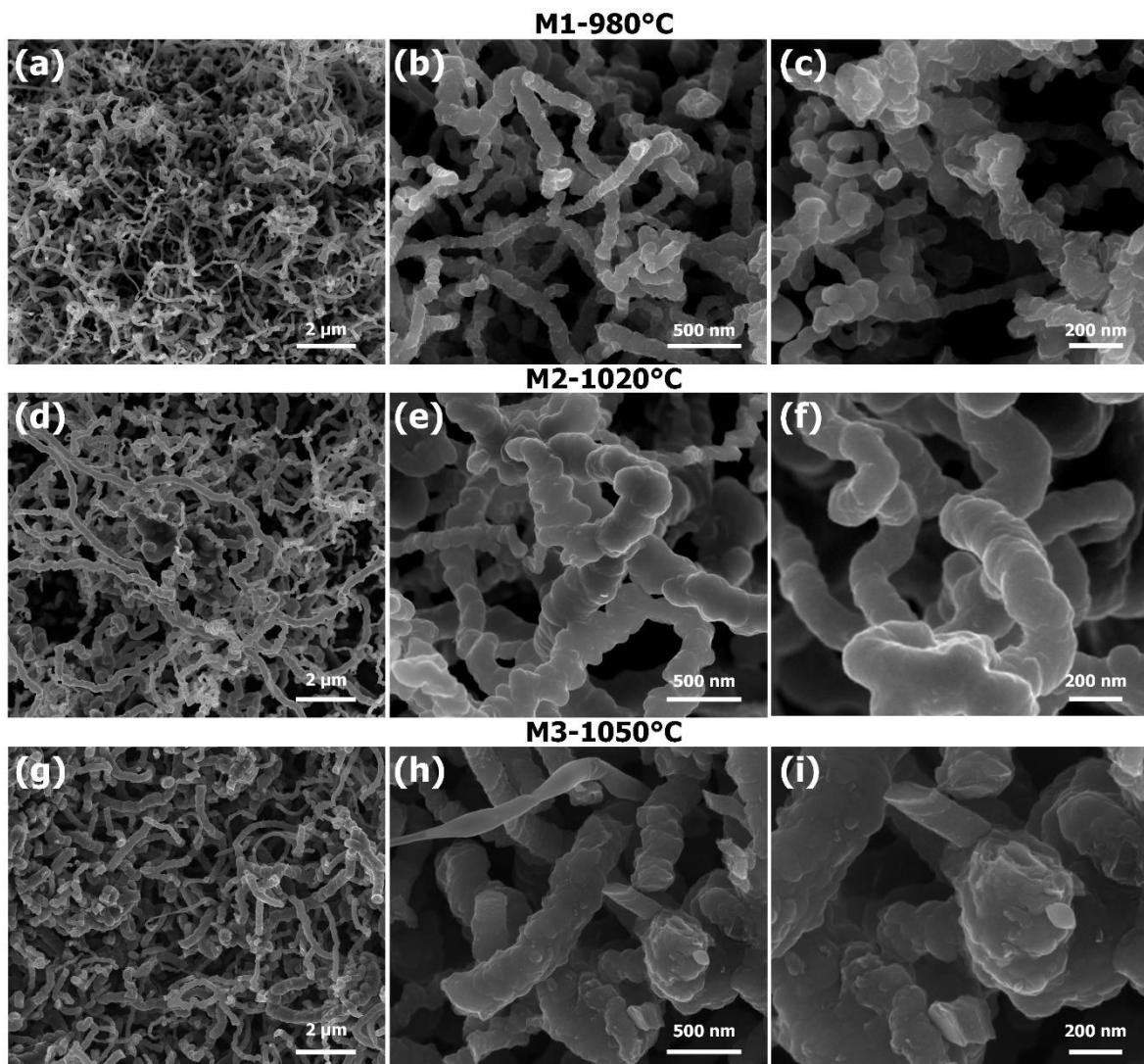


Figura 3.7 Micrografías de SEM mostrando la composición interna de las esponjas (a-c) M1. (d-f) M2. (g-i) M3. Puede observarse que las esponjas están compuestas por fibras de carbono corrugadas de diferentes diámetros. El diámetro promedio es de 100, 210 y 780 nm para M1, M2 y M3, respectivamente.

En la [Figura 3.8](#) se muestra las micrografías SEM-BSE de fibras correspondientes a la muestra M3, en cuyo interior se observan partículas. El análisis EDS realizado a la partícula señalada con el recuadro amarillo reveló que está compuesta por Fe, O y C. La [Figura 3.8b](#) corresponde a un acercamiento realizado a la partícula señalada con el recuadro amarillo en la [Figura 3.8a](#), en donde se muestra que la distancia entre la superficie de la fibra y la partícula es de 14 a 54 nm. El hecho de que las partículas se encuentren en el interior de las fibras impide que puedan ser

detectadas por otras técnicas como es en el caso del estudio de la química superficial por XPS que será mostrado más adelante.

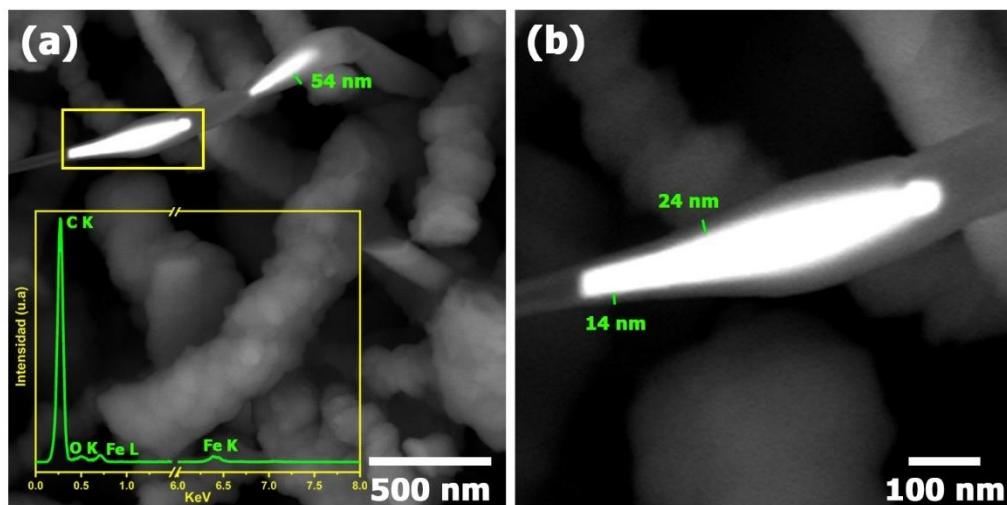


Figura 3.8 Micrografías de SEM-BSE de la muestra M3, en donde se revela la presencia de partículas en el interior de las fibras. El análisis EDS mostrado en (a) fue realizado sobre la partícula señalada con el cuadro amarillo. (b) Estimación de las distancias entre la superficie de las fibras y la partícula de Fe.

La [Figura 3.9](#) corresponde a las micrografías de TEM de las fibras que componen a las esponjas de carbono. En la [Figura 3.9a](#) se muestran nanopartículas con un diámetro promedio de 8.5 nm señaladas con un círculo rojo. Un resultado muy interesante es que se observa la presencia de regiones oscuras señaladas con flechas azules en las [Figuras 3.9a-c](#), las cuales podrían atribuirse a desorden o a estrés provocado por la hidrogenación de las capas grafíticas [49-52]. En las [Figuras 3.9b](#) y [3.9e](#) se observa que las fibras tienen una morfología similar a las fibras de tipo listón presentadas por Ortiz-Medina y Campos-Delgado [21, 22]. Las [Figuras 3.9c](#), [3.9f](#) y [3.9i](#) corresponden a micrografías HRTEM obtenidas de los recuadros verdes en las [Figuras 3.9b](#), [3.9e](#) y [3.9h](#). Por medio de estas micrografías se determinó que las fibras contienen una gran cantidad de defectos estructurales y distancias interplanares que se encuentran en el rango de 3.47 a 4.12 Å.

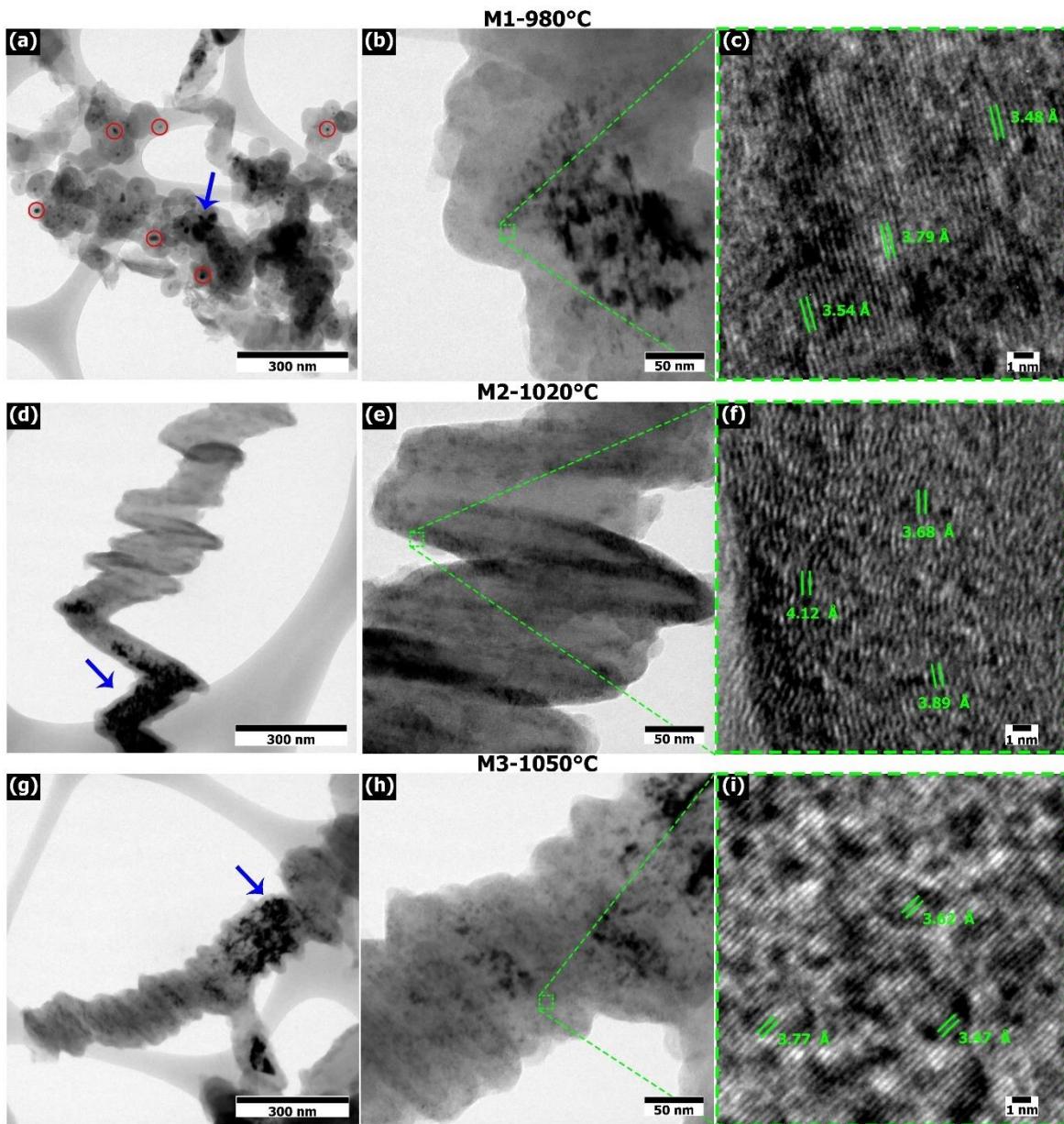


Figura 3.9 Micrografía TEM y HR-TEM de las esponjas sintetizadas a (a-c) 980 °C, (d-f), y (g-i) 1050 °C. Se observa que las fibras presentan una morfología irregular de tipo zigzag. En (a) se observan nanopartículas señaladas con un círculo rojo. Las flechas azules indican las regiones oscuras atribuidas a defectos o estrés en las capas grafíticas. En (b y g) se muestran fibras de tipo listón.

En la [Figura 3.10](#) se muestra una comparativa entre fibras de tipo listón encontradas en la esponja M3 que contiene una gran región oscura antes y después de ser enfocada con el haz de electrones del equipo de TEM. Se observa que las regiones oscuras desaparecen después de que el haz de electrones fue enfocado en una región específica. Se tiene la hipótesis de que las zonas oscuras desaparecen ya

que el haz de electrones provoca un ordenamiento en las capas grafíticas, disminuyendo el estrés en ellas, sin embargo, aún no se tiene claro el porqué de este comportamiento, para poder llegar a una conclusión se requieren estudios más profundos que van más allá del objetivo principal de esta tesis.

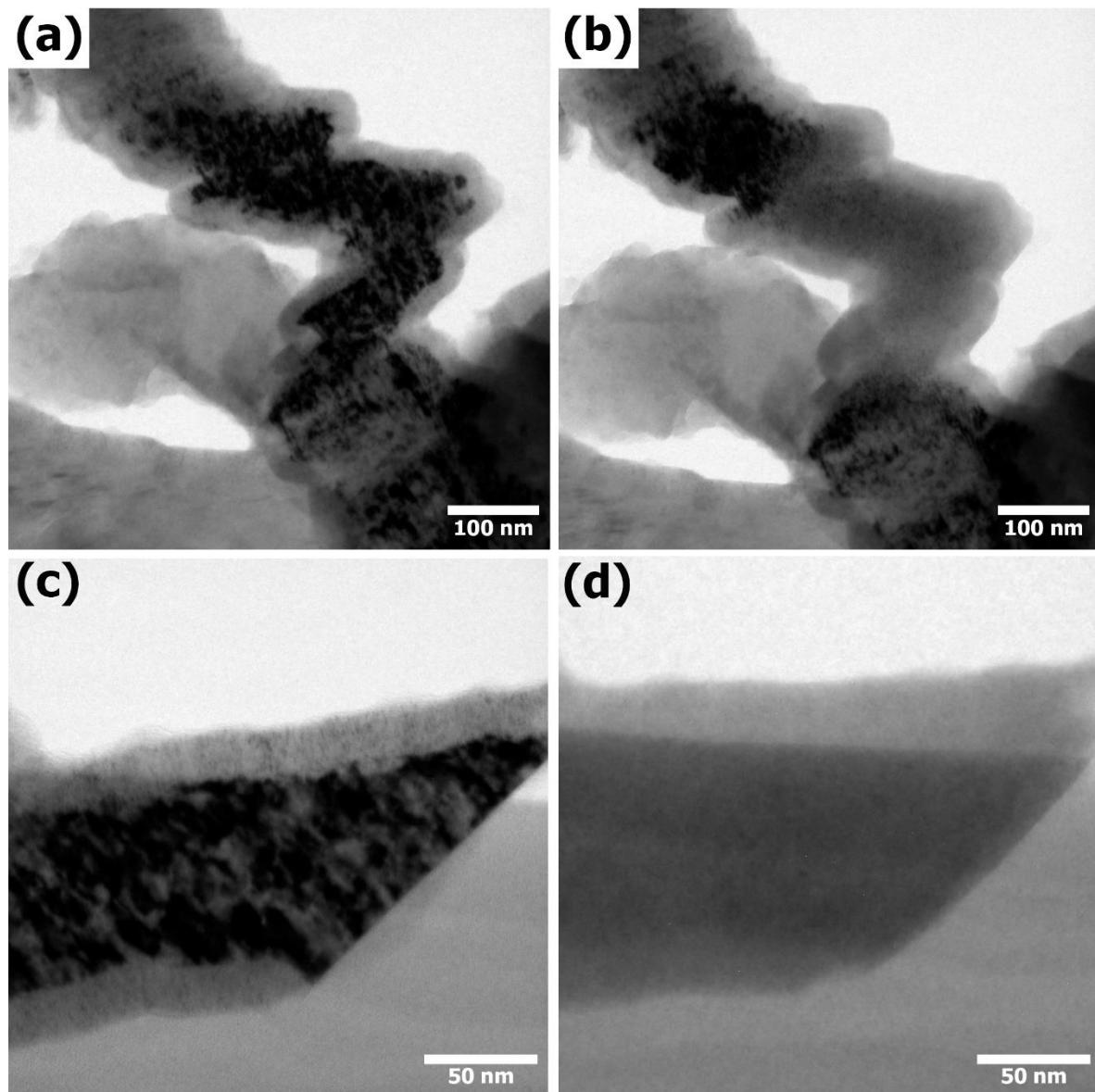


Figura 3.10 Micrografía TEM de fibras de carbono sintetizadas a 1050 °C mostrando regiones oscuras relacionadas con defectos en las capas grafíticas. (a, c) Fibras de carbono con regiones oscuras. (b, d) Fibras después de ser enfocadas con el haz de electrones.

En la [Figura 3.11](#) se muestran las micrografías TEM y HR-TEM de nanopartículas localizadas en el interior de las fibras de carbono encontradas en la muestra M1.

Mediante un tratamiento a las micrografías utilizando la transformada rápida de Fourier (FFT) fue posible obtener un patrón de difracción que revela que las partículas son de Fe_3C . El recuadro de la [Figura 3.11c](#) muestra que la nanopartícula está orientada en la dirección cristalográfica $[6\bar{4}3]$, mientras que la [Figura 3.11f](#) muestra la orientación cristalográfica $[\bar{1}02]$.

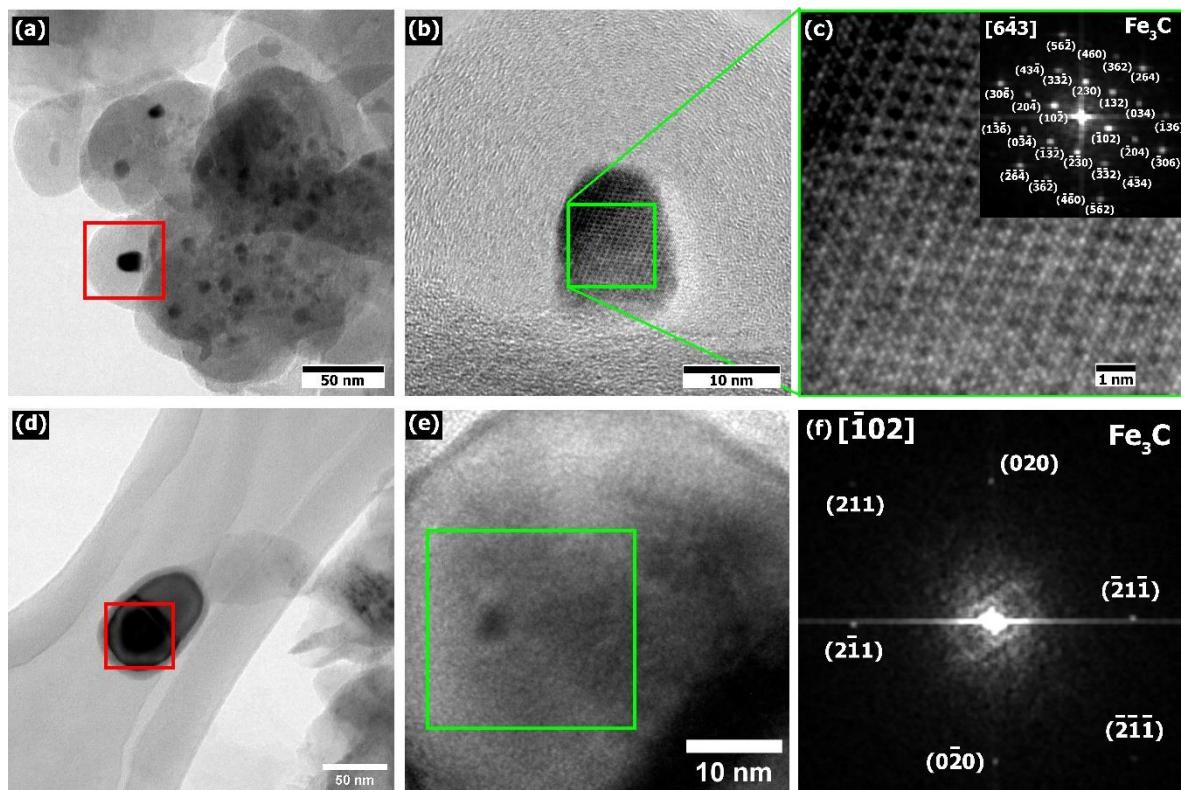


Figura 3.11 (a, d) Micrografías TEM de nanopartículas de Fe_3C localizadas en el interior de las fibras de carbono encontradas en la muestra M1. (b, e) micrografías HR-TEM de las partículas señaladas con el recuadro rojo en (a) y (d). (c, f) patrón de difracción obtenido mediante FFT correspondiente a las regiones señaladas con un recuadro verde en (b) y (e).

La [Figura 3.12](#) muestra los patrones de difracción obtenidos mediante XRD. Se observa la presencia de un pico en $2\theta \sim 26^\circ$ en las tres muestras. Este pico corresponde al plano cristalino (002) propio de los materiales grafíticos. Por medio de la ecuación de Scherrer se determinó que el tamaño promedio del cristalito es de aproximadamente 6.75, 7.55 y 4.61 nm para M1, M2 y M3, respectivamente. Puede observarse que el pico (002) no es completamente simétrico, lo que sugiere la presencia de material grafítico expandido y material grafítico bien ordenado. Para

poder confirmar la presencia de estos materiales se realizó la deconvolución de este pico utilizando dos curvas de Lorentz etiquetadas como “ γ ” y “ π ”. El pico γ puede ser relacionado con material grafítico expandido, mientras que el pico π está asociado con material grafítico bien ordenado. El área bajo la curva en el pico γ supera el 60% de la composición del pico (002), indicando la presencia de defectos. Mediante la ley de Bragg se determinó que la distancia interplanar en estos picos es de $d_{\gamma} \sim 0.35$ nm y $d_{\pi} \sim 0.34$ nm. Estos resultados concuerdan con lo observado previamente en las micrografías de TEM mostradas en la [Figura 3.12](#). Los resultados detallados de la deconvolución de la señal (002) de las muestras M1, M2 y M3 se muestran en la [Tabla 3.2](#), en donde se indica el perfil del pico utilizado para la deconvolución, el centro, la anchura a media altura (FWHM) y el área de las señales γ y π . En la región señalada con el recuadro verde en las [Figuras 3.12a-c](#) en $2\theta = 40 - 60^\circ$ se observan señales que pueden estar atribuidas a las partículas catalíticas de Fe_3C , la identificación de los planos cristalinos correspondientes a estas señales no pudo llevarse a cabo debido a la baja intensidad de las señales.

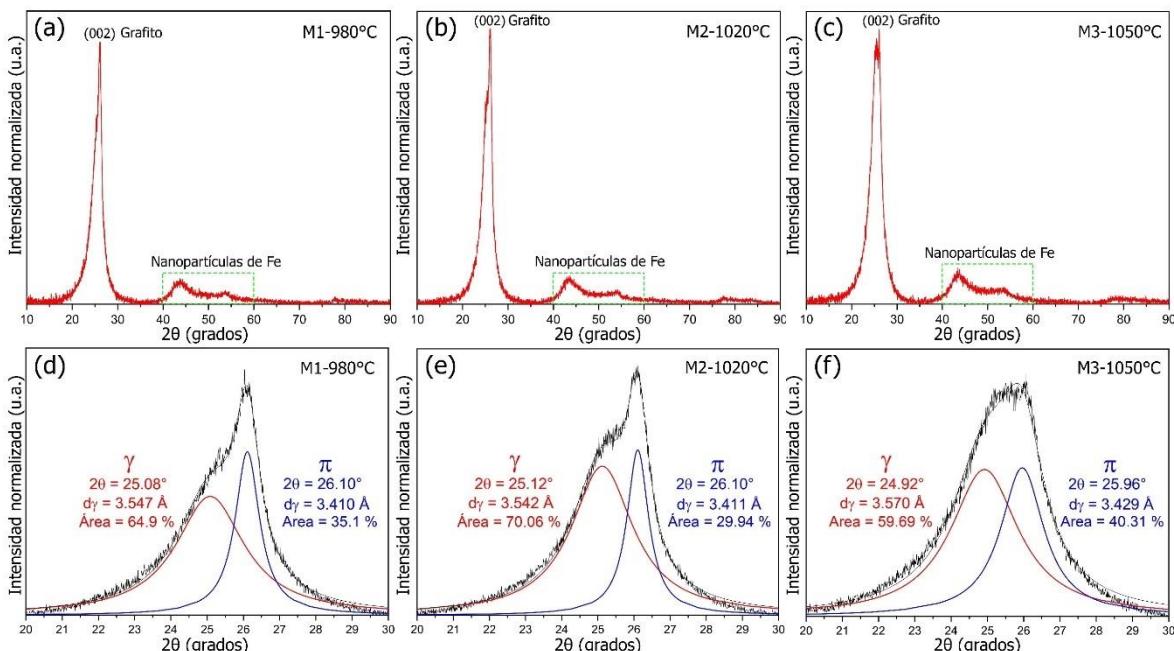


Figura 3.12 Patrones de difracción obtenidos mediante XRD y deconvolución del pico (002) del grafito para: (a, d) muestra M1. (b, e) muestra M2. (c, f) muestra M3. La deconvolución fue realizada mediante dos curvas de Lorentz. El material grafítico expandido se indica con las curvas γ , mientras que las curvas π representan la contribución de material grafítico ordenado. La región de $2\theta = 40-60$ indica la presencia de las nanopartículas de Fe.

Perfil de la curva	Área (%)	FWHM	Centro
Muestra M1			
Lorentz	64.90	2.30	25.08
Lorentz	35.10	0.82	26.11
Muestra M2			
Lorentz	70.06	2.07	25.12
Lorentz	29.94	0.73	26.10
Muestra M3			
Lorentz	59.69	2.27	24.92
Lorentz	40.31	1.44	25.96

Tabla 3.2 Resultados de la deconvolución de la señal correspondiente al plano cristalino (002) del grafito.

Los espectros obtenidos mediante espectroscopia Raman son mostrados en la [Figura 3.13](#). Se observan las bandas D y G típicas de los materiales grafiticos. La relación I_D/I_G muestra valores superiores a 0.79, lo que indica la presencia de material grafitico con defectos. El tamaño del cristal fue determinado mediante la ecuación de Tuinstra y Koenig, obteniendo valores de 8.5, 10.4 y 10.3 nm para M1, M2 y M3, respectivamente. Por medio de un proceso de deconvolución de las bandas D y G empleando curvas de Lorentz, se identificaron las bandas D_1 , D_2 y D' . La banda D_1 es asociada con defectos en los bordes, pudiendo estar relacionado con el precursor de nitrógeno empleado en la síntesis [\[53\]](#). La banda D_2 se atribuye a defectos topológicos y enlaces C-H [\[54\]](#), pudiendo relacionarse con las regiones obscuras observadas por TEM. Finalmente, la banda D' se relaciona con procesos de doble resonancia intravalles ocurridos en materiales grafiticos con defectos [\[55, 56\]](#). Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 3.3](#), se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

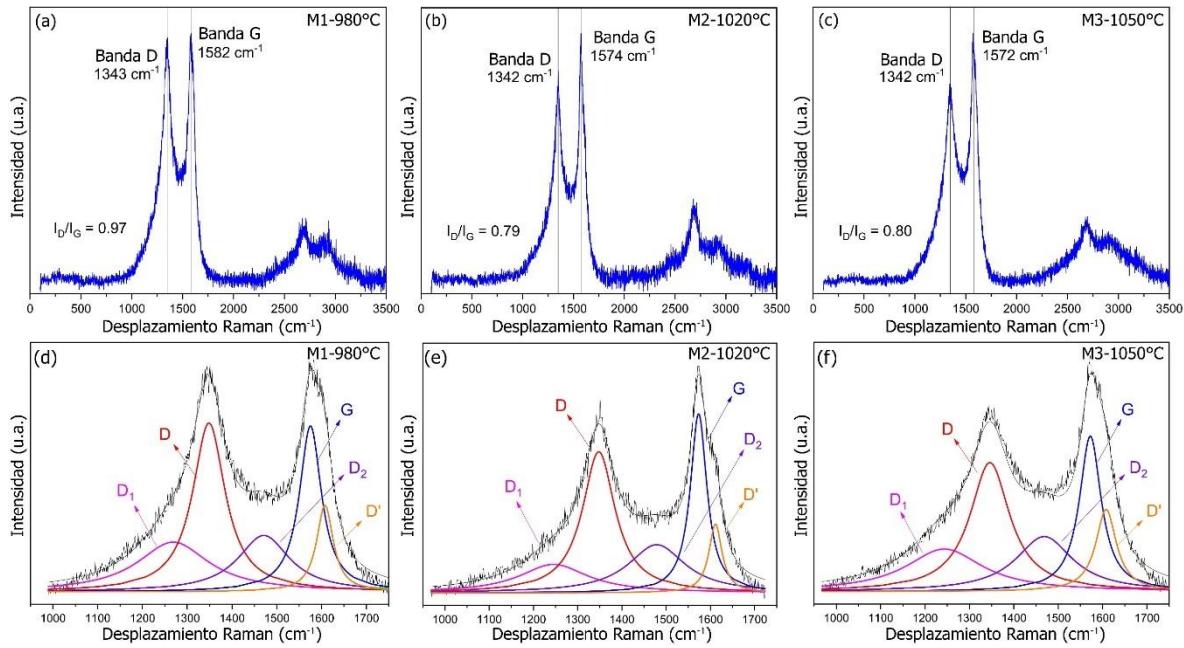


Figura 3.13 Espectros Raman de las fibras de carbono y deconvolución de las bandas D y G para: (a, d) muestra M1. (b, e) muestra M2. (c, f) muestra M3. La deconvolución se realizó empleando cinco curvas de Lorentz mostrando las bandas D₁, D, D₂, g y D'.

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Center (cm ⁻¹)
Muestra M1				
D ₁	Lorentz	19.26	194.85	1268.70
D	Lorentz	33.12	88.35	1348.47
D ₂	Lorentz	16.63	140.51	1470.98
G	Lorentz	22.23	60.14	1575.15
D'	Lorentz	8.76	44.97	1607.56
Muestra M2				
D ₁	Lorentz	13.71	188.63	1245.56
D	Lorentz	35.92	90.04	1347.73
D ₂	Lorentz	19.74	157.09	1478.67
G	Lorentz	23.49	45.64	1573.44
D'	Lorentz	7.14	36.12	1611.48
Muestra M3				
D ₁	Lorentz	18.12	210.78	1243.36
D	Lorentz	31.67	109.00	1346.07
D ₂	Lorentz	18.28	155.49	1468.44
G	Lorentz	21.40	59.87	1572.37
D'	Lorentz	10.53	56.23	1607.92

Tabla 3.3 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las muestras M1, M2 y M3.

La [Figura 3.14](#) muestra el estudio de la estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Este estudio se realizó bajo una atmósfera de oxígeno con un intervalo de aumento en la temperatura de 5 °C/min. Este estudio reveló que la estabilidad térmica de las esponjas es de 552.1, 588.9 y 579.9 °C para las muestras M1, M2 y M3, respectivamente. Comparando estas temperaturas de oxidación con lo reportado en la literatura se encontró que nuestro material resiste mayores temperaturas que las reportadas para nanotubos de carbono (265-560 °C) [\[57\]](#).

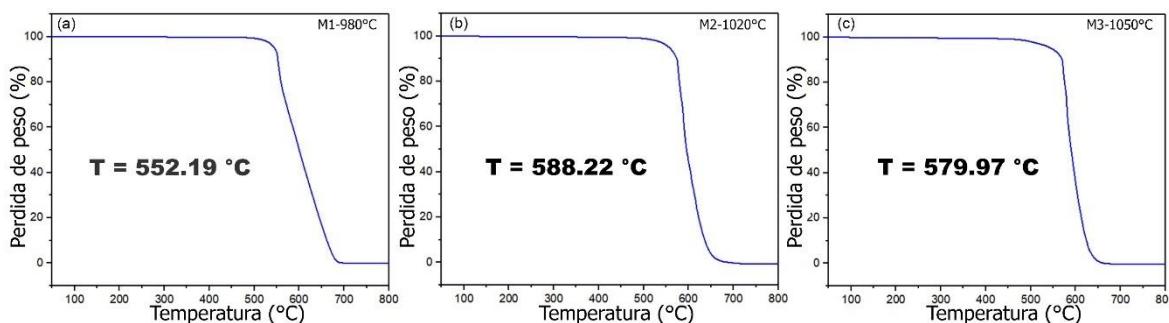


Figura 3.14 Análisis termogravimétrico mostrando la temperatura de descomposición térmica de las fibras de carbono (a) muestra M1. (b) Muestra M2. (c) Muestra M3.

La [Figura 3.15](#) muestra el estudio de la química superficial mediante la técnica de XPS. Los espectros XPS mostraron señales relacionadas con el carbono (C1s) y oxígeno (O1s). La composición elemental de las muestras M1, M2 y M3 se indica en los recuadros de las [Figuras 3.15a](#), [3.15d](#) y [3.15g](#) respectivamente. La deconvolución de los espectros de XPS de alta resolución de las señales de C1s y O1s permitió la identificación de las especies químicas presentes en la superficie de las esponjas. La deconvolución de C1s mostrada en las [Figuras 3.15b](#), [3.15e](#) y [3.15f](#) reveló altas concentraciones de C=C relacionados con carbono sp². De igual manera, se detectaron señales de C-H, C-C, C-O y C=O relacionados con los grupos funcionales aldehído, carboxilo, eter y carbonilo, localizados en la superficie de las esponjas. Es importante mencionar que la señal localizada en 283-284 eV asignada a enlaces C-H también puede ser relacionada con señales de carburo de hierro [\[58, 59\]](#) aun cuando los espectros XPS no mostraron ninguna señal de Fe. El

hecho de que el Fe no haya sido detectado por el equipo de XPS puede deberse a que como se vio en las [Figuras 3.8](#) y [3.11](#) correspondientes a SEM-BSE y TEM, las nanopartículas se encuentran dentro de las fibras quedando fuera del límite de detección del equipo, ya que este tiene una penetración de aproximadamente 10 nm. La deconvolución de la señal de O1s mostrada en las [Figuras 3.15c](#), [3.15f](#) y [3.15i](#) reveló la presencia de enlaces de C-O, C=O, C-O-C, COOH y FeOOH. Los resultados detallados de la deconvolución de cada elemento se muestran en las [Tablas 3.4](#) y [3.5](#), se indica la especie química, el perfil de banda utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM, y el centro que indica la localización de cada pico.

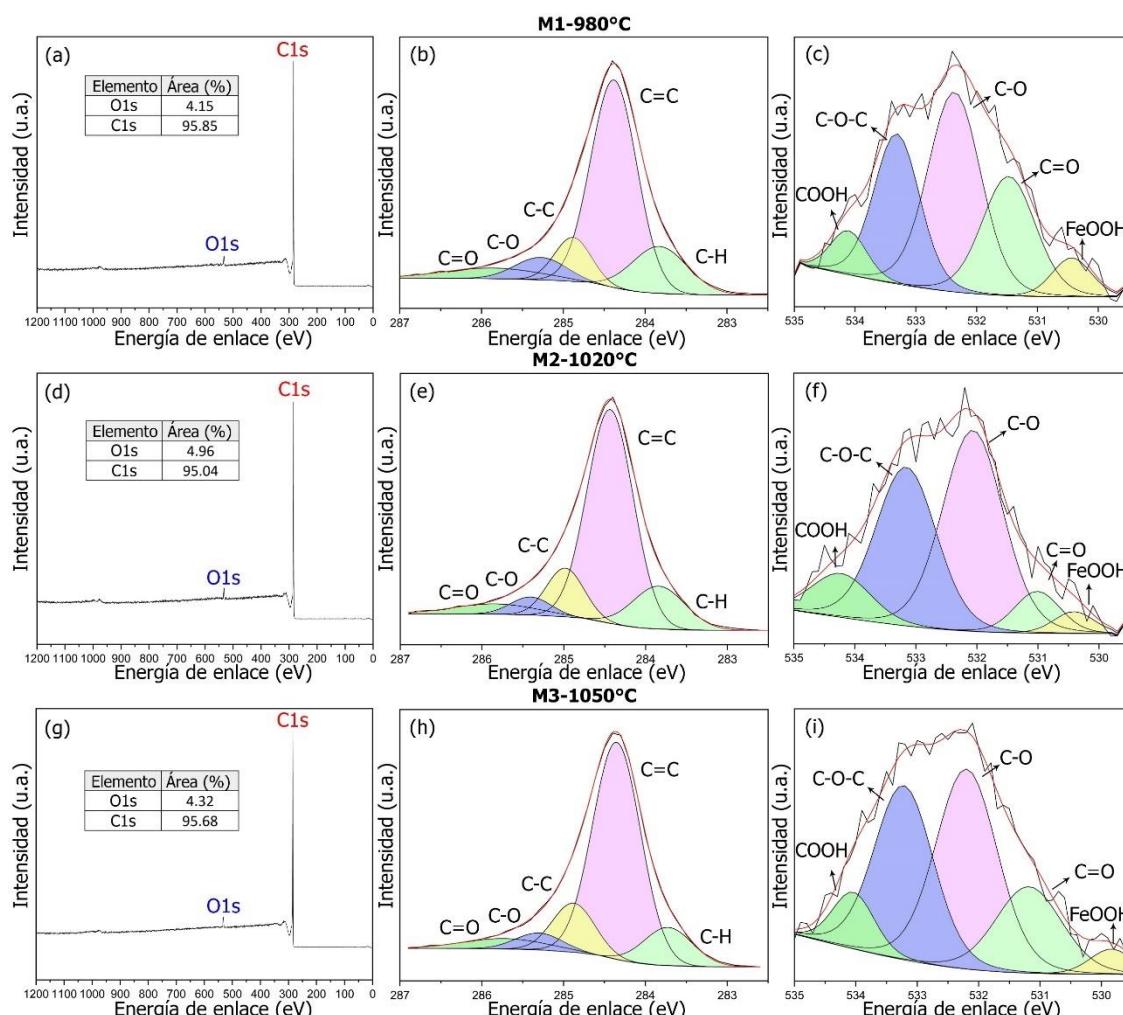


Figura 3.15 Espectros XPS de las esponjas de carbono sintetizadas a diferentes temperaturas. (a-c) Muestra M1. (d-f) muestra M2. (g-i) muestra M3. La primera columna corresponde al espectro XPS general. El porcentaje de cada elemento es mostrado en los recuadros colocados en la primera columna. Las columnas restantes corresponden a los XPS de alta resolución mostrando las diferentes especies químicas determinadas a través de la deconvolución de las señales de C 1s y O 1s.

Señal identificada	Grupo funcional	Perfil del pico	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
Muestra M1					
C=O	Carbonilo	Gaussian	6.49	1.41	285.86
C-O	Fenólico	Gaussian	7.22	0.74	285.27
C-C	Carbono sp ³	Gaussian	10.16	0.52	284.88
C=C	Carbono sp ²	Gaussian	59.94	0.66	284.38
C-H	Metilo/aldehído	Gaussian	16.18	0.79	283.82
Muestra M2					
C=O	Carbonilo	Gaussian	5.34	1.18	285.84
C-O	Fenólico	Gaussian	4.64	0.58	285.40
C-C	Carbono sp ³	Gaussian	11.76	0.54	284.98
C=C	Carbono sp ²	Gaussian	63.87	0.67	284.43
C-H	Metilo/aldehído	Gaussian	14.37	0.75	283.84
Muestra M3					
C=O	Carbonilo	Gaussian	4.90	0.67	285.30
C-O	Fenólico	Gaussian	5.31	1.19	285.72
C-C	Carbono sp ³	Gaussian	12.97	0.61	284.88
C=C	Carbono sp ²	Gaussian	65.19	0.69	284.35
C-H	Metilo/aldehído	Gaussian	11.63	0.70	283.72

Tabla 3.4 Resultados de la deconvolución de la señal C 1s obtenida mediante XPS de alta resolución.

Señal identificada	Grupo Funcional	Perfil del pico	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
Muestra M1					
COOH	Carboxilo	Lorentzian Asimétrico	5.92	0.70	534.11
C-O-C	Éter	Lorentzian Asimétrico	25.50	0.88	533.31
C-O	Fenólico	Lorentzian Asimétrico	39.18	1.02	532.27
C=O	Carbonilo	Lorentzian Asimétrico	23.68	1.03	531.47
FeOOH	Hidroxilo/óxidos de Fe	Lorentzian Asimétrico	5.72	0.76	530.44
Muestra M2					
COOH	Carboxilo	Lorentzian Asimétrico	9.53	1.14	534.23
C-O-C	Éter	Lorentzian Asimétrico	35.39	1.17	533.16
C-O	Fenólico	Lorentzian Asimétrico	44.81	1.17	532.07
C=O	Carbonilo	Lorentzian Asimétrico	7.04	0.88	531.01

FeOOH	Hidroxilo/óxidos de Fe	Lorentzian Asimétrico	3.23	0.77	530.41
Muestra M3					
COOH	Carboxilo	Lorentzian Asimétrico	7.45	0.80	534.04
C-O-C	Éter	Lorentzian Asimétrico	32.44	1.14	533.22
C-O	Fenólico	Lorentzian Asimétrico	38.78	1.18	532.20
C=O	Carbonilo	Lorentzian Asimétrico	17.92	1.27	531.18
FeOOH	Hidroxilo/óxidos de Fe	Lorentzian Asimétrico	3.41	0.82	529.84

Tabla 3.5 Resultados de la deconvolución de la señal O 1s obtenida mediante XPS de alta resolución.

En la [Figura 3.16a](#) se muestra un gráfico con las concentraciones de las especies que contienen oxígeno determinadas mediante los espectros de XPS de alta resolución de O 1s. Se observa que la muestra M2 es la que contiene la mayor cantidad de grupos éter, carboxilo y carbonilo, seguidos de la muestra M3 y finalmente la M1. La importancia de estos grupos funcionales está relacionada con propiedades de detección de VOCs, esto se mostrará más adelante. La [Figura 3.16b](#) muestra una representación de los posibles grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie de las esponjas. Los datos detallados de las concentraciones de oxígeno se muestran en la [Tabla 3.6](#).

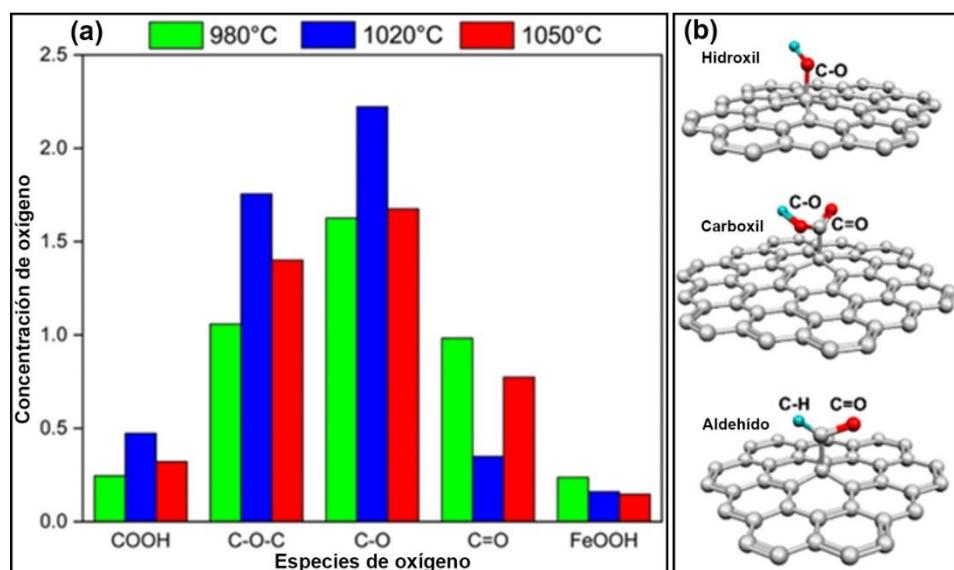


Figura 3.16 (a) Concentración de las especies que contienen oxígeno determinadas mediante la deconvolución de los XPS de alta resolución de O 1s. Las barras verdes, azules y rojas corresponden a las muestras M1, M2

y M3 respectivamente. (b) Representación de algunos de los posibles grupos funcionales localizados en la superficie de las esponjas.

Señal	Concentración de ox	Porcentaje (%)
Muestra M1		
COOH	0.24	5.92
C-O-C	1.06	25.5
C-O	1.62	39.18
C=O	0.98	23.68
FeOOH	0.24	5.72
Muestra M2		
COOH	0.47	9.53
C-O-C	1.75	35.39
C-O	2.22	44.81
C=O	0.35	7.04
FeOOH	0.16	3.23
Muestra M3		
COOH	0.32	7.45
C-O-C	1.40	32.44
C-O	1.67	38.78
C=O	0.77	17.92
FeOOH	0.15	3.41

Tabla 3.6 Datos detallados de la concentración de las especies que contienen oxígeno determinadas mediante la deconvolución de los XPS de alta resolución de O 1s

3.8 Fabricación de un sensor químico para detectar vapor de acetona empleando las esponjas de carbono

Una de las potenciales aplicaciones que tienen las esponjas de carbono es servir como material sensitivo para la fabricación de sensores que tienen la capacidad de detectar VOCs. La detección de vapor de acetona es de gran importancia debido a que esta molécula puede ser muy peligrosa para la salud del ser humano si hay una exposición prolongada. En personas con diabetes la concentración de acetona en el aliento puede servir como indicativo para detectar y prevenir complicaciones como la cetoacidosis. Debido a la importancia de la detección de esta molécula, se construyó un sensor con finalidad de conocer si nuestro material tiene propiedades para ser utilizado como sensor. El diseño del sensor y el estudio de sus propiedades

fue desarrollado por el Laboratorio de Medio Ambiente y Energías Renovables del Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara.

Para la fabricación del sensor se realizó un proceso de recubrimiento que consiste en moler la esponja hasta formar un polvo, para posteriormente ser mezclado con etilenglicol en un mortero de agata hasta conseguir una pasta. La pasta se extendió sobre un sustrato cerámico con electrodos de oro interdigitados hasta formar una película de aproximadamente 500 μm de espesor. Para remover el etilenglicol, el sensor fue calentado a 300 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas. Los distintos sensores fueron etiquetados como sensor 980, 1020 y 1050, de acuerdo con las temperaturas de síntesis de las esponjas M1, M2 y M3, respectivamente. En la [Figura 3.17](#) se muestra una representación esquemática y una fotografía real del sensor construido en las instalaciones de la Universidad de Guadalajara tomando como material sensitivo a las esponjas de carbono desarrolladas en esta tesis.

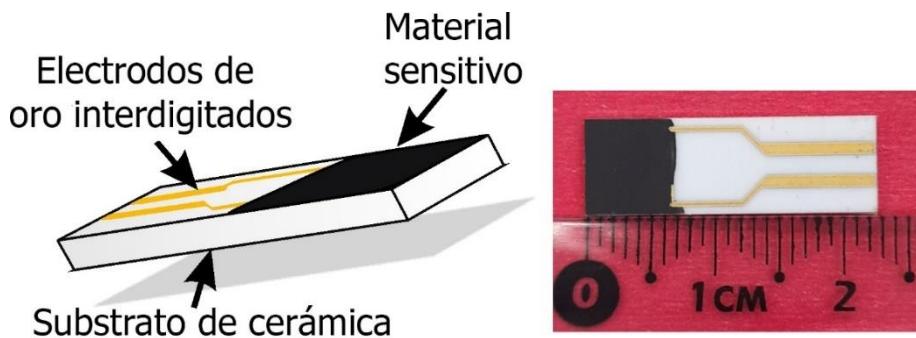


Figura 3.17 (a) Representación esquemática del sensor, mostrando las partes que componen al dispositivo. (b) Fotografía real del sensor. La Ilustración y el sensor fueron desarrollados en las instalaciones de la Universidad de Guadalajara. Las esponjas de carbono desarrolladas en esta tesis fueron utilizadas como material sensitivo utilizado para la construcción del sensor.

Las mediciones de las propiedades para detectar el vapor de acetona fueron realizadas a temperatura ambiente en condiciones de humedad de 35%. El sensor fue colocado en una cámara compuesta por un matraz de varias bocas de 500 mL, posteriormente se inyectó una cierta cantidad de acetona líquida dentro de una zona caliente de la cámara a través de una micro-jeringa. Las concentraciones del vapor de acetona que van desde 1 a 100 ppm fueron determinadas mediante la siguiente formula:

$$V_{in} = \frac{V_{ch} CM}{22.4 \rho}$$

Donde V_{in} es el volumen de acetona inyectada en μL , V_{ch} es el volumen de la cámara, C es la concentración de acetona, M es el peso molecular de la acetona (g/mol) y ρ es la densidad de la acetona en (g/mL). Los cambios en la resistencia del sensor fueron colectados mediante una unidad de adquisición/commutación de datos mediante el software LabView. La respuesta del sensor se definió mediante la siguiente fórmula:

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 \%$$

Donde R_a es la resistencia del sensor en el aire, R_g es la resistencia en presencia de acetona [60]. La respuesta y el tiempo de recuperación fueron definidos como el tiempo requerido para que el sensor alcance el 90 % del total de la resistencia en presencia de acetona y aire, respectivamente.

3.8.1 Pruebas de detección de vapor de acetona realizadas a los sensores formados por esponjas de carbono

A continuación, se muestran los resultados de las mediciones del sensor ante vapor de acetona. Los distintos sensores fueron etiquetados como sensor 980, 1020 y 1050, de acuerdo con las temperaturas de síntesis de las esponjas M1, M2 y M3, respectivamente.

En la [Figura 3.18a](#) se muestra la capacidad del sensor para detectar diferentes concentraciones del vapor de acetona que van desde 1 a los 100 ppm, a temperatura ambiente. La respuesta de los sensores en concentraciones de 100 ppm fue de 3.03, 1.12 y 0.7 % para los sensores 1020, 1050 y 980, respectivamente. Puede notarse que la mejor respuesta fue para el sensor 1020, esto puede estar relacionado con las altas concentraciones de oxígeno previamente vistas en los análisis de XPS. La [Figura 3.18b](#) muestra las curvas de calibración de los sensores ante el vapor de acetona, se observa que la respuesta de los tres sensores tiene un

comportamiento exponencial cuando las concentraciones de acetona se incrementan de 1 a 100 ppm. Un resultado interesante es que las esponjas pueden detectar bajas concentraciones de acetona con límites de detección de 1 ppm de vapor de acetona, esto es importante ya que nuestro sensor presenta un límite de detección que entra en el intervalo de la concentración de acetona (0.5 – 1250 ppm) presente en el aliento exhalado por una persona diabética [40]; esto es un indicativo de que el sensor desarrollado con nuestras esponjas tiene potenciales aplicaciones para ser utilizado para la emisión de un diagnóstico de diabetes a partir del aliento de una persona.

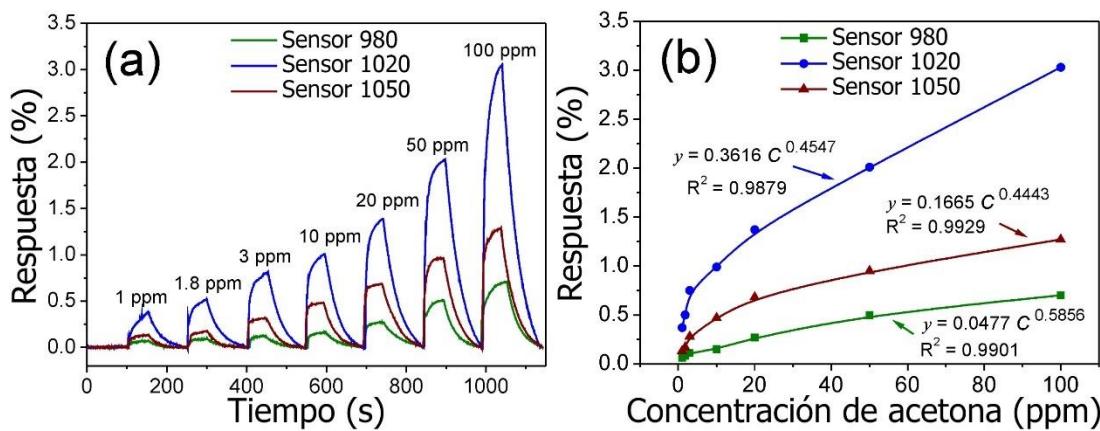


Figura 3.18 (a) Capacidad de detección de vapor de acetona del dispositivo desarrollado haciendo uso de las esponjas de carbono sintetizadas a 980, 1020 y 1050 °C. Se demuestra que las esponjas pueden detectar vapor de acetona en intervalos de concentración de 1 a 100 ppm. (b) Curvas de calibración de los sensores mostrando que las esponjas son sensivas a bajas concentraciones de vapor de acetona.

En la [Figura 3.19](#) se indican los tiempos de respuesta de los sensores mostrando valores de 4, 12.3 y 6.2 segundos para los sensores 980, 1020 y 1050, respectivamente. Los tiempos de recuperación de los sensores van de los 63 a los 84 segundos. Estos valores son buenos comparados con los largos tiempos de recuperación que presentan los CNTs que van desde 20 a 600 segundos [61].

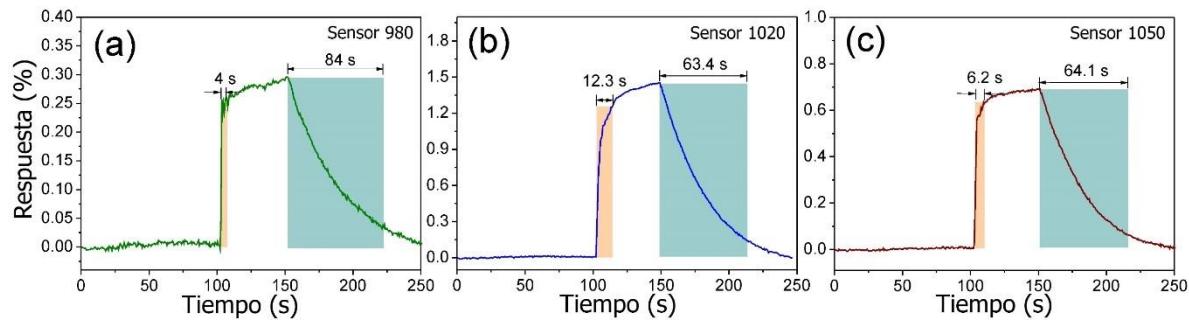


Figura 3.19 (a) Tiempos de respuesta y de detección de vapor de acetona del sensor desarrollado con las esponjas de carbono (a) Sensor 980. (b) Sensor 1020. (c) Sensor 1050.

En la [Figura 3.20](#) se muestra el análisis de la estabilidad del sensor ante concentraciones de acetona de 20 ppm, revelando que la respuesta se mantiene estable durante un tiempo de 30 días. La determinación de estabilidad de un sensor es de gran importancia, ya que se busca que estos dispositivos puedan mantener sus propiedades para ser utilizados durante largos períodos de tiempo.

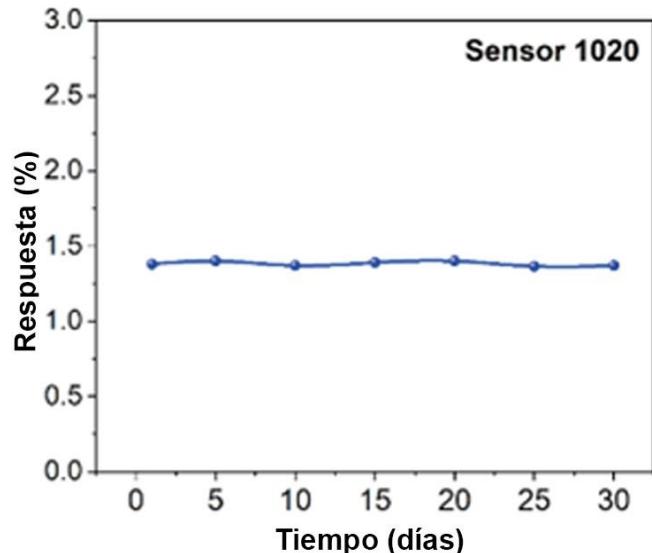


Figura 3.20 Curva de estabilidad del sensor 1020 mostrando que sus propiedades se mantienen estables durante 30 días ante concentraciones de 20 ppm de acetona.

Material sensitivo	Respuesta (Ra/Rg) (%)	Concentración de acetona (ppm)	Temperatura (°C)	Límite de detección (ppm)	Referencias
0.6% CNT/Fe ₂ O ₃	3.2	100	220	80	[44]
Ag-CNT	1.90	100	RT	50	[62]
Au-CNT	2.15	100	RT	50	[63]
MWCNT	0.64	17.17	RT	4.03	[64]
Esponjas de carbono formada por fibras de C	3.03	100	RT	1	Este trabajo

Tabla 3.7 Comparativa entre las propiedades de detección de vapor de acetona de diferentes sensores desarrollados con CNTs.

Las pruebas de detección de acetona demostraron que los sensores desarrollados con nuestras esponjas presentan un mejor desempeño que los sensores desarrollados mediante nanotubos tal como se muestra en la [Tabla 3.7](#) [44, 62-64]. Esto demuestra que nuestras esponjas tengan un alto potencial para ser utilizadas como sensores para la detección de acetona con límites de detección bajas y en condiciones ambientales.

Como información adicional, en la [Figura 3.21](#) se muestran fotografías digitales de las esponjas con una gota de agua colocada en la superficie, puede observarse que la gota se mantiene sobre la superficie manteniendo un ángulo de contacto alto, lo que indica que las esponjas tienen un carácter parcialmente hidrófobo. Esta característica y puede ser aprovechada en aplicaciones de remoción de aceites y/o solventes orgánicos en mantos acuíferos, tal como fue reportado por Cao y col. [65].

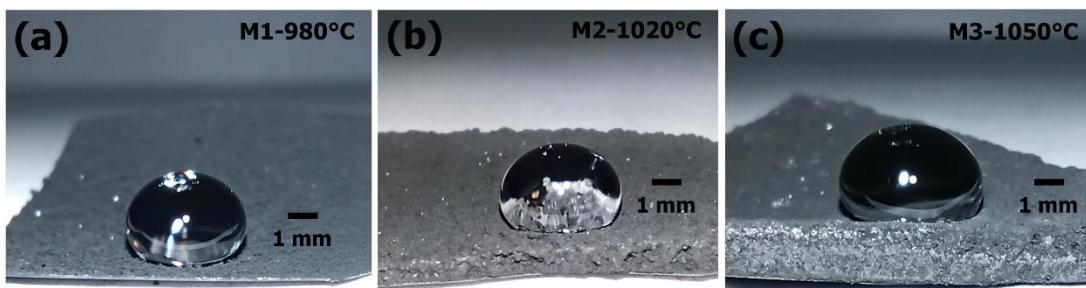


Figura 3.21 Fotografías digitales de una gota de agua colocada sobre la superficie de las esponjas mostrando el carácter hidrófobo de estos materiales.

3.9 Conclusión.

En este capítulo se desarrollaron materiales de tipo esponja formadas por fibras de carbono irregulares por medio del método de CVD modificado con dos nebulizadores. Las micrografías de SEM mostraron que la temperatura de síntesis influye en la morfología y los diámetros de las fibras, ya que, al aumentar la temperatura los diámetros de las fibras aumentan. Los patrones de difracción de XRD revelaron cambios en la cristalinidad de las fibras de carbono provocados por el incremento de material grafitico expandido. Los análisis de XPS mostraron que en la superficie de las esponjas se encuentran especies químicas que contiene oxígeno, tales como grupos éster, carbonilos, hidroxilos, carboxilos y aldehídos. Mediante espectroscopia Raman se muestra que las fibras están compuestas por material grafitico con defectos de bordes y defectos superficiales. La estabilidad térmica medida mediante TGA mostró que las fibras presentan temperaturas de oxidación en rangos de 522 a 579 °C, mostrando una mayor estabilidad térmica comparada con la reportada para nanotubos de carbono. Finalmente, se demostró que las esponjas de carbono pueden ser utilizadas como material sensitivo en el desarrollo de sensores para detectar vapor de acetona. El rango de detección de vapor de acetona (1-100 ppm), la estabilidad de las propiedades de adsorción en el tiempo, la rápida respuesta (4-12 s) y el bajo tiempo de recuperación (60-84 s) de los sensores, permite que nuestras esponjas puedan ser consideradas como un material sensitivo para el desarrollo de sensores que tengan la capacidad de detectar compuestos orgánicos.

3.10 Referencias

- [1] T. Roberts. **The Carbon Fiber Industry: Global Strategic Market Evaluation 2006–2010.** *Mater. Technol. Pub.*, 237, 93-177, 2006.
- [2] X.-F. Wu, A. Rahman, Z. Zhou, D. D. Pelot, S. Sinha-Ray, B. Chen, S. Payne, A. L. Yarin. **Electrospinning core-shell nanofibers for interfacial toughening and self-healing of carbon-fiber/epoxy composites.** *J. Appl. Polym. Sci.*, 129, 1383-1393, 2019.
- [3] S. N. Arshad, M. Naraghi, I. Chasiotis. **Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile.** *Carbon*, 49, 1710-1719, 2011
- [4] A. Chaudhary, V. Gupta, S. Teotia, S. Nimanpure, D. K. Rajak. **Electromagnetic Shielding Capabilities of Metal Matrix Composites.** *Encyclopedia of Materials: Composites*, 1, 428-441, 2021.
- [5] S. A. Mirdehghan. **Engineered Polymeric Fibrous Materials.** *J. Text. Inst. Book Series*, 1-58, 2021.
- [6] C. Wang, B. Li, L. Peng, W. He, L. Zhao, K. Li. **CVD Treatment of Carbon Fibers and Evaluation of Their Dispersion in CFRC.** *Mater. Sci. Appl.*, 8, 649-661, 2017.
- [7] X. Huang. **Fabrication and Properties of Carbon Fibers.** *Mater. (Basel)* 2, 4, 2369-2403, 2009.
- [8] L. P. Kobets, I. S. Deev. **Carbon fibres: Structure and mechanical properties.** *Compos. Sci. Technol.*, 57, 1571-1580, 1997.
- [9] M. Pacheco, J. Pacheco, R. Valdivia. **Synthesis of Carbon Nanofibers by a Glow-Arc Discharge.** *Nanofibers*, ISBN 978-953-7619-86-27, 2010.
- [10] Y. Chen, F. Fang, R. Abbel, M. Patel, K. Parker. **Rapid Fabrication of Renewable Carbon Fibres by Plasma Arc Discharge and Their Humidity Sensing Properties.** *Sensores*, 21, 5, 1911, 2021.
- [11] M. Kumar, M. Hietala, K. Oksman. **Lignin-Based Electrospun Carbon Nanofibers.** *Front. Mater.*, 6, 62, 2019.
- [12] A. Bengtsson, A. Bengtsson, P. Hecht, J. Sommertune, M. Ek, M. Sedin, E. Sjöholm. **Carbon Fibers from Lignin–Cellulose Precursors: Effect of Carbonization Conditions.** *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8, 17, 6826-6833, 2020.

- [13] A. Mohamed. *Chapter Eight - Synthesis, Characterization, and Applications Carbon Nanofibers. Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, 243-257, 2019.
- [14] Y. M. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, M. A. Atieh. *A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method. Materials*, 11, 822, 2018.
- [15] Y. Miyasaka, A. Matsuyama, A. Nakamura, J. Temmyo. *Graphene segregation on Ni/SiO₂/Si substrates by alcohol CVD method. Phys. Status Solidi C*, 8, 577-579, 2011.
- [16] G.-B. Zheng, K. Kouda, H. Sano, Y. Uchiyama, Y.-F. Shi, H.-J. Quan. *A model for the structure and growth of carbon nanofibers synthesized by the CVD method using nickel as a catalyst. Carbon*, 42, 3, 635-640, 2004.
- [17] Y. A. Kasumov, A. Shailos, I. I. Khodos, V. T. Volkov, V. I. Levashov, V. N. Matveev, S. Guéron, M. Kobylko, M. Kociak, H. Bouchiat, V. Agache, A. S. Rollier, L. Buchaillot, A. M. Bonnot, A. Y. Kasumov. *CVD growth of carbon nanotubes at very low pressure of acetylene. Appl. Phys. A*, 88, 687-691, 2007.
- [18] D.-H. Kuo, M.-Y. Su, W.-R. Chen. *Fast Rate Growth of Organized Carbon Nanotubes by CVD Using Iron Pentacarbonyl as Gas-Phase Catalyst. Chem. Vap. Depos.*, 12, 6, 395-402, 2006.
- [19] J. K. McDonough, Y. Gogotsi. *Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications. Electrochem. Soc. Interface*, 22, 61, 2013.
- [20] L. Xia, L. Huang, Y. Qing, X. Zhang, Y. Wu, W. Jiang, X. Lu. *In-situ Filling Hydrogel Electrolyte into Robust Carbon Sponge: A Type Omni-Healable Electrode for Flexible Supercapacitors. J. Mater. Chem. A*, 8, 7746-7755, 2020.
- [21] J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, X. Jia, D.A. Cullen, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D.J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M.S. Dresselhaus, M. Terrones. *Bulk production of a new form of sp₂ carbon: crystalline graphene nanoribbons. Nano Lett.*, 8, 2773-2778, 2008.
- [22] J. Ortiz-Medina, M. L. García-Betancourt, X. Jia, R. Martínez-Gordillo, M. A. Pelagio-Flores, D. Swanson, A. L. Elías, H. R. Gutiérrez, E. Gracia-Espino, V.

- Meunier, J. Owens, B. G. Sumpter, E. Cruz-Silva, F. J. Rodríguez-Macías, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, M. S. Dresselhaus, H. Terrones, M Terrones. [Nitrogen doped graphitic nanoribbons: synthesis, characterization, and transport.](#) *Adv. Funct. Mater.*, 23, 3755, 2013.
- [23] C. Xu, Y. Shen, J. Li, Y. Zhang, Z. Luo, H. She. [Robust superhydrophobic carbon fiber sponge used for efficient oil/corrosive solution mixtures separation.](#) *Vacuum*, 141, 57-61, 2017.
- [24] D. Zong, X. Zhang, X. Yin, F. Wang, J. Yu, S. Zhang, B. Ding. [Electrospun Fibrous Sponges: Principle, Fabrication, and Applications.](#) *Adv. Fiber Mater.*, 4, 1434-1462, 2022.
- [25] Z. Kang, R. Johnson, J. Mi, S. Bondi, M. Jiang, J. Gillespie, W. J. Lackey, S. Stock, K. More. [Microstructure of carbon fibers prepared laser CVD.](#) *Carbon*, 42, 2721-2727, 2004.
- [26] M. Zou, W. Zhao, H. Wu, H. Zhang, W. Xu, L. Yang, S. Wu, Y. Wang, Y. Chen, L. Xu, A. Cao. [Single Carbon Fibers with a Macroscopic-Thickness, 3D Highly Porous Carbon Nanotube Coating.](#) *Adv. Mat.*, 30, 13, 1704419, 2018.
- [27] T. Xu, J. Song, W. Lin, B. Fu, X. Guo, X. Huang, H. Wu, X. Zhang. [A freestanding carbon submicro fiber sponge as high-efficient bioelectrochemical anode for wastewater energy recovery and treatment.](#) *Appl. Energy*, 281, 115913, 2021.
- [28] A. D. Martínez-Iniesta, A. Morelos-Gómez, M. Endo, J. P. Morán-Lázaro, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. [Graphitic spheres by pyrolyzing toluene–ferrocene–thiophene in a chemical vapor deposition experiment.](#) *J. Mater. Sci.*, 58, 2170-2187, 2023.
- [29] K. Zhu, Y.-Y. Shang P.-Z. Sun, Z. Li, X.-M. Li, J.-Q. Wei, K.-L. Wang, D.-H. Wu, A.-Y. Cao, H.-W. Zhu. [Oil spill cleanup from sea water by carbon nanotube sponges.](#) *Front. Mater. Sci.*, 7, 2, 170-176, 2013.
- [30] Z. Dai, L. Liu, X. Qi, J. Kuang, Y. Wei, H. Zhu, Z. Zhang. [Three-dimensional Sponges with Super Mechanical Stability: Harnessing True Elasticity of Individual Carbon Nanotubes in Macroscopic Architectures.](#) *Sci. Rep.*, 6, 18930, 2015.

- [31] A. J. Cortés-López, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. **Oxygenated Surface of Carbon Nanotube Sponges: Electroactivity and Magnetic Studies.** *ACS Omega*, 4, 18011-18022, 2019.
- [32] Y. Gong, M.-d. Liao, P. Liu, Y.-z. Jin, J. Chen, Y.-j. Tang. **Large-scale Synthesis of Carbon Fiber Sponges by Chemical Vapor Deposition.** *Chem. Lett.*, 49, 5, 542-545, 2020.
- [33] C. L. Rodríguez-Corvera, J. L. Fajardo-Díaz, A. J. Cortés-López, L. E. Jiménez-Ramírez, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. **Nitrogen-doped Carbon Fiber Sponges by Using Different Nitrogen Precursors: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Activity.** *Mater. Today Chem.*, 14, 100200, 2019.
- [34] J. L. Fajardo-Díaz, C. L. Rodríguez-Corvera, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. **Furan and Pyran Functional Groups Driven the Surface of Nitrogen-Doped Nanofiber Sponge.** *ChemNanoMat.*, 6, 672-684, 2020.
- [35] J. Kuar, K. Anand, A. Kaur, R. C. Singh. **Sensitive and selective acetone sensor based on Gd doped WO₃/reduced graphene oxide nanocomposite.** *Sens. Actuators B Chem.*, 258, 1022-1035, 2017.
- [36] J. Kuar, K. Anand, N. Kohli, A. Kaur, R. C. Singh. **Temperature dependent selective detection of hydrogen and acetone using Pd doped WO₃/Reduced graphene oxide nanocomposite.** *Chem. Phys. Lett.*, 701, 115-125, 2018.
- [37] Y. Obeidat, A. M. Rawashdeh, A. Hammoudeh, R. Al-Assi, A. Dagamseh, Q. Qananwah. **Acetone sensing in liquid and gas phases using cyclic voltammetry.** *Sci. Rep.*, 12, 11010, 2022.
- [38] V. Ruzsányi, M. P. Kalapos. **Breath acetone as a potential marker in clinical practice.** *Breath Res.*, 11, 2, 024002, 2017.
- [39] M. V. Kathy, S. L. Sergei, C. C. Stephen. **Breath acetone is a reliable indicator of ketosis in adults consuming ketogenic meals.** *Am. J. Clin. Nutr.*, 76, 1, 65-70, 2002.
- [40] J. C. Anderson. **Measuring Breath Acetone for Monitoring Fat Loss: Review.** *Obesity (Silver Spring)*, 23, 12, 2327-2334, 2015.
- [41] S. Das, P. L. Mahapatra, P. P. Mondal, T. Das, M. Pal, D. Saha. **A highly sensitive cobalt chromite thick film based trace acetone sensor with fast response**

and recovery times for the detection of diabetes from exhaled breath. *Mat. Chem. Phys.*, 262, 124291, 2021.

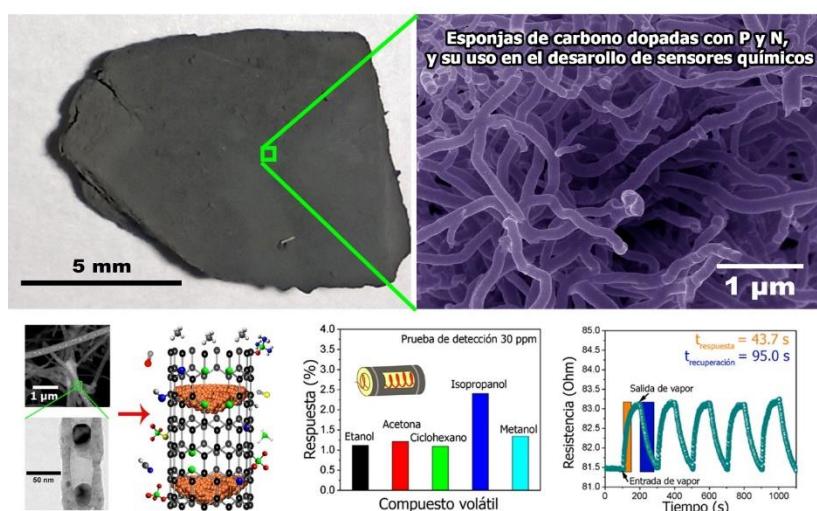
- [42] M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, M. Pal. Enhanced and selective acetone sensing properties of SnO₂-MWCNT nanocomposites: Promising materials for diabetes sensor. *Mater. Des.*, 115, 158-164, 2017.
- [43] S. Chakraborty, M. Pal. Highly selective and stable acetone sensor based on chemically prepared bismuth ferrite nanoparticles. *J. Alloy. Comp.*, 787, 1204-1211, 2019.
- [44] Q. Tan, J. Fang, W. Liu, J. Xiong, W. Zhang. Acetone sensing properties of a gas sensor composed of carbon nanotubes doped with iron oxide nanopowder. *Sensors*, 15, 11, 28502–28512, 2015.
- [45] S. Kundu, I. Subramanian, M. Narjinary, R. Manna. Enhanced performance of γ-Fe₂O₃: WO₃ nanocomposite towards selective acetone vapor detection. *Ceram. Int.*, 42, 6, 7309-7314, 2016.
- [46] H. Zhang, J. Xiao, Y. Wang, L. Zhang, G. Zhao, H. Yang, H. Wang. A portable acetone detector based on SmFeO₃ can pre-diagnose diabetes through breath analysis. *J. Alloys Compd.*, 922, 166160, 2022.
- [47] A. D. Martínez-Iniesta, E. Muñoz-Sandoval, J. P. Morán-Lázaro, A. Morelos-Gómez, F. López-Urías. Nitrogen-phosphorus codoped carbon nanotube sponges for detecting volatile organic compounds: experimental and DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25, 2546-2565, 2023.
- [48] E. Muñoz-Sandoval, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, A. J. Cortés-López, F. López-Urías. Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. *Sci. Rep.* 8, 2983, 2018.
- [49] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B*, 75, 153401, 2007.
- [50] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science*, 323, 610-613, 2009.

- [51] M. Pumera, C. H. A. Wong. *Graphane and hydrogenated graphene*. *Chem. Soc.*, 42, 5987-5995, 2013.
- [52] P. Vecera, J. C. Chacon-Torres, T. Pichler, S. Reich, H. R. Soni, A. Gorling, K. Edelthalhammer, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch. *Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy*. *Nat. Commun.*, 8, 15192, 2017.
- [53] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401, 2006.
- [54] N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press., ISBN: 978-0-12-182554-6, 2000.
- [55] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorioa, R. Saito. *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 1276–1290, 2007.
- [56] S. Maldonado, S. Morin, K. J. Stevenson. *Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping*. *Carbon*, 44, 1429–1437, 2006.
- [57] T. Takahashi, K. Tsunoda, H. Yajima, T. Ishii. *Dispersion and Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Carboxymethylcellulose*. *Jpn. J. App. Phys.*, 43, 3636-3639, 2004.
- [58] Y. Li, Z. Li, A. Ahsen, L. Lammich, G. J. A. Mannie, J. W. H. Niemantsverdriet, J. V. Lauritsen. *Atomically Defined Iron Carbide Surface for Fischer–Tropsch Synthesis Catalysis*. *ACS Catal.*, 9, 1264-1273, 2019.
- [59] H. Libenská, J. Hanuš, T. Košutová, M. Dopita, O. Kylián, M. Cieslar, A. Choukourov, H. Biederman. *Plasma-based synthesis of iron carbide nanoparticles*. *Plasma Process. Polym.*, 17, 2000105, 2020.
- [60] C. Wang, Z.-G. Wang, R. Xi, L. Zong, S.-H. Zhang, L.-J. Wang, G.-B. Pan. *In situ synthesis of flower-like ZnO on GaN using electrodeposition and its application as ethanol gas sensor at room temperature*. *Sens. Actuators B Chem.*, 292, 270–276, 2019.

- [61] M. N. Norizan, M. H. Moklis, S. Z. N. Demon, N. A. Halim, A. Samsuri, I. S. Mohamad, V. F. Knight, N. Abdullah. [Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors](#). *RSC Adv.*, 10, 43704-43732, 2020.
- [62] S.-J. Young, Y.-H. Liu, Z.-D. Lin, K. Ahmed, MD N. I. Shiblee, S. Romanuik, P. K. Sekhar, T. Thundat, L. Nagahara, S. Arya, R. Ahmed, H. Furukawa, A. Khosla. [Multi-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Acetone Gas Sensing at Room Temperature](#). *J. Electrochem. Soc.*, 167, 167519, 2020.
- [63] S. -J. Young, Z. -D. Lin. [Acetone gas sensors composed of carbon nanotubes with adsorbed Au nanoparticles on plastic substrate](#). *Microsyst. Technol.*, 24, 3973–3976, 2018.
- [64] I. Hafaiedh, W. Elleuch, P. Clement, E. Llobet, A. Abdelghani. [Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection](#). *Sens. Actuators B Chem.*, 182, 344–350. 2013.
- [65] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu. [Carbon Nanotube Sponges](#). *Adv. Mater.*, 22, 617-621, 2010.

Capítulo 4. Esponjas de carbono dopadas con P y N, y su uso como sensores para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

4.1 Resumen.



En este capítulo se muestra el estudio de las propiedades de detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés, "Volatile Organic Compounds") usando esponjas de carbono dopadas con fósforo y nitrógeno. Las

esponjas fueron producidas mediante el método de CVD modificado con dos nebulizadores a 1020 °C durante 60 min. Mediante SEM se determinó que las esponjas están compuestas por nanotubos entrelazados por el efecto de uniones y codos influenciados por el dopaje. Las micrografías de HRTEM revelaron que el dopaje genera defectos en la topología de los nanotubos, tales como bifurcaciones y capas discontinuas. Mediante un mapeo elemental realizado por TEM, se determinó que el P, N y C se encuentran distribuidos uniformemente en los nanotubos. El nivel y grado de grafitización se estudió mediante XRD y espectroscopia Raman. Los espectros obtenidos por FTIR demuestran que las esponjas contienen grupos funcionales de P, N, O y C. Por medio de un análisis por XPS se determinó que la química superficial de las esponjas está compuesta por

especies de C, P, N y O. Por medio de los resultados de las caracterizaciones, se propone un mecanismo de crecimiento en donde se trata de explicar cómo se forman las esponjas de carbono. Los materiales de tipo esponja fueron utilizados para el desarrollo de un sensor y se estudiaron sus propiedades de detección de VOCs ante vapor de etanol, acetona, ciclohexano, isopropanol y metanol, en concentraciones de 5 a 50 ppm y temperaturas de operación de 25 a 100 °C. La mejor respuesta de detección se obtuvo ante el vapor de isopropanol (2.4 %) en concentraciones de 30 ppm a 65 °C mostrando tiempos de respuesta y de recuperación de 43.7 y 95 segundos, respectivamente.

4.2 Efecto del fósforo y el nitrógeno en las propiedades electrónicas de las esponjas de carbono

El fósforo y el nitrógeno son elementos utilizados para el dopaje de esponjas de carbono, se ha demostrado que tanto el fósforo como el nitrógeno pueden incorporarse dentro de la red grafítica de las nanoestructuras de carbono, alterando su morfología y generando defectos topológicos, algunos ejemplos son las bifurcaciones producidas por la formación de hibridaciones sp^3 del P con el C [1]; o la formación de curvaturas encargadas de cerrar los bordes de las nanoestructuras promovidas por el nitrógeno [2]. Estudios teóricos que describen las propiedades electrónicas de una estructura de carbono tipo “Y” sin dopajes, dopada con fósforo y nitrógeno en forma de dopaje individual y de co-dopaje fue presentada por López-Urías y colaboradores [3]. En este trabajo se demuestra que la energía de enlace es muy sensitiva con las posiciones en las que son colocados los elementos dopantes. En la [Figura 4.1](#) se muestra el modelo teórico realizado por López-Urías, el cual corresponde a una estructura tipo Y compuesta por anillos pentagonales, hexagonales y heptagonales. Para los estudios teóricos, los elementos fueron colocados variando la posición a lo largo de la estructura (las posiciones son señaladas con los números 1 a 19). Para el caso donde se utilizó dopaje con P y el co-dopaje con NP se demostró que la menor energía se encuentra en zonas con anillos pentagonales (curvaturas positivas) y que disminuye a medida que los

dopantes son movidos a zonas con anillos heptagonales (curvaturas negativas). Para el caso donde se utilizó únicamente nitrógeno, se encontró que las energías de enlace son similares a las encontradas en la estructura tipo Y sin dopaje, la comparativa entre las energías de enlace de las estructuras dopadas, co-dopadas y sin dopaje se muestra en la [Figura 4.1a](#), puede observarse que la energía cambia en función de la localización de los dopantes. En este mismo trabajo, también se estudiaron las fuerzas de enlace entre P-C y N-P, estos resultados se muestran en la [Figura 4.1b](#). En ambos casos, se encontró que la distancia interatómica disminuye en zonas dominadas por curvaturas gaussianas negativas. Estos estudios también mostraron el efecto de los dopantes en la carga electrónica. En la [Figura 4.1c](#) se muestra que el P tiene su carga máxima alrededor de zonas con anillos heptagonales. Sus resultados también demostraron que en el caso del co-dopaje con NP, el N reduce la carga electrónica adquirida por el P. Finalmente, sus resultados mostraron que las zonas con curvatura gaussiana positiva dopadas con P tienen la mayor carga electrónica, lo que podría ser de utilidad en aplicaciones donde se requiera una elevada actividad catalítica.

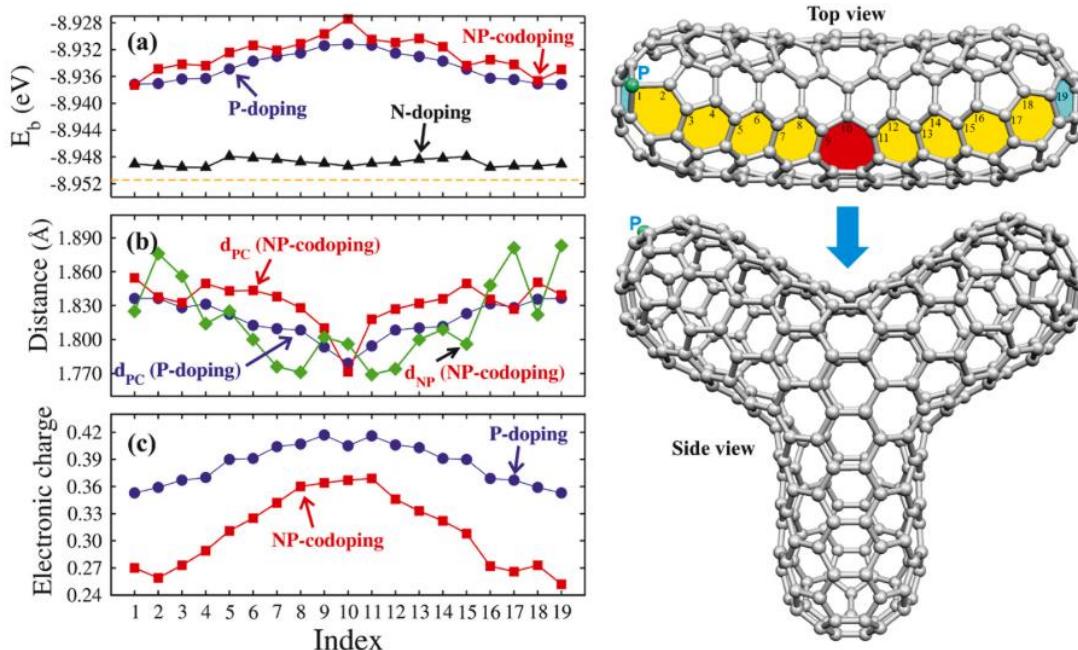


Figura 4.1 Estudio de las propiedades electrónicas de una estructura tipo "Y" formada por nanotubos de carbono (5,5) dopados con P y N, realizada por López-Urías y colaboradores [\[3\]](#). (a) Energía de enlace mostrando el efecto de los dopantes P y N de forma individual y con co-dopaje, la línea punteada corresponde a la energía de enlace de la estructura prística (sin dopaje). (b) Distancias interatómicas entre P-C y P-N. (c) Carga electrónica determinada mediante el análisis de población Mulliken en átomos de fósforo. Figura tomada de [\[3\]](#).

4.3 Sensores químicos producidos por nanoestructuras de carbono

El desarrollo de materiales que puedan ser utilizados como sensores químicos es un tema de gran importancia ya que pueden ser de utilidad para salvar vidas e incluso prevenir desastres ambientales. Se ha reportado que la exposición prolongada ante VOCs puede generar grandes problemas de salud tales como irritación ocular, problemas respiratorios, desarrollo de cáncer y en el peor de los casos, la muerte [4, 5]. Los materiales de carbono nanoestructurados han surgido como una alternativa para ser utilizados como material sensitivo en el desarrollo de sensores con la capacidad de detectar VOCs ante diversas circunstancias. El principio de funcionamiento de un sensor que utiliza nanoestructuras de carbono como material sensitivo está centrado la captura de las moléculas de los VOCs, la interacción entre las moléculas de los VOCs con el material sensitivo y la difusión de los VOCs. Tomando estas características, es posible diseñar diferentes tipos de sensores con la capacidad de detectar VOCs, entre los más comunes se encuentran los sensores ópticos, sensores micro-gravimétricos y los sensores resistivos. En la [Figura 4.2](#) se muestra un ejemplo de cada uno de estos sensores. Estos sensores cuentan con un mecanismo de funcionamiento diferente. El sensor óptico funciona mediante el cambio colorimétrico ocasionado por la interacción molecular entre los VOCs objetivos y el material sensitivo [6, 7]. El sensor micro-gravimétrico está basado en la variación del peso causada por la interacción intermolecular atractiva entre los VOCs objetivo y el material sensitivo [8, 9]. Finalmente, el mecanismo de funcionamiento del sensor resistivo está centrado en la detección de la variación de la resistencia del material sensitivo causado por la interacción química entre los VOCs y los grupos funcionales en la superficie del material sensitivo [10, 11]. El principio de funcionamiento de cada uno de estos sensores es útil al momento de su selección para ser utilizado en una aplicación específica. Para este trabajo de tesis, se determinó que el sensor resistivo es el más conveniente, debido a que presenta una rápida respuesta de detección, es fácil de operar, brindan una

excelente estabilidad y, además, puede ser utilizado para la detección de distintos VOCs.

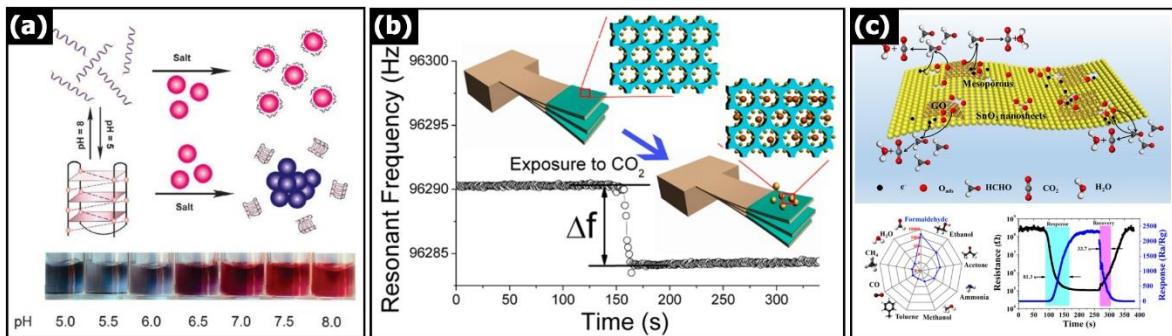


Figura 4.2 (a) Representación esquemática del funcionamiento del sensor colorimétrico que tiene la capacidad de detectar cambios en el DNA, se observa que el color de la solución cambia en función del pH [7]. (b) Representación esquemática del funcionamiento del sensor micro-gravimétrico, se observa que cuando el material es expuesto a CO₂, se genera un cambio en la frecuencia resonante, indicando la detección de este compuesto [9]. (c) Representación esquemática de un sensor resistivo presentado por Wang y colaboradores. La grafica polar muestra que el material tiene la capacidad de detectar diferentes VOCs en concentraciones de 100 ppm a temperaturas de 60 °C. Este sensor muestra tiempos de respuesta y de recuperación de 81 y 34 segundos ante vapor de HCHO en concentraciones de 100 ppm a 60 °C [11].

4.3.1 Efecto de la morfología

En la literatura pueden encontrarse trabajos en donde se muestra que la morfología de las nanoestructuras de carbono puede afectar directamente la eficiencia de los sensores utilizados para la detección de VOCs [12]. Se ha reportado que los materiales de carbono 1D (nanotubos, fibras) pueden ser utilizados como materiales sensitivos en el desarrollo de sensores resistivos. La baja dimensionalidad de estas estructuras los vuelve químicamente reactivos, además, presentan una elevada actividad superficial, estas características permiten que los materiales 1D sean sensitivos ante distintos VOCs. Los sensores desarrollados con estos materiales presentan una rápida respuesta de detección. En la literatura se encuentran trabajos en donde utilizan CNTs junto con compuestos poliméricos utilizados como materiales sensitivos para la detección de gas de NH₃, metanol y monóxido de carbono [13-15]. Otra de las morfologías utilizadas en el desarrollo de sensores son los materiales 2D (grafeno, listones). Estos materiales cuentan con una elevada

área superficial que puede tener numerosos sitios activos que facilitan la adsorción de los VOCs en la superficie del material sensitivo [16]. En la literatura pueden encontrarse trabajos en donde se muestra el desarrollo de sensores basados en grafeno con la finalidad de detectar gas de NH₃ [17], formaldehido [18, 8], acetaldehido [20], entre otros VOCs [21-23]. Finalmente, los materiales tridimensionales (esponjas) basados en nanoestructuras de carbono presentan potenciales aplicaciones en el desarrollo de sensores resistivos, dentro de las propiedades que hacen que estos materiales sean considerados como material sensitivo para la fabricación de sensores se encuentran la elevada área superficial y la porosidad, que permiten al formación de una gran cantidad de sitios activos, lo que facilita la interacción entre el sensor y los gases que se tienen como objetivo [24]. En la Tabla 4.1 se muestra un comparativo entre sensores formados por diferentes morfologías de nanoestructuras de carbono que tienen la capacidad de detectar distintos tipos de VOCs. Puede observarse que aun cuando se mantiene una temperatura de trabajo similar en cada caso, hay un diferencias en la respuesta de detección de cada sensor, influenciada por la morfología de las nanoestructuras de carbono.

Material	Gas objetivo	Concentración del gas (ppm)	Respuesta (%)	Temperatura	Referencias
CNTs	Acetona	50	0.51	Ambiente	[25]
PEG/MWCNTs		317.2	0.2		[26]
Grafeno		0.1-1	0.4-1.87		[27]
Grafeno		656	6.58		[28]
ZNO/MWCNTs	NO ₂	10	24.82	[29]	
Grafeno de 1 capa		25	38.9		[30]
SWCNTs/PVP/ácido crómico	Isopropanol	100	0.3	[31]	[23]
CNTs		70	1.89		[32]
PEG/MWCNT		30	2		[33]
Alúmina/MWCNT	CO	450	7.3	[34]	[34]
ZnO-rGO		50	70.8		

Tabla 4.1 Comparativa de la capacidad de respuesta de sensores resistivos basados en distintas morfologías de materiales de carbono.

4.3.2 Efecto de la modificación química

Además de la morfología, otro factor a considerar en el desarrollo de sensores basados en nanoestructuras de carbono es la modificación química generada por la funcionalización [35], defectos estructurales [36] y dopaje [37]. Investigaciones teóricas han mostrado que el dopaje de nanoestructuras de carbono con P y N a manera de dopaje individual o de co-dopaje, generan estados altamente localizados cerca del nivel de Fermi, lo que permite una elevada reactividad química y capacidades de detección de moléculas orgánicas [38]. Cruz-Silva y colaboradores [37] demostraron que al introducir átomos de P en la red grafítica de forma sustitucional se genera una modificación química que crea sitios activos con afinidad hacia moléculas aceptoras por la presencia de estados altamente localizados alrededor de ellas. Ellos encontraron que CNTs dopados con fósforo tienen la capacidad de adsorber O₂, mientras que los CNTs dopados con P y N pueden adsorber CO y NH₃, además encontraron que ambos sistemas tienen la capacidad de adsorber NO₂ y SO₂ [38]. Raghu y colaboradores [39] desarrollaron un sensor que utiliza estructuras de carbono tipo cebolla dopadas con P que tiene la capacidad de detectar NH₃. Sus resultados mostraron que este sensor tiene un límite de detección de NH₃ en concentraciones de 10 ppb en condiciones ambientales, además observaron una rápida respuesta de detección y recuperación de 2.8 y 4.5 segundos respectivamente. En este mismo trabajo, reportaron una comparativa entre estructuras de carbono tipo cebolla dopadas y no dopadas y encontraron que ambos sistemas tienen la capacidad de detectar NH₃, etanol, acetona, isopreno, H₂S, NO₂ y metilfosfonato de diisopropilo, algo interesante es que, en todos los casos, la mejor respuesta se dio para el sistema con el dopaje con P. Ellos encontraron que el dopaje con P actúa como una barrera física que impide el acceso y la extracción de electrones de la superficie del oxígeno [39]. El dopaje con N ha demostrado que puede aumentar las características de detección de compuestos orgánicos debido a la modificación de la conductividad eléctrica y de carga de las nanoestructuras de carbono [40]. Se ha demostrado que el N puede influenciar la transferencia de carga, la interacción entre los VOCs y la superficie de las

nanoestructuras de carbono, aumentando la mojabilidad y la selectividad ante los VOCs [41]. Villalpando y colaboradores [42] reportaron un sensor compuesto por películas formadas por CNT dopados con N, que tiene la capacidad de detectar acetona, etanol, gasolina, cloroformo, piridina y NH₃. Sus resultados mostraron que los sensores tienen una rápida respuesta en el orden de los milisegundos alcanzando una saturación a los 2-3 segundos. Ellos atribuyeron estas propiedades de detección a los sitios de tipo piridina altamente reactivos, localizados en la superficie de los tubos [42].

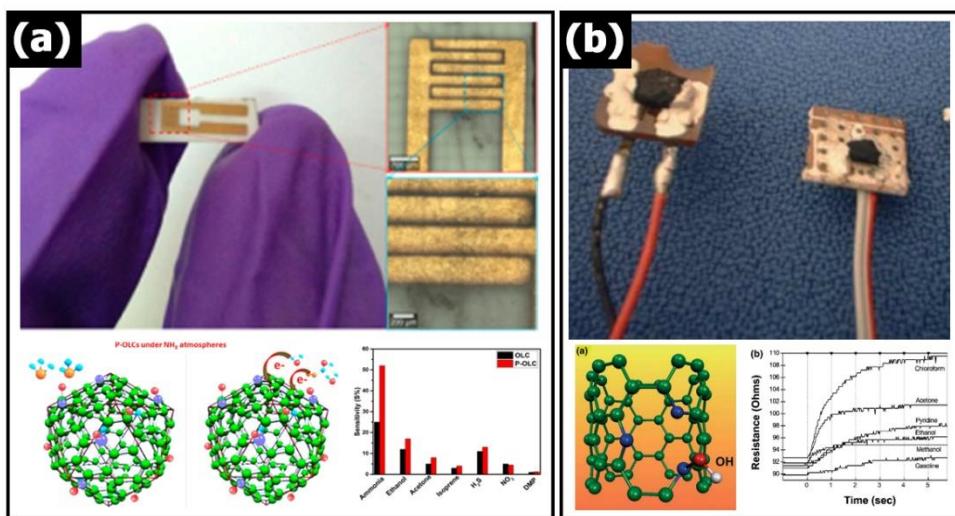


Figura 4.3 (a) fotografía digital del sensor compuesto por estructuras de carbono de tipo cebolla dopadas con P desarrollado por Raghu y colaboradores, este sensor tiene la capacidad de detectar NH₃, etanol, acetona, isopropano, H₂S, NO₂ y DMP, la elevada capacidad de detección de este sensor esta influenciada por el dopaje con P [39]. (b) Fotografía digital den sensor compuesto por CNTs dopados con N desarrollado por Villalpando y colaboradores, este sensor tiene la capacidad de detectar cloroformo, acetona, piridina, etanol, metanol y gasolina. Las propiedades de detección de este sensor están fuertemente influenciadas por el dopaje con N de tipo piridina [42].

4.4 Síntesis de esponjas de carbono empleando precursores de fósforo y nitrógeno

Las esponjas de carbono fueron sintetizadas mediante el método de CVD modificado con dos nebulizadores siguiendo la configuración mostrada en la [Figura 4.4](#). Los precursores y las concentraciones empleadas para formar las soluciones

de cada nebulizador se muestran en la [Tabla 4.2](#). El gas de arrastre utilizado para el nebulizador A fue Ar/H₂ con un flujo de 1.0 L/min, mientras que para el nebulizador B se utilizó Ar a 0.8 L/min. La síntesis se realizó a 1020 °C durante 60 min.

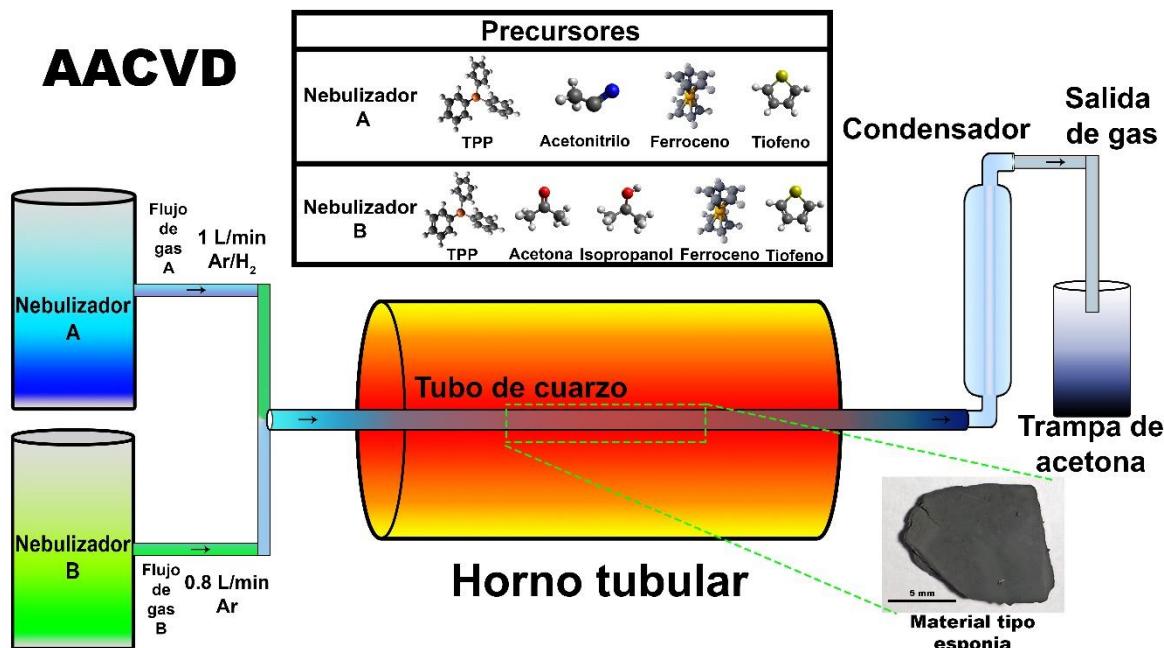


Figura 4.4 Representación esquemática del sistema CVD utilizado para la síntesis de las esponjas de carbono dopadas con fósforo y nitrógeno. El esquema muestra los componentes principales del sistema.

Nebulizador	Precursor	Porcentaje en peso (%wt)
A	Ferroceno	2.5
	Trifenilfosfina	1.25
	Acetonitrilo	95.75
	Tiofeno	0.5
B	Ferroceno	1.28
	Trifenilfosfina	1.25
	Acetona	48.67
	Isopropanol	48.67
	Tiofeno	0.128

Tabla 4.2 Porcentajes en peso de los precursores utilizados en cada nebulizador, para la síntesis de las esponjas de carbono dopadas con P y N.

4.5 Caracterización de las esponjas de carbono producidas con precursores de fósforo y nitrógeno

La [Figura 4.5a](#) muestra una fotografía digital la esponja producida mediante el método de CVD. La [Figura 4.5b](#) corresponde a una micrografía de SEM, en donde se puede observar que la esponja se compone de redes de nanotubos y fibras de un diámetro promedio de 129 nm. El cambio de dirección en el crecimiento de los tubos provocado por el nitrógeno, el fósforo y el azufre genera la formación de uniones y codos, estas morfologías hacen que los nanotubos se entrelacen dando forma a las esponjas. Mediante un análisis EDS mostrado en el recuadro de la [Figura 4.5b](#) se determinó que los tubos se encuentran compuestos por C, O y Fe.

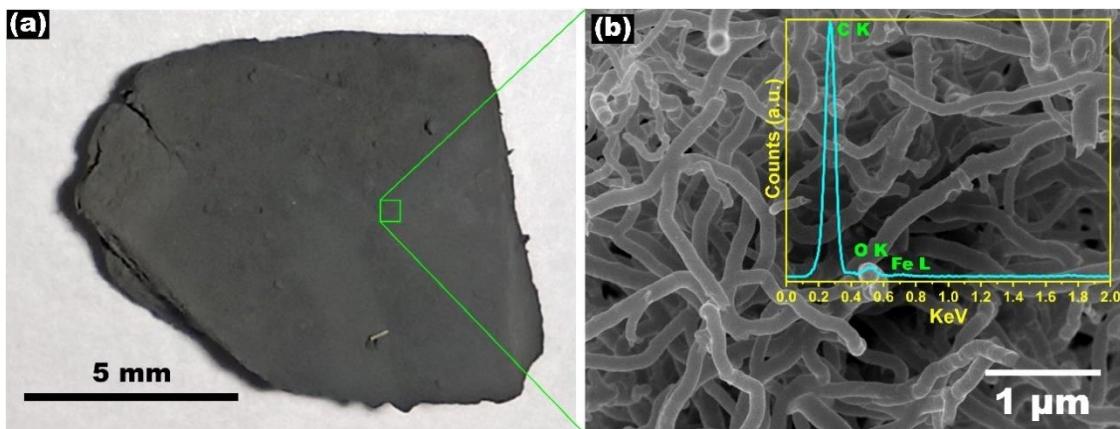


Figura 4.5 (a) Fotografía digital del material tipo esponja dopado con N y P producido por la técnica de CVD. (b) Micrografía SEM de la esponja mostrando redes producidas por el entrelazamiento de nanotubos de carbono. El recuadro corresponde al análisis EDS revelando que los tubos se componen de C, O y Fe.

La [Figura 4.6](#) corresponde a las micrografías de TEM y HRTEM de las esponjas. La [Figura 4.6a](#) muestra el borde de una fibra, se puede observar un contraste oscuro que indica la presencia de estrés provocado por defectos. La [Figura 4.6b](#) corresponde a una micrografía HRTEM tomada del recuadro rojo en (a). En esta imagen se puede observar que la topología de las capas grafíticas tiene un desorden provocado por la formación de capas discontinuas, bucles y bifurcaciones. Estos defectos son producidos por la incorporación de los átomos de P, N y O en la red grafítica de los tubos y las fibras.

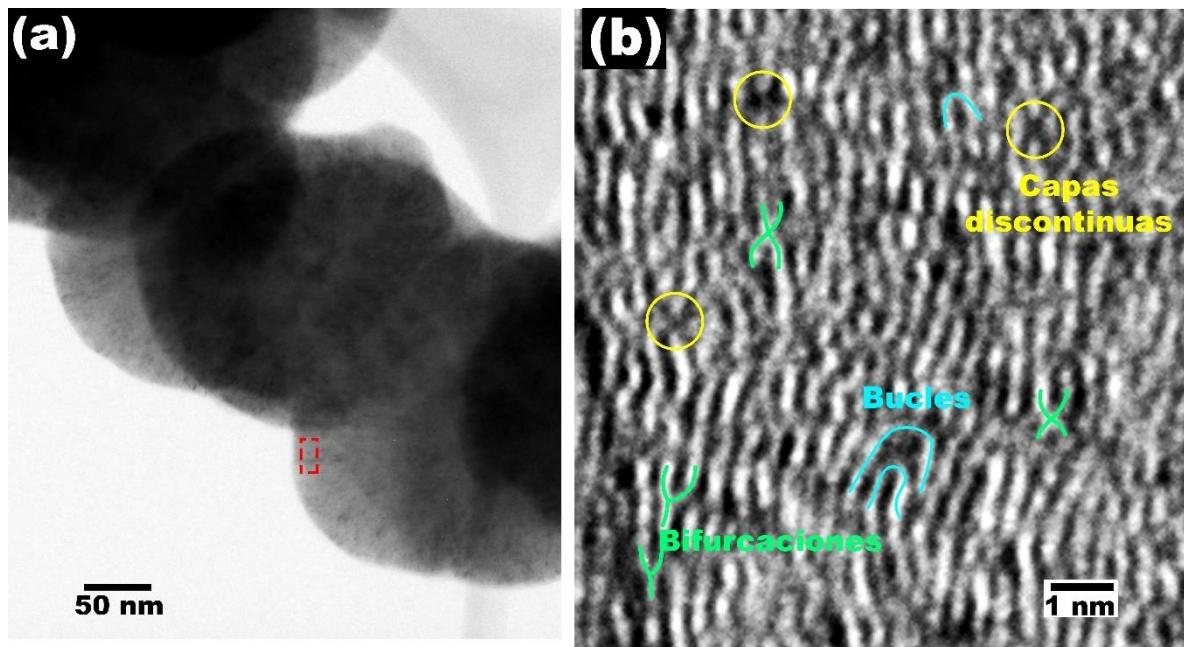


Figura 4.6 (a) Micrografía TEM del borde de una fibra, las manchas negras están relacionadas con estrés en las capas grafíticas. (b) Micrografía HRTEM tomada del recuadro rojo en (a), se muestran que las capas grafíticas tienen desorden provocado por defectos topológicos tales como capas discontinuas, bucles y bifurcaciones.

La [Figura 4.7](#) muestra las micrografías de TEM obtenidas por la técnica de campo oscuro y el mapeo elemental en donde se revela que el C, N y P se distribuyen de forma homogénea en los nanotubos. Se observa que el C es el elemento que más destaca al presentar una mayor densidad de puntos que los otros elementos, seguido del N y finalmente el P, indicando que este último elemento es el que menor presencia tiene en los nanotubos.

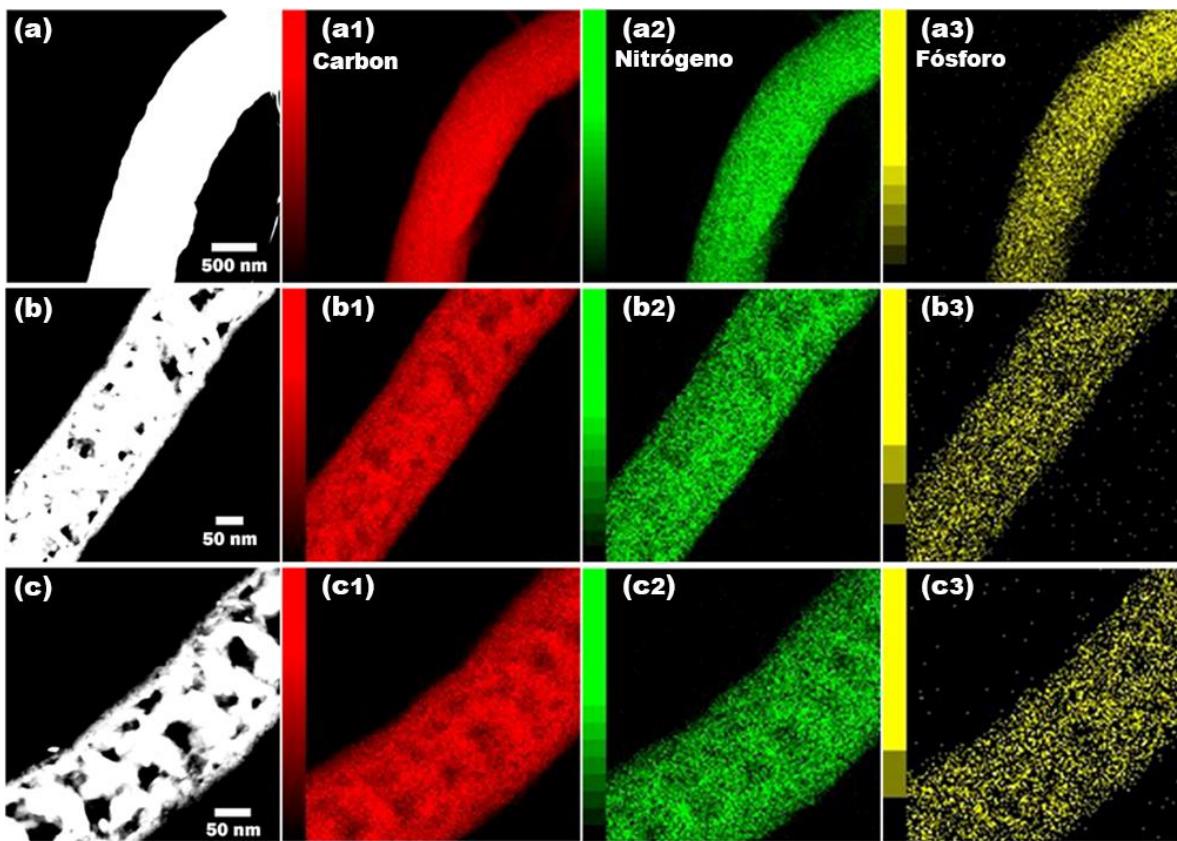


Figura 4.7 Micrografías de TEM tomadas con la técnica de campo oscuro y su respectivo mapeo elemental mostrando la presencia de C (rojo), N (verde) y P(amarillo).

En la [Figura 4.8](#) se muestra el estudio de las propiedades cristalinas mediante XRD y espectroscopía Raman. La [Figura 4.8a](#) corresponde al patrón de XRD en donde se puede observar el plano cristalino (002) propio de los materiales grafíticos. Mediante la ley de Bragg se determinó que la distancia interplanar del pico (002) es de 3.41 Å. En la región de $2\theta = 43$ a 54° se pueden observar señales que corresponden a las nanopartículas catalíticas de Fe, debido a la baja intensidad de las señales la indexación no pudo llevarse a cabo. Mediante la ecuación de Scherrer se determinó que el tamaño promedio del cristal utilizando el ancho a media altura del pico (002) es de 6.8 nm. La [Figura 4.8b](#) muestra el espectro Raman y su respectiva deconvolución. Se puede observar las bandas D y G características de los materiales grafíticos, la relación I_D/I_G se determinó en 0.88, lo que indica que el material tiene defectos. La deconvolución reveló la presencia de las bandas D_1 asociada con defectos de bordes e hibridaciones sp^3 , y la banda D_2 relacionada con

la curvatura positiva generada por la presencia de anillos pentagonales promovidos por el dopaje con nitrógeno. Mediante la ecuación de Tuinstra y Koenig se calculó el tamaño del cristal utilizando la intensidad de la relación I_D/I_G , en donde se obtuvo un valor de 5.63 nm, este valor concuerda con lo obtenido mediante XRD.

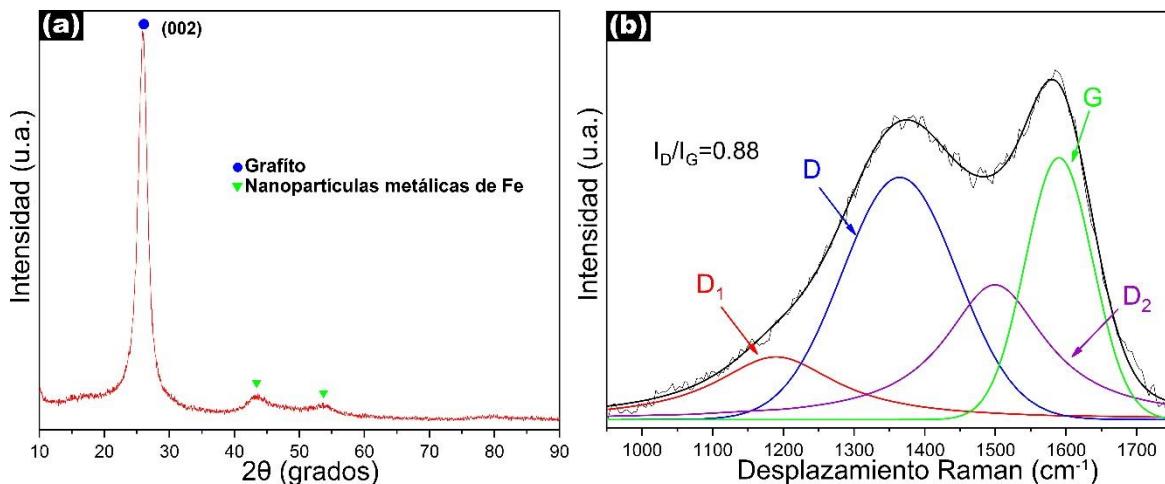


Figura 4.8 (a) Patrón de difracción de XRD en donde se muestra el plano cristalino (002) característico de los materiales grafíticos. (b) Espectro Raman y su respectiva deconvolución mostrando las típicas bandas D y G de los materiales grafíticos y las bandas D₁ y D₂ asociadas con defectos de borde y curvaturas positivas, respectivamente. La deconvolución se realizó empleando dos curvas gaussianas y dos lorentzianas.

La [Figura 4.9](#) muestra el espectro FTIR en donde se revelan los grupos funcionales presentes en las esponjas. Los grupos funcionales que contienen fósforo fueron localizados en la región de 2300 cm^{-1} , esta señal se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los enlaces P-H. La señal localizada en 1200 cm^{-1} se relaciona con la vibración de los enlaces de P=O asociados con los grupos fosfoester y fosforamida. Los grupos que contienen nitrógeno se encontraron en la región de $3500-3250 \text{ cm}^{-1}$ y en 680 cm^{-1} . Estas señales están relacionadas con los enlaces de N-H presentes en los grupos amina y amida. Los grupos que contienen oxígeno se localizaron en la región de 1680 cm^{-1} y en 1300 cm^{-1} , estas señales corresponden a modos vibracionales de los enlaces de C=O y C-O presentes en los grupos ester, amida y carboxilo. En la región de 2898 y 2967 cm^{-1} se identificaron especies de carbono con características de grupos alifáticos y aromáticos, respectivamente. Finalmente, la señal localizada en 1500 cm^{-1} se relaciona con los enlaces C=C de los materiales grafíticos sp².

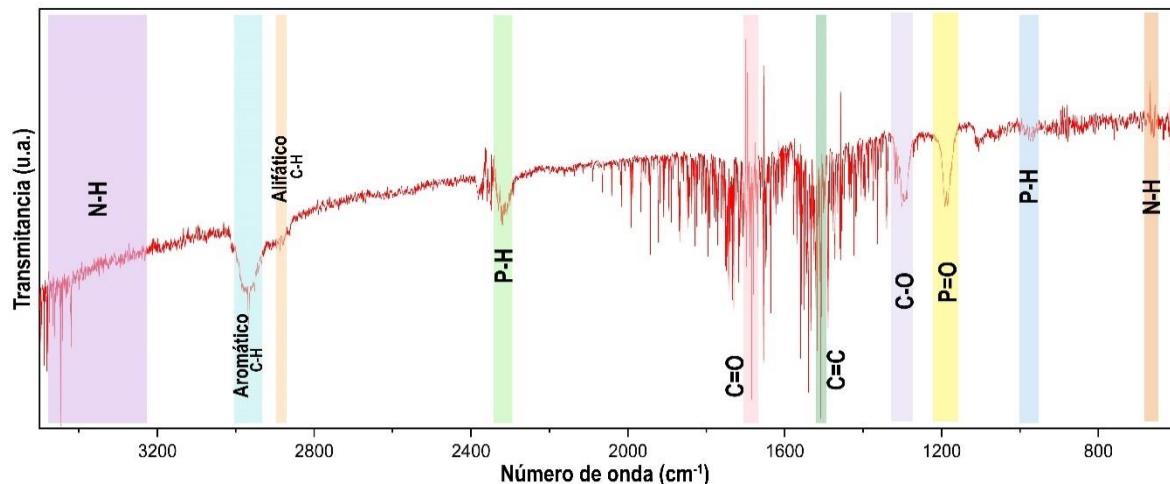


Figura 4.9 Espectro obtenido mediante FTIR en donde se muestran los grupos funcionales presentes en las esponjas. Estos grupos incluyen especies de fósforo, nitrógeno, oxígeno y carbono.

La [Figura 4.10](#) muestra el espectro XPS en donde se revela que la superficie de las esponjas está compuesta por C 1s, O 1s, N 1s y P 2p en concentraciones atómicas de 85.95, 8.51, 4.96 y 0.58 %, respectivamente. En el espectro también es posible observar señales correspondientes a Si 2p, estas señales no forman parte de la composición química de las esponjas y pueden ser ocasionadas por contaminación de Si al momento de recuperar la muestra dentro del tubo de cuarzo. Puede notarse que el P fue el elemento con menor presencia aun cuando en el mapeo elemental de TEM mostraba que este se encontraba distribuido de forma homogénea a lo largo de los tubos. Este resultado puede estar relacionado con las limitantes del equipo de XPS, ya que el equipo únicamente puede detectar elementos que se encuentran en los primeros 10 nm de la superficie del material, mientras que los electrones empleados en el mapeo elemental por TEM tiene la capacidad de atravesar los nanotubos.

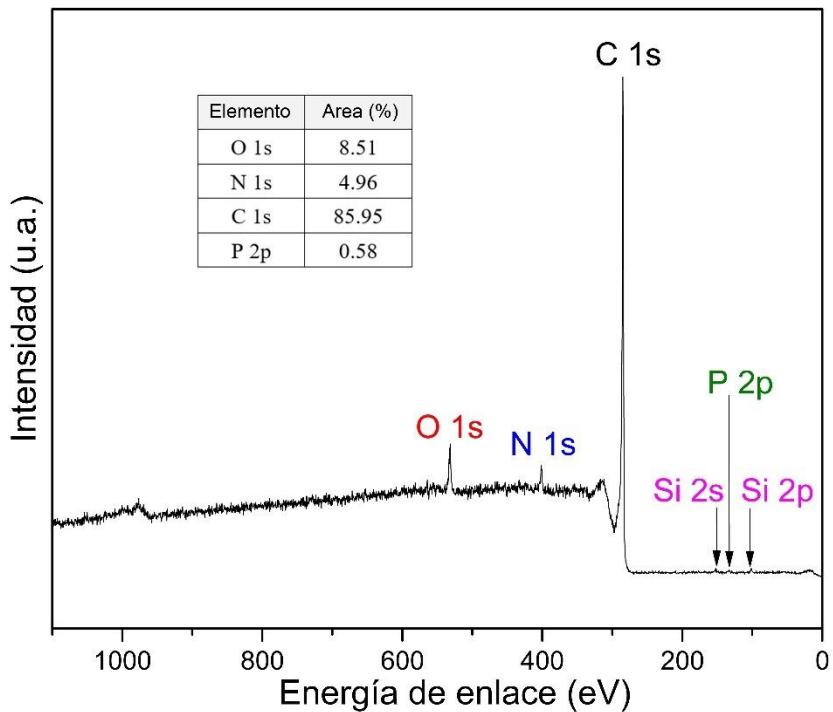


Figura 4.10 Espectro obtenido mediante XPS en donde se muestran los elementos presentes en la superficie de las esponjas. El carbono es el elemento con mayor presencia, seguido del nitrógeno, el oxígeno y finalmente el fósforo. Las señales de silicio son atribuidas a contaminación ocurrida durante la recolección de las esponjas.

En la [Figura 4.11](#) se muestra el proceso de deconvolución realizado a los espectros de XPS de alta resolución en donde se determinaron las especies químicas presentes en la superficie de las esponjas. La [Figura 4.11a](#) muestra que la señal de C 1s se compone de enlaces de Si-C, carbonos con hibridación sp^2 ($C=C$) y sp^3 ($C-C$), enlaces C-O, C-P y C-N. La deconvolución de la señal P 2p mostrada en la [Figura 4.11b](#) reveló compuestos asociados con el dopaje con P (P-C) y grupos funcionales de P tales como los grupos fosfato. La [Figura 4.11c](#) muestra la deconvolución de la señal de N 1s revelando que el nitrógeno se encuentra dentro de la red grafítica en forma de dopaje siguiendo configuraciones de N-piridínico, N-pirrólrico y N-cuaternario, además de los grupos funcionales amina y amida. En la [Figura 4.11d](#) se muestra que la señal de O 1s está compuesta por grupos hidroxilo (C-O), éster (COO), carbonilos (C=O), epoxi (C-O-C), carboxilos (COOH) y enlaces P-C y P=O.

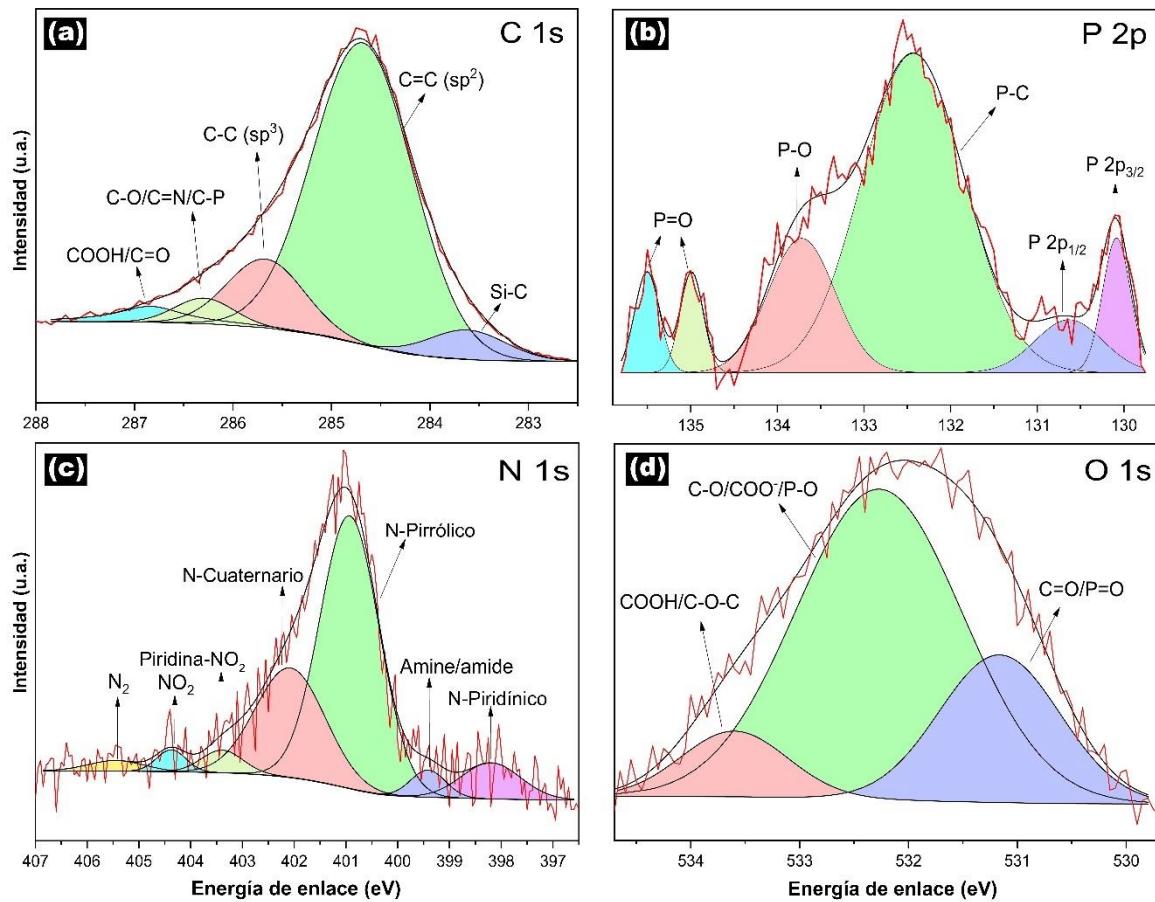


Figura 4.11 Deconvolución de los espectros de alta resolución de XPS en donde se muestran las especies químicas presentes en la superficie de las esponjas (a) C 1S, (b) P 2p, (c) N 1s y (d) O 1s.

Dados los resultados de las caracterizaciones, en la [Figura 4.12](#) se presenta la propuesta de un mecanismo de crecimiento en donde se busca explicar cómo se forman las esponjas de carbono. En la [Figura 4.12a](#) se muestran las temperaturas de descomposición de los precursores. Los primeros precursores en descomponerse son el ferroceno y la trifenilfosfina, los elementos liberados en este proceso promueven la formación de nanopartículas metálicas compuestas de Fe y C, tal como se ejemplifica en la [Figura 4.12b](#). Los precursores restantes al descomponerse liberan átomos de carbono los cuales interaccionan con la partícula metálica que sirve como punto de nucleación para formar los nanotubos de carbono tal como se muestra en la [Figura 4.12c](#). Durante este proceso también se da lugar al dopaje y la funcionalización con los átomos de P, N y O (ver [Figura 4.12d](#)). En la [Figura 4.12e](#) se muestra que, durante el crecimiento de los nanotubos, es posible

que se formen uniones y codos promovidos por efecto del azufre. Finalmente, en la Figura 4.12f se muestra que estas morfologías modifican la dirección del crecimiento de los tubos, esto genera que se entrelacen formando redes complejas que dan lugar a la formación de las esponjas de carbono.

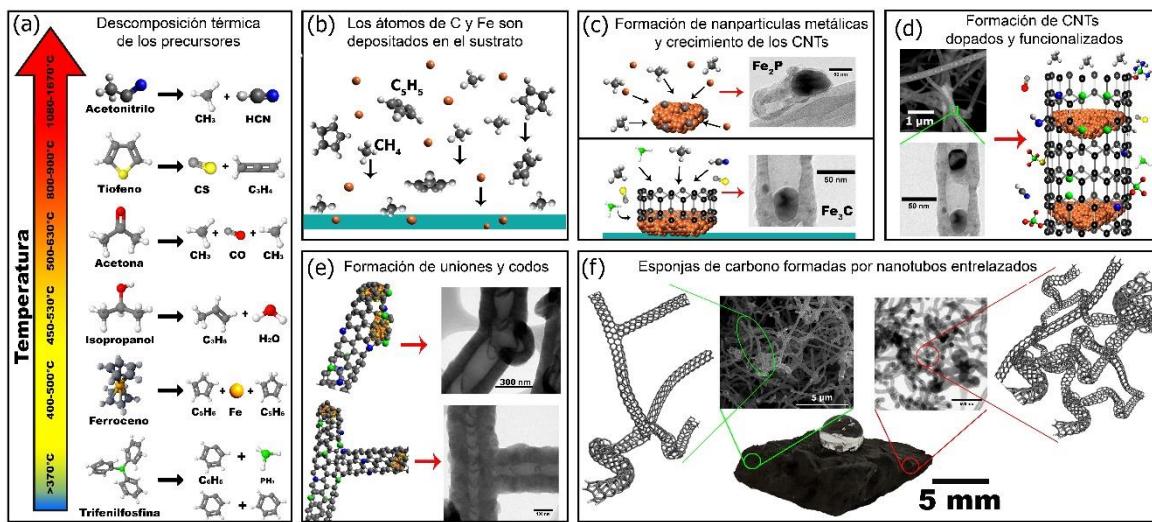


Figura 4.12 Mecanismo de crecimiento de las esponjas de carbono. (a) descomposición térmica de los precursores empleados en la síntesis por CVD. (b) Representación esquemática de cómo se forman las partículas metálicas que servirán como punto de nucleación para formar a los CNTs. (c-d) Crecimiento, dopaje y funcionalización de los CNTs. (e) Formación de uniones y codos. (f) Representación esquemática mostrando intersecciones en los CNTs (círculo verde) y las redes de CNTs entrelazados (círculo rojo).

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante las pruebas de detección de VOCs realizados a un sensor que utiliza a las esponjas de carbono dopados como material sensitivo. El desarrollo del sensor y las pruebas para determinar las propiedades de detección de VOCs fueron desarrolladas por el Laboratorio de Medio Ambiente y Energías Renovables del Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara.

4.6 Fabricación de un sensor para detectar VOCs compuesto por esponjas de carbono dopadas con P y N

El sensor fue fabricado mediante un proceso de recubrimiento a un tubo de alúmina con las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo. Este proceso consiste

en dispersar la esponja de carbono (previamente molida) en etilenglicol y mezclar en un mortero de ágata hasta conseguir una pasta. La pasta formada es utilizada para recubrir el tubo de alúmina de manera uniforme hasta lograr una capa de 0.5 mm de espesor. Una vez realizado este proceso, el tubo de alúmina recubierto es llevado a un horno para ser secado a 300 °C durante 2 horas, con la finalidad de remover el etilenglicol. Para controlar la temperatura del sensor, un alambre de Ni-Cr fue colocado dentro del tubo de alúmina. En la [Figura 4.13](#) se muestra una representación esquemática del sensor fabricado con las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo.

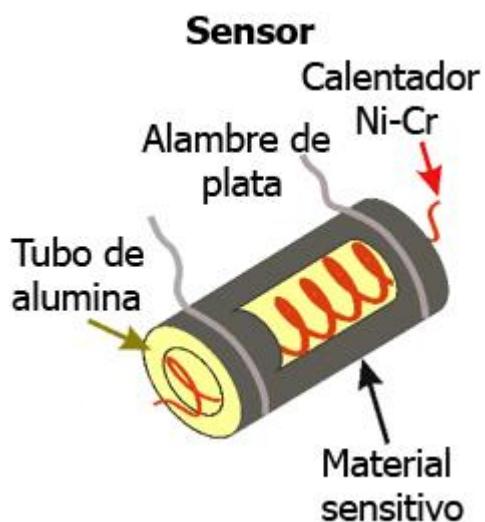


Figura 4.13 Representación esquemática del sensor mostrando las partes que componen al dispositivo. La ilustración y el sensor fueron desarrollados por la Universidad de Guadalajara. Las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo utilizadas como material sensitivo para la construcción del sensor fueron desarrolladas por el autor de esta tesis.

Para determinar las propiedades de detección de VOCs el sensor fue colocado en una cámara compuesta por un matraz de 500 mL, posteriormente para cada una de las mediciones de los distintos VOCs, se inyectó una cierta cantidad del VOC en estado líquida dentro de una zona caliente de la cámara a través de una micro-jeringa.

Los cambios en la resistencia del sensor fueron colectados mediante una unidad de adquisición/conmutación de datos mediante el software LabView. La respuesta del sensor se definió mediante la siguiente formula:

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 \%$$

Donde R_a es la resistencia del sensor en el aire, R_g es la resistencia en presencia de acetona. La respuesta y el tiempo de recuperación fueron definidos como el tiempo requerido para que el sensor alcance el 90 % del total de la resistencia en presencia de acetona y aire, respectivamente.

4.7 Pruebas de detección de isopropanol realizadas a los sensores fabricados con esponjas de carbono dopadas con P y N

Los resultados de las pruebas de detección de VOCs mostraron que las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo tiene la capacidad de detectar diversos compuestos. A continuación, se muestran los resultados de las mediciones del sensor ante vapor de isopropanol.

El efecto que tiene la temperatura en respuesta ante isopropanol en concentraciones de 30 ppm es mostrado en la [Figura 4.14](#), este resultado muestra que el sensor tiene la capacidad de detectar vapor de isopropanol en temperaturas de operación entre 25 y 100 °C. Se observa que la máxima respuesta (2.4 %) se consigue al alcanzar los 65 °C y que a partir de este punto la respuesta comienza a disminuir hasta 0.5 %. Este resultado demuestra que la temperatura de operación de un sensor es de gran importancia para controlar la capacidad de detección de los sensores ante los VOCs.

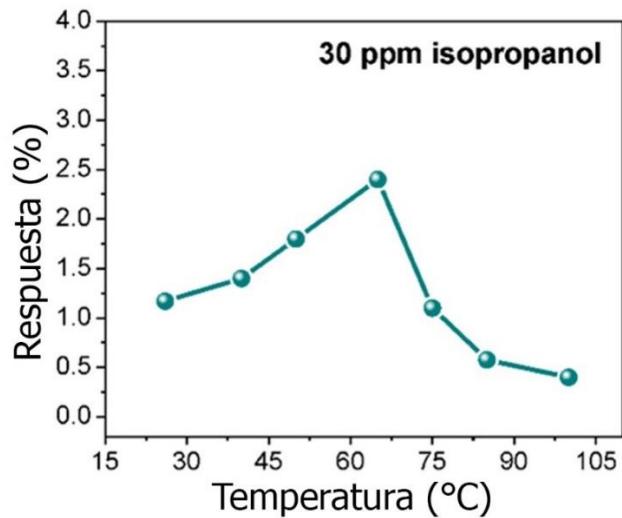


Figura 4.14 Curva de respuesta en función de la temperatura ante isopropanol a una concentración de 30 ppm.

Las curvas dinámicas mostradas en la [Figura 4.15](#) muestran la respuesta del sensor ante diferentes concentraciones de isopropanol, que van de los 5 a los 50 ppm, a una temperatura de operación de 65 °C. Puede observarse que a medida que las concentraciones de isopropanol aumentan, también aumenta la capacidad de detección.

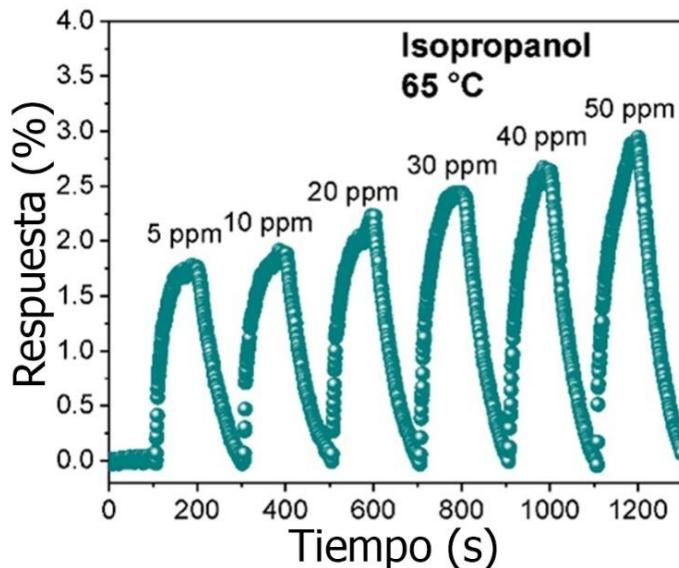


Figura 4.15 Curva dinámica de resistencia ante diferentes concentraciones de isopropanol en un rango de 5 a 50 ppm.

La [Figura 4.16](#) muestra la curva de calibración correspondiente a la relación entre la respuesta y la concentración del isopropanol. Se observa una buena relación entre los valores experimentales y la curva de calibración, indicando que la respuesta del sensor puede aumentar en función de la concentración del isopropanol en rangos de concentración de 5 a 50 ppm.

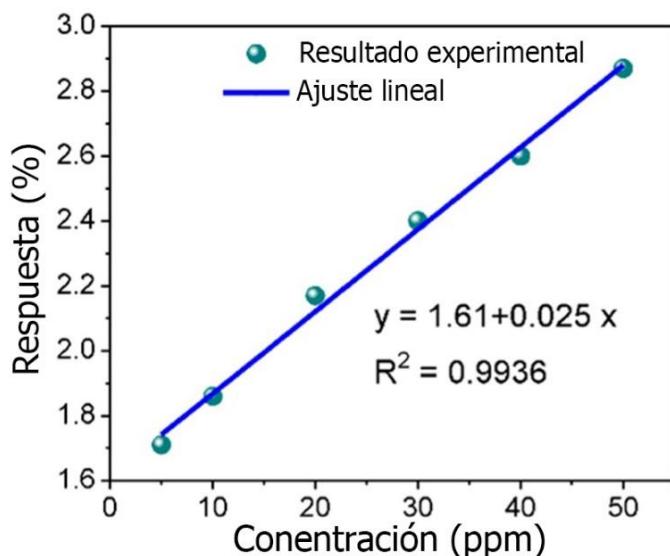


Figura 4.16 Curva de calibración de respuesta en función de la concentración del sensor antes isopropanol en una concentración de 30 ppm.

La [Figura 4.17](#) muestra las curvas de resistencia dinámicas del sensor ante isopropanol en una concentración de 30 ppm realizadas a una temperatura de operación de 65 °C. Se observa que la resistencia incrementa cuando el sensor es expuesto al vapor de isopropanol y disminuye al entrar en contacto en el aire. Este comportamiento sugiere que el isopropanol transfiere carga a los nanotubos provocando que su resistencia aumente, esto puede ser un indicativo de que el nanotubo presenta un comportamiento de semiconductor tipo P el cual puede ser un efecto del dopaje de los nanotubos con nitrógeno y fósforo. En esta prueba también se demuestra que el sensor tiene la capacidad de conservar sus propiedades de detección vapor de isopropanol después estar sujeto a varios ciclos de medición entre el isopropanol y aire. Los tiempos de respuesta y recuperación entre estos ciclos fueron de 43.7 y 95.0 segundos, respectivamente.

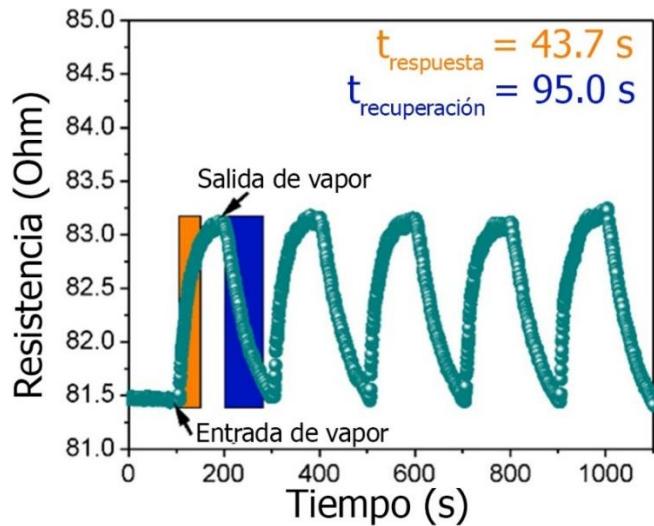


Figura 4.17 Curva dinámicas de resistencia ante isopropanol en concentraciones de 30 ppm a una temperatura de operación de 65 °C.

En la [Figura 4.18](#) se muestra la estabilidad del sensor en el tiempo. Se observa que la respuesta del sensor ante isopropanol en concentraciones de 30 ppm a 65 °C se mantiene constante durante al menos 30 días con una mínima reducción de 1.66 % en su capacidad de detección. Esto indica que el sensor basado en las esponjas de carbono puede ser utilizado en aplicaciones donde se requiera detectar isopropanol durante largos periodos de tiempo manteniendo una capacidad de detección constante.

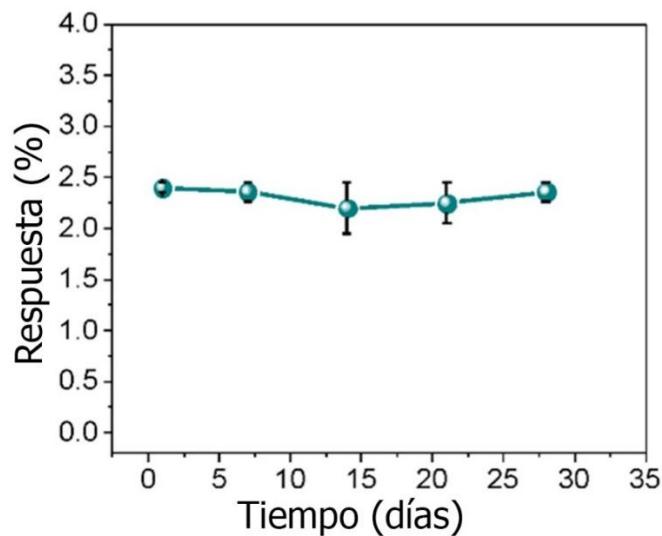


Figura 4.18 Estabilidad del sensor en el tiempo ante isopropanol en una concentración de 30 ppm a 65 °C.

Finalmente, se realizaron pruebas para medir la capacidad de detección del sensor ante diferentes VOCs. En esta prueba se utilizaron diferentes VOCs en concentraciones de 30 ppm a una temperatura de operación de 65 °C. Los resultados mostraron que el sensor tiene una respuesta de detección de 1.12, 1.21, 1.09, 2.4 y 1.34, ante vapores de etanol, acetona, ciclohexano, isopropanol y metano, respectivamente (ver [Figura 4.19](#)). Estos resultados muestran que el sensor presenta una mayor sensibilidad para detectar isopropanol. Una posible explicación de este resultado es que el vapor de isopropanol puede descomponerse y oxidarse con mayor facilidad comparado con alcoholes como el metanol y el etanol debido a que se le unen más grupos CH₂. Por tal motivo, hay una mayor probabilidad de que el isopropanol reaccione con la superficie de las esponjas resultando en un incremento en la respuesta del sensor.

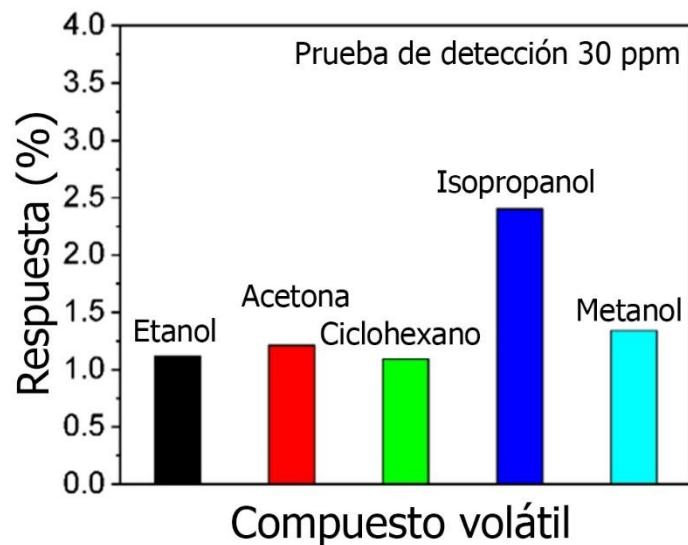


Figura 4.19 Respuesta de las mediciones del sensor basado en esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo ante diversos VOCs.

Tras comparar estos resultados contra otros sensores basados en nanotubos de carbono utilizados para la detección de isopropanol se determinó que nuestro sensor presenta mejores propiedades de detección, tales como una elevada respuesta, así como bajos tiempos de respuesta y de recuperación. En la [Tabla 4.3](#)

se muestra la comparativa entre sensores basados en nanotubos y nuestro sensor basado en esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo.

Material sensitivo	Respuesta (%)	Concentración de isopropanol (ppm)	Temperatura de operación (°C)	Tiempo de respuesta/re recuperación	Referencias
PMMA:f-MWCNTs	0.9	100	RT	3 / 2 min	[14]
SWCNTs/PVP/ácido crómico	0.3	100	RT	-	[23]
CNTs	1.89	70	RT	65 s	[31]
PEG/MW CNT	2	30	RT	-	[32]
Polianilina /CNT	3	10	25–35	-	[43]
MIL-53(Cr-Fe)/Ag/CNT	3	50	RT	4 / 17 min	[44]
NP-CNTS	2.40	30	65	43.7 / 95 s	Este trabajo

Tabla 4.3 Comparativa de la detección de vapor de isopropanol entre sensores basados en nanotubos de carbono y el sensor basado en esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo.

4.8 Conclusión

En este capítulo se muestra la producción de materiales tipo esponja producidos por el método de CVD modificado con dos nebulizadores, empleando precursores de P y N para inducir un dopaje en las nanoestructuras. Los resultados de las caracterizaciones mostraron que las esponjas están formadas por CNTs y fibras entrelazadas de forma aleatoria debido a la presencia de uniones y codos promovidos por efectos del dopaje. Mediante TEM se determinó que las fibras contienen defectos topológicos en las capas grafíticas promovidos por efectos del dopaje. Los mapeos elementales mediante TEM mostraron que los dopantes de encuentran distribuidos de forma homogénea a lo largo de los tubos. Mediante FTIR se determinó que las esponjas están formadas por grupos funcionales que contienen P, N, O, S y C. Los estudios de la química superficial mediante XPS mostraron que las esponjas se componen principalmente por C, O, N y P. El mecanismo de crecimiento propuesto pretende explicar cómo se da la formación de

las esponjas, comenzando desde la descomposición térmica de los precursores y haciendo énfasis en la importancia de los codos y las uniones que se generan en los CNTs. Finalmente, en este estudio se demostró que las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y fósforo pueden ser empleadas para el desarrollo de sensores funcionales con la capacidad de detectar una gran variedad de VOCs. Las curvas dinámicas de resistencia mostraron que el sensor tiene la capacidad de detectar diferentes concentraciones de isopropanol (5-50 ppm). Se mostró que el dopaje con nitrógeno y fósforo puede afectar a las propiedades de detección. Se determinó que el dispositivo tiene una larga estabilidad ante la detección de isopropanol manteniendo una respuesta superior al 98% después de 30 días. Los tiempos de respuesta (43.75 s) y de recuperación (95.0 s) mostraron que nuestro sensor es mejor por al menos dos veces en los tiempos de respuesta que los reportados por sensores basados en nanotubos reportados en la literatura.

4.9 Referencias

- [1] E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, L. Gu, J. M. Romo-Herrera, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías, B. G. Sumpter, V. Meunier, J.-C. Charlier, D. J. Smith, H. Terrones, M. Terrones. **Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes.** *ACS nano*, 2, 3, 441-448, 2008.
- [2] J. Ortiz-Medina, M. L. García-Betancourt, X. Jia, R. Martínez-Gordillo, M. A. Pelagio-Flores, D. Swanson, A. L. Elías, H. R. Gutiérrez, E. Gracia-Espino, V. Meunier, J. Owens, B. G. Sumpter, E. Cruz-Silva, F. J. Rodríguez-Macías, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, M. S. Dresselhaus, H. Terrones, M. Terrones. **Nitrogen-Doped Graphitic Nanoribbons: Synthesis, Characterization, and Transport.** *Adv. Funct. Mater.*, 23, 3755-3762, 2013.
- [3] A. D. Martínez-Iniesta, E. Muñoz-Sandoval, J. P. Morán-Lázaro, T. Hayashi, M. Endo, A. Morelos-Gómez, F. López-Urías. **Phosphorus and nitrogen codoped entangled carbon nanotubes forming spongy materials: Synthesis and characterization.** *Diam. Rel. Mater.*, 129, 109317, 2022.
- [4] A. Mirzaei, S.G. Leonardi, G. Neri. **Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review.** *Ceram. Int. j.*, 42, 15119–15141, 2016.
- [5] M. Belloc-Santaliestra, R. v. d. Haar, E. Molinero-Ruiz. **Occupational Exposure Assessment of Highway Toll Station Workers to Vehicle Engine Exhaust.** *J. Occup. Environ. Hyg.*, 12, 51–61, 2015.
- [6] Y. Song, W. Wei, X. Qu. **Colorimetric biosensing using smart materials.** *Adv. Mater.*, 23, 4215-4236, 2011.
- [7] C. Chen, G. Song, J. Ren, X. Qu. **A simple and sensitive colorimetric pH meter based on DNA conformational switch and gold nanoparticle aggregation.** *Chem. Comm.*, 46, 6149-6151, 2008.
- [8] C. K. McGinn, Z. A. Lamport, I. Kymmissis. **Review of Gravimetric Sensing of Volatile Organic Compounds.** *ACS sens.*, 5, 6, 1514-1534, 2020.

- [9] P. Xu, X. Li, H. Yu, T. Xu. [Advanced Nanoporous Materials for Micro-Gravimetric Sensing to Trace-Level Bio/Chemical Molecules](#). *Sensors*, 14, 10, 19023-19056, 2014.
- [10] Z. Wu, X. Chen, S. Zhu, Z. Zhou, Y. Yao, W. Quan, B. Liu. [Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite](#). *Sensor Actuator B Chem.*, 178, 485-493, 2013.
- [11] D. Wang, L. Tian, H. Li, K. Wan, X. Yu, P. Wang, A. Chen, X. Wang, J. Yang. [Mesoporous ultrathin SnO₂ nanosheets in situ modified by graphene oxide for extraordinary formaldehyde detection at low temperatures](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 12808-12818, 2019.
- [12] P. Dariyal, S. Sharma, G. S. Chauhan, B. P. Singh, S. R. Dhakate. [Recent trends in gas sensing via carbon nanomaterials: outlook and challenges](#). *Nanoscale Adv.*, 3, 6514, 2014.
- [13] J. Ma, H. Fan, Z. Li, Y. Jia, A. K. Yadav, G. Dong, W. Wang, W. Dong, S. Wang. [Multi-walled carbon nanotubes/polyaniline on the ethylenediamine modified polyethylene terephthalate fibers for a flexible room temperature ammonia gas sensor with high responses](#). *Sens. Actuators B Chem.*, 334, 129677, 2021.
- [14] A. Kaur, I. Singh, A. Kumar, P. K. Rao, P. K. Bhatnagar. [Effect of physicochemical properties of analyte on the selectivity of polymethylmethacrylate: Carbon nanotube based composite sensor for detection of volatile organic compounds](#). *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 41, 26, 2016.
- [15] N. Roy, R. Sinha, T. T. Daniel, H. B. Nemade, T. K. Mandal. [Highly sensitive room temperature CO gas sensor based on MWCNT-PDDA composite](#). *IEEE Sensors J.*, 20, 22, 2020.
- [16] F. Yin, W. Yue, Y. Li, S. Gao, C. Zhang, H. Kan, H. Niu, W. Wang, Y. Guo. [Carbon-based nanomaterials for the detection of volatile organic compounds: A review](#). *Carbon*, 180, 274-297, 2021.
- [17] Y. Seekaew, W. Pon-On, C. Wongchoosuk. [Ultrahigh Selective Room-Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Tin-Titanium Dioxide/reduced Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposites by the Solvothermal Method](#). *ACS Omega.*, 4, 16916, 2019.

- [18] L. Song, L. Luo, Y. Xi, J. Song, Y. Wang, L. Yang, A. Wang, Y. Chen, N. Han, F. Wang. **Reduced Graphene Oxide-Coated Si Nanowires for Highly Sensitive and Selective Detection of Indoor Formaldehyde.** *Res. Lett.*, 14, 97, 2019.
- [19] S. Shao, H. W. Kim, S. S. Kim, Y. Chen, M. Lai. **NGQDs modified nanoporous TiO₂/graphene foam nanocomposite for excellent sensing response to formaldehyde at high relative humidity.** *Appl. Surf. Sci.*, 516, 145932, 2020.
- [20] Y. Murashima, M. R. Karim, R. Furue, T. Matsui, H. Takehira, K. Wakata, K. Toda, R. Ohtani, M. Nakamura, S. Hayami. **Reduced Graphene Oxide-Transition Metal Hybrids as p-Type Semiconductor for Acetaldehyde Sensing.** *Inorg. Chem. Front.*, 3, 842-848, 2016.
- [21] S.-J. Choi, F. Fuchs, R. Demadrille, B. Grévin, B.-H. Jang, S.-J Lee, J.-H. Lee, H. L. Tuller, I.-D. Kim. **Fast Responding Exhaled-Breath Sensors Using WO₃ Hemitubes Functionalized by Graphene-Based Electronic Sensitizers for Diagnosis of Diseases.** *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6, 9061–9070, 2014.
- [22] W. Yuan, K. Yang, H. Peng, F. Li, F. Yin. **A flexible VOCs sensor based on 3D Mxene framework with high sensing performance.** *J. Mater. Chem. A.*, 6, 18116, 2018.
- [23] Y. H. Ngo, M. Brothers, J. A. Martin, C. C. Grigsby, K. Fullerton, R. R. Naik, S. S. Kim. **Chemically enhanced polymer-coated carbon nanotube electronic gas sensor for isopropyl alcohol detection.** *ACS-Omega*, 3, 6230, 2018.
- [24] X. Liu, J. Zhang, X. Guo, S. Wu, S. Wang. **Enhanced sensor response of Ni-doped SnO₂ hollow spheres.** *Sens. Actuators B Chem.*, 152, 2, 162–167, 2011.
- [25] S.-J. Young, Y.-H. Liu, Z.-D. Lin, K. Ahmed, M. N. I. Shiblee, S. Romanuik, P. K. Sekhar, T. Thundat, L. Nagahara, S. Arya, R. Ahmed, H. Furukawa, A. Khosla. **Multi-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Acetone Gas Sensing at Room Temperature.** *J. Electrochem. Soc.*, 167, 167519, 2020.
- [26] J.-C. Chiou, C.-C. Wu, T.-M. Lin. **Sensitivity Enhancement of Acetone Gas Sensor using Polyethylene Glycol/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite Sensing Film with Thermal Treatment.** *Polymers*, 11, 423, 2019.
- [27] C.-M. Yang, T.-C. Chen, Y.-C. Yang, M. Meyyappan, C.-S. Lai. **Enhanced acetone sensing properties of monolayer graphene at room temperature by**

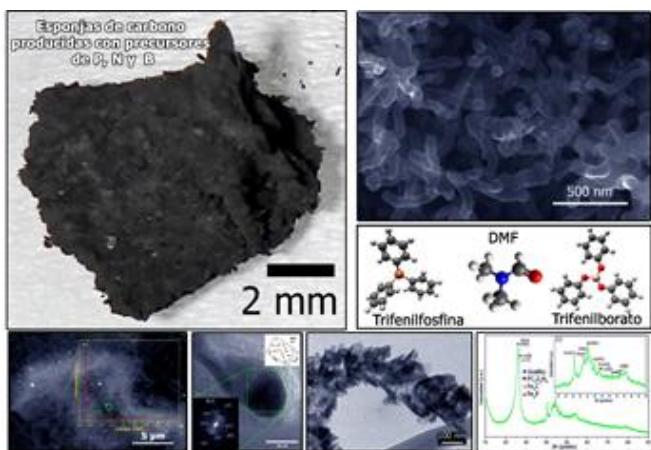
- electrode spacing effect and UV illumination. *Sens. Actuators B: Chem.*, 253, 77-84, 2017.
- [28] A-R. Jang, J. E. Lim, S. Jang, M. H. Kang, G. Lee, H. Chang, E. Kim, J. K. Park, J.-O. Lee. **Ag₂S nanoparticles decorated graphene as a selective chemical sensor for acetone working at room temperature.** *Appl. Surf. Sci.*, 56, 150201, 2021.
- [29] Y. J. Kwon, A. Mirzaei, S. Y. Kang, M. S. Choi, J. H. Bang, S. S. Kim, H. W. Kim. **Synthesis, characterization and gas sensing properties of ZnO-decorated MWCNTs.** *Appl. Surf. Sci.*, 413, 242-252, 2017.
- [30] Y. Seekaew, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, C. Wongchoosuk. **Highly sensitive and selective room-temperature NO₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene.** *Appl. Surf. Sci.*, 404, 357-363, 2017.
- [31] M. Shooshtari, A. Salehi, S. Vollebregt. **Effect of humidity on gas sensing performance of carbon nanotube gas sensors operated at room temperature.** *IEEE Sens. J.* 21, 5, 5763–5770, 2021.
- [32] Z. Liu, T. Yang, Y. Dong and X. Wang. **A room temperature VOCs gas sensor based on a layer by layer multi-walled carbon nanotubes/poly-ethylene glycol composite.** *Sensors*, 18, 9, 3113, 2018.
- [33] Z. Ahmad, Naseem, S. Manzoor, M. Talib, S. S. Islam, P. Mishra. **Self-standing MWCNTs based gas sensor for detection of environmental limit of CO₂.** *Mater. Sci. Eng. B*, 114528, 2020.
- [34] N. John, A. K. E. **Enhancement in carbon monoxide sensing performance by reduced graphene oxide/trimanganese tetraoxide system.** *Sens. Actuators B: Chem*, 128749, 2020.
- [35] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber. **Covalently functionalized nanotubes as nanometre- sized probes in chemistry and biology.** *Nature*, 394, 1998.
- [36] Z. Zanolli, J.-C. Charlier. **Defective carbon nanotubes for single-molecule sensing.** *Phys. Rev. B*, 80, 155447, 2009.
- [37] E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J.-C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones. **Phosphorus and phosphorus–nitrogen**

doped carbon nanotubes for ultrasensitive and selective molecular detection. *Nanoscale*, 3, 1008-1013, 2011.

- [38] E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J.-C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones. **Electronic Transport and Mechanical Properties of Phosphorus- and Phosphorus-Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes**. *ACS nano*, 3, 7, 1913-1921, 2009.
- [39] A. V. Raghu, K. K. Karuppanan, B. Pullithadathil. **Highly Surface Active Phosphorus-Doped Onion-Like Carbon Nanostructures: Ultrasensitive, Fully Reversible, and Portable NH₃ Gas Sensors**. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 1, 2208-2219, 2019.
- [40] N. A. Travlou, M. Seredych, E. Rodríguez-Castellón, T. J. Bandosz. **Insight into ammonia sensing on heterogeneous S- and N- co-doped nanoporous carbons**. *Carbon*, 96, 1014-1021, 2016.
- [41] J.-J. Adjizian, R. Leghrib, A. A. Koos, I. Suarez-Martinez, A. Crossley, P. Wagner, N. Grobert, E. Llobet, C. P. Ewels. **Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection**. *Carbon*, 66, 662-673, 2014.
- [42] F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones. **Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes**. *Chem. Phys. Lett.*, 386, 137-143, 2004.
- [43] L. Xue, W. Wang, Y. Guo, G. Liu, P. Wan. **Flexible polyaniline/carbon nanotube nanocomposite film-based electronic gas sensors**. *Sens. Actuators B: Chem.*, 244, 47, 47–53, 2017.
- [44] M. Ghanbarian, S. Zeinali, A. Mostafavi. **A novel MIL-53(Cr-Fe)/Ag/CNT nanocomposite based resistive sensor for sensing of volatile organic compounds**. *Sens. Actuators B: Chem.*, 267, 381–391, 2018.

Capítulo 5. Síntesis de esponjas de carbono empleando precursores de fósforo, nitrógeno y boro

5.1 Resumen



En este capítulo se presenta la síntesis de esponjas de carbono mediante la técnica de AACVD empleando precursores de fósforo, nitrógeno y boro. Las síntesis se llevaron a cabo empleando temperaturas de 860, 940, 1020 y 1050 °C, utilizando flujos de gas de Ar/H₂ de 0.5 L/min y 1.0 L/min.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) se determinó que las esponjas están formadas por uniones de nanotubos y por fibras de carbono irregulares con bordes y defectos superficiales. Mediante XRD se identificaron señales correspondientes a grafito, PC₂S₂N₃, Fe₃C y Fe₂P. Por medio de un análisis de deconvolución realizado al pico correspondiente a la señal (002) del grafito, se determinó la presencia de material grafitico expandido y material grafitico bien ordenado. Se determinó que la intensidad de las señales localizadas en $2\theta = 30 - 60^\circ$ correspondientes a las partículas catalizadoras disminuye, probablemente por el cambio en el tamaño de las nanopartículas, ya que, al aumentar la temperatura de síntesis, el diámetro de las partículas disminuye (el diámetro promedio de las partículas en la temperatura de 860 °C es de 130 nm, mientras que para la temperatura de 1050 °C el diámetro promedio es de 9.8 nm). Mediante espectroscopía Raman se obtuvieron las bandas D y G asociadas a materiales grafiticos. La deconvolución de las bandas D y G permitió identificar las

bandas D₁ y D₂, las cuales están relacionadas con defectos en la estructura grafítica. La relación de las intensidades en las bandas D y G (I_D/I_G) mostraron que los materiales son defectuosos con una fuerte dependencia con la temperatura de síntesis.

5.2 Dopaje de materiales nanoestructurados de tipo esponja

El dopaje y la funcionalización de las esponjas de carbono es un tema central para modificar las propiedades físicas y químicas de materiales. En particular, en esponjas de carbono se han reportado estudios sobre el dopaje usando diferentes elementos, tales como fósforo [1], nitrógeno [2, 3], azufre [4-6], cloro [7], oxígeno [8] y boro [9]. Mediante el dopaje es posible modificar las características físicas y químicas de las esponjas brindando nuevas propiedades que, sumadas con sus características intrínsecas (elevada área superficial, baja densidad, propiedades hidrófobas y oleófilas) pueden permitir su uso en distintos campos de aplicación [10-12]. Es importante mencionar que el dopaje de las esponjas de carbono se realiza a las nanoestructuras que dan forma a las esponjas y pueden realizarse empleando diversas técnicas, los principales métodos de síntesis son el método de carbonización [13] y el método de CVD. Diversos autores han mostrado que es posible dopar nanotubos y fibras con distintos elementos empleando uno o más elementos a manera de co-dopaje. Sin embargo, a pesar de la gran variedad de reportes relacionados con el dopaje de nanoestructuras de carbono, los estudios de dopaje en esponjas de carbono aún son escasos.

5.2.1 Dopaje con fósforo

Uno de los métodos principales empleado para la producción de esponjas de carbono y que a su vez permite el dopaje de estas estructuras es el método de impregnación y calcinación. Yuan y colaboradores [1] presentaron la síntesis de estructuras tridimensionales dopadas con P empleando este método. Ellos

demostraron que el dopaje con P mejora las propiedades electroquímicas de las esponjas generando alta capacidad de corriente y una elevada estabilidad para ser usadas como ánodos para baterías de ion-litio. En un comparativo realizado por Yuan y colaboradores [1], encontraron que las esponjas dopadas con P presentan una alta capacidad de descarga y una eficiencia Coulómbica del 100 % con una capacidad de descarga de 1800 mAh^{-1} , comparada con otro tipo de nanoestructuras dopadas con P que presentan eficiencias Coulómbicas de 20 a 80 % con capacidades de descarga en rangos de 400 a 1500 mAh^{-1} (ver gráfico de la [Figura 5.1a](#)). Estas características fueron atribuidas a la combinación de las propiedades de las esponjas (elevada área superficial, alta porosidad y rápida respuesta electroquímica) sumadas con el aumento de la conductividad electrónica por la interacción del P con los CNTs, además, demostraron que las esponjas pueden reducir el estrés causado por el aumento en el volumen de los ánodos de P durante el proceso de adsorción de litio [1]. En otro estudio donde se reportó un método similar, fue presentado por Shinde y colaboradores [14], ellos mostraron la síntesis de un material tipo esponja formado por nanotubos de nitruro de carbono dopado con P y S. Sus resultados revelaron que el material tipo esponja puede ser utilizado como catalizador en reacciones de reducción y evolución de oxígeno, debido al área superficial y la actividad catalítica generada por el efecto dual de los dopantes que mejora la transferencia de carga, aun mayor que las reportadas para catalizadores comerciales de Pt/C y RuO₂ [15, 16]. Debido a estas características plantearon la idea de que sus esponjas pueden ser utilizadas como cátodo para la producción de baterías ([Figura 5.1b](#)) [14]. Recientemente, en un trabajo realizado por el autor de esta tesis doctoral, referente a la síntesis y el dopaje de esponjas de carbono usando precursores de fosforo y nitrógeno por el método de AACVD [17], se demostró que es posible sintetizar y dopar estructuras tridimensionales de carbono empleando precursores que contienen fósforo y nitrógeno [17]. En este trabajo se muestra que el P puede inducir defectos topológicos en la red grafitica de los nanotubos formando “bifurcaciones” provocadas por hibridaciones sp³ con el carbono. Mediante un estudio teórico usando cálculos de primeros principios se demostró que el P y N son más energéticamente estables en anillos pentagonales permitiendo

generar curvaturas positivas en los nanotubos y las fibras de carbono. Se determinó que el P exhibe un exceso de electrones debido a transferencias provenientes de los átomos de carbono [17]. Estas propiedades permiten que los materiales tridimensionales formados por nanoestructuras de carbono puedan ser empleados como sensores electroquímicos para la detección de distintos compuestos volátiles orgánicos (ver gráfico de la Figura 5.1c) [18]. En la Figura 5.1 se muestran fotografías digitales de las esponjas producidas mediante los métodos de calcinación presentados por Yuan y Shinde (Figura 5.1a y 5.1b, respectivamente) y el método de CVD presentado por el autor de esta tesis (Figura 5.1c), junto con una representación esquemática de cómo están compuestas las esponjas y un ejemplo de su aplicación práctica.

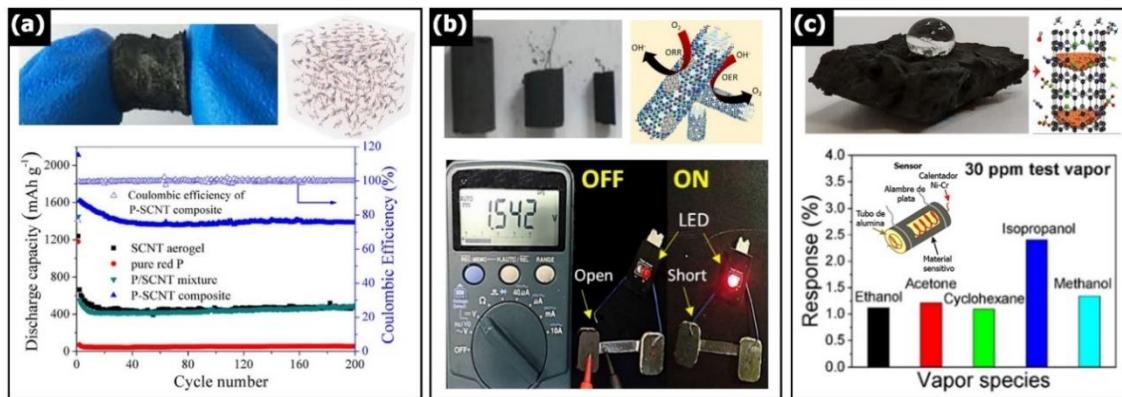


Figura 5.1 Esponjas de carbono dopadas con P producidas por el método de (a, b) Calcinación [1, 14] y (c) CVD [17]. En cada caso se muestra una fotografía digital de las esponjas junto con una representación esquemática de los materiales que las conforman, (a) dopaje de CNTs con P, (b) nanotubos de CN dopados con P y S, (c) CNTs dopados con P y N. Cada una de las esponjas fueron probadas en diferentes campos de aplicación (a) ánodos para baterías de ion-Li, (b) cátodo para baterías de Zn y catalizadores para reacciones de reducción de oxígeno y (c) sensor para detectar compuestos orgánicos volátiles.

5.2.2 Dopaje con nitrógeno

El nitrógeno es el elemento más utilizado en el dopaje de nanoestructuras de carbono, uno de los primeros trabajos donde se realizó el estudio de esponjas de carbono dopadas con nitrógeno fue presentado por Shan y colaboradores [19] en el año 2013. Las esponjas presentadas en este estudio fueron producidas por el método de CVD haciendo uso de tiofeno y piridina como precursores de azufre y

nitrógeno. Ellos demostraron que las esponjas se producen únicamente cuando estos dos compuestos se encuentran dentro de la síntesis, ya que, mediante un efecto sinérgico entre el azufre y el nitrógeno es posible la formación de estructuras tipo “codos” y uniones tipo “y” las cuales son de vital importancia para la formación de las esponjas de carbono (ver [Figura 5.2a](#)) [\[19\]](#). Rodríguez-Corvera y colaboradores [\[3\]](#) realizaron un estudio del efecto de distintos precursores de nitrógeno en la producción de esponjas de carbono mediante el método de CVD sus resultados se muestran en la [Figura 5.2b](#). En este estudio utilizaron soluciones compuestas por bencilamina (BZ), bencilamina-urea (BZ-UR), bencilamina-piridina (BZ-PY) y acetonitrilo (AC). Sus resultados mostraron que el uso de diferentes precursores promueve la formación de esponjas formadas por distintas morfologías tales como listones (BZ-UR), fibras curvadas (BZ y AC) y fibras corrugadas (BZ). [\[3\]](#). Fajardo-Díaz y colaboradores [\[20\]](#) desarrollaron una esponja formada por nanofibras dopadas con nitrógeno mediante el método de CVD modificado con dos nebulizadores utilizando una mezcla de precursores compuesta por BZ y PY (ver [Figura 5.2c](#)), similar a la reportada por Rodríguez-Corvera. En este trabajo encontraron que sus esponjas tienen propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente y mediante cálculos empleando DFT determinaron que los grupos furanos presentes en sus esponjas se encargan de transferir una alta cantidad de electrones, además de promover curvaturas positivas en los CNTs [\[20\]](#). La [Figura 5.2](#) corresponde a una comparativa entre las esponjas reportadas por Shan, Rodríguez-Corvera y Fajardo-Díaz, en donde se muestra el efecto de los distintos precursores de nitrógeno en la morfología de las esponjas. Se puede observar que en los tres casos las esponjas están formadas por fibras o CNTs con curvaturas y codos, promovidos por la curvatura positiva que generan los anillos pentagonales que se forman al introducir el nitrógeno dentro de la red grafítica.

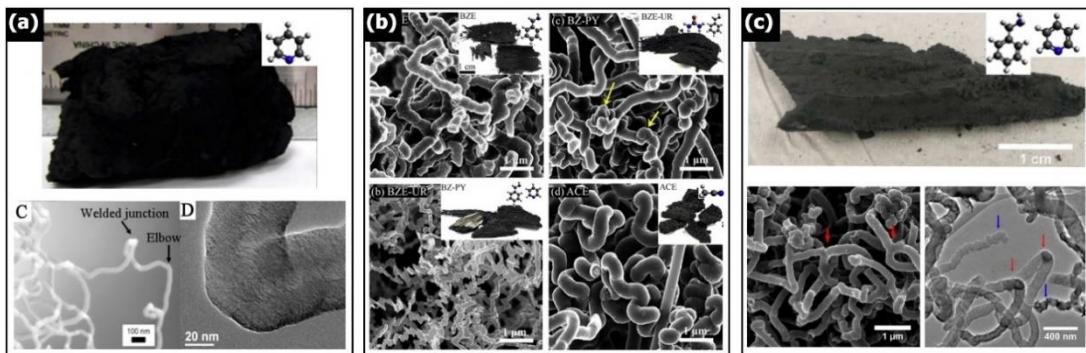


Figura 5.2 Esponjas de carbono dopadas con N producidas por el método de CVD utilizando diferentes precursores de nitrógeno. (a, b y c) Muestran que el precursor de nitrógeno (piridina) y el azufre (tiofeno) utilizado en cada uno son los responsables de la formación de codos provocados por la formación de anillos pentagonales en la red grafítica, los cuales alteran la dirección de crecimiento provocando el entrelazamiento de las fibras [3, 19, 20]. En el caso particular de (b) la combinación de los diferentes precursores de nitrógeno promueve el aumento en el diámetro de las fibras, la formación de estructuras corrugadas y fibras con morfologías tipo listón.

5.2.3 Dopaje con boro

Así como el fósforo y el nitrógeno, el boro se ha empleado para dopar esponjas de carbono [21-23], el primer trabajo relacionado con el dopaje de estas estructuras tridimensionales fue presentado por Hashim y colaboradores [24], ellos demostraron que es posible sintetizar esponjas de carbono dopadas con boro y azufre mediante la técnica de CVD. La [Figura 5.3a](#) corresponde a un diagrama en donde se muestra la estabilidad de los átomos de S, N y B colocados en distintas partes de una estructura tipo “bumerang”, en donde se revela que el boro tiene una alta estabilidad en sitios con curvaturas gaussianas negativas presentes en anillos de carbono heptagonales y octogonales, indicando que el B promueve la formación de “codos”. Los cuales, brindan una excelente flexibilidad mecánica en las esponjas de carbono [24]. Algunos años más tarde, Zhao y colaboradores [25] sintetizaron y doparon esponjas de carbono siguiendo la metodología presentada por Hashim y colaboradores. En este estudio el enfoque principal fue el efecto del dopaje con boro en las propiedades mecánicas. En un estudio comparativo entre esponjas dopadas con N y esponjas dopadas con B se demostró que el módulo efectivo de las uniones del dopaje con B es más grande que el presentado por el dopaje con N, siendo de ~100 GPa para el B y ~20 GPa para el N. Además, concluyeron que la rigidez y el diámetro de las uniones son factores clave que determinan el módulo hiperelástico

de compresión del material [25]. En otro estudio presentado por Zhao y colaboradores [26] con un enfoque similar relacionado con el estudio de las propiedades mecánicas, pero ahora haciendo énfasis en las propiedades plásticas, elásticas, y viscoelásticas se demostró que el dopaje con B provoca que las esponjas sean estables mecánicamente presentando una menor deformación plástica (4-8%) comparada con esponjas de CNTs sin dopaje (8-16%). En la Figura 5.3b se muestran las pruebas de deformación mecánica en donde se puede observar que las esponjas regresan a su forma original aun después de haber sido sometidas a una presión determinada, atribuyendo estas características a las uniones tipo “codo”, ya que ayudan a prevenir la inestabilidad elástica permanente causada por el pandeo que se genera al someter a los CNTs a cargas extremas [26]. Nuevamente, en un trabajo reportado por Zhao y colaboradores [9], se demostró que las propiedades mecánicas de las esponjas de carbono dopadas con B tales como el módulo de compresión y el módulo viscoelástico pueden mejorar mediante un reforzamiento utilizando polidimetilsiloxano (PDMS). Sus resultados mostraron que al reforzar las esponjas (dopadas y sin dopaje) con PDMS el módulo de compresión, el módulo viscoelástico y la capacidad de amortiguamiento aumentan en 70%, 234% y 50%, respectivamente [9], (ver Figura 5.3c).

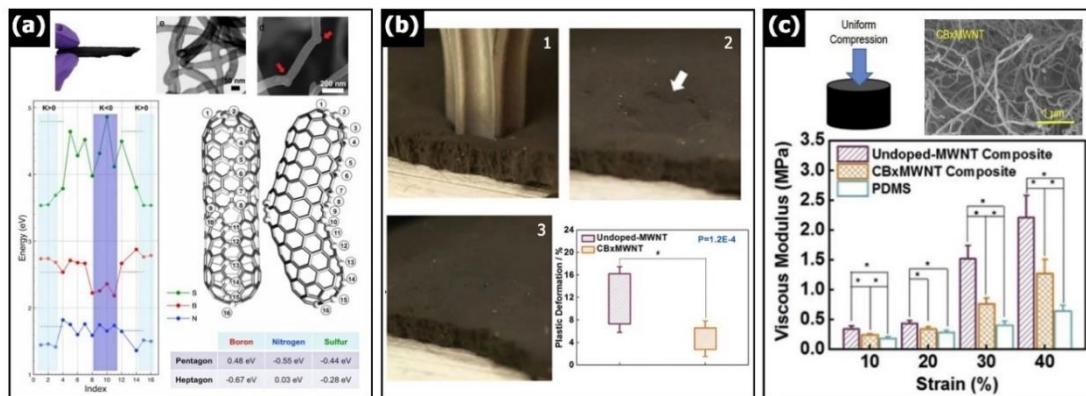


Figura 5.3 Esponjas de carbono dopadas con B producidas por el método de CVD. (a) Representación esquemática mostrando la estabilidad de los átomos de B, N y S en distintas posiciones de una nanoestructura de carbono tipo Bumerang [24]. Estudio de las propiedades mecánicas de las esponjas de carbono dopadas con B (b) fotografías digitales mostrando que las esponjas no sufren deformación aun después de haber sido sometidas a una carga específica [25]. (c) Comparativa de las propiedades viscoelásticas de un material compuesto formado por PDMS y esponjas de carbono dopadas y sin dopaje [9].

5.2.4 Influencia de otros elementos en la producción de las esponjas de carbono

Otros elementos de interés y que son puntos clave para la formación de las esponjas son el S y el O. El S en particular, ha demostrado ser un elemento indispensable en la producción de esponjas de carbono [19, 24], en un estudio realizado por Romo-Herrera y colaboradores [19] se demostró que el azufre es energéticamente estable cuando es colocado en anillos heptagonales, lo que permite que los nanotubos de carbono tengan curvaturas gaussianas negativa, en la [Figura 5.4a](#) se muestra el estudio de la estabilidad del azufre en una estructura tipo bumerang. Los estudios realizados por Romo-Herrera y colaboradores demostraron que la curvatura inducida por el S es la responsable de la formación de uniones tipo "Y" y "X" lo que provoca que los nanotubos se ramifiquen, cambiando sus direcciones de crecimiento, promoviendo el entrelazamiento aleatorio entre los nanotubos dando forma a las esponjas de carbono [27]. En la literatura pueden encontrarse reportes en donde se muestra que los alcoholes (precursores con oxígeno) son excelentes precursores para ser utilizados en la síntesis de CNTs ya que promueven la formación de nanotubos de longitudes en el orden de las micras, además permiten la formación de grupos funcionales de O [28-31]. Dados los resultados que se han presentado en estos trabajos surge la idea de utilizar alcoholes como precursores para la producción de esponjas de carbono, por ejemplo, Cortes-López y colaboradores demostraron que el oxígeno proveniente de alcoholes puede ayudar a aumentar la producción de las esponjas por el método de CVD, generando esponjas formadas por CNTs con diámetros de 160-514 nm, además de aumentar la cantidad de grupos funcionales de O en la superficie de las esponjas, permitiendo una mejora en la electroactividad de estos materiales grafíticos. En la [Figura 5.4b](#) se muestran los resultados obtenidos por Cortes-López, en donde claramente se puede observar que las fibras presentan diámetros en el rango de las micras, promovidas por los precursores de O [8, 32].

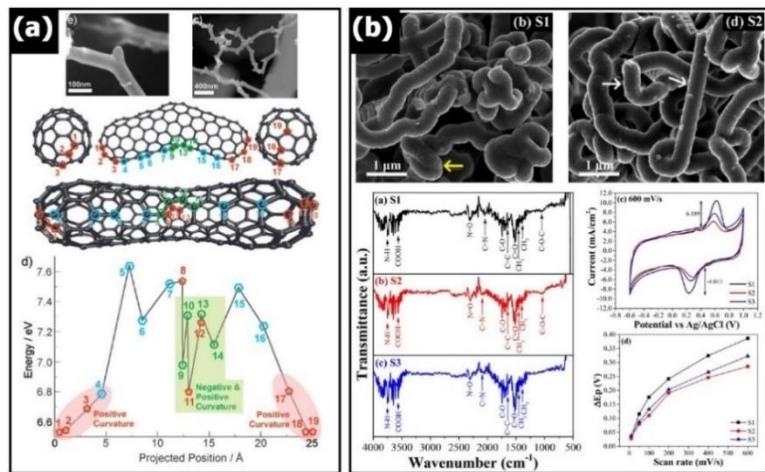


Figura 5.4 Esponjas de carbono producidas con precursores de (a) S, y (b) O. (a) Representación esquemática mostrando la estabilidad de los átomos de S en distintas posiciones de una nanoestructura de carbono tipo Bumerang [27]. El azufre induce la formación de codos en los nanotubos y las fibras de carbono. (b) Micrografías SEM mostrando que el O permite la síntesis de nanotubos robustos. Los espectros FTIR muestran que los tubos contienen grupos funcionales de O, los cuales ayudan a las propiedades electroquímicas de las esponjas [8].

La importancia del dopaje radica en que es una condición indispensable para la producción de las esponjas de carbono, ya que la incorporación de los diferentes elementos en la red grafítica altera el crecimiento y morfologías de los nanomateriales de carbono, pudiendo generar curvaturas gaussianas positivas y negativas ocasionando las morfologías tipo “Y”, “codos” y uniones, las cuales son de vital importancia para la producción de las esponjas. Hasta el momento de la escritura de este trabajo de tesis, la idea de utilizar estos P, N y B de forma simultánea para la producción esponjas de carbono por el método de CVD aún no ha sido reportada, por lo que en este capítulo se pretende demostrar que es posible sintetizar este tipo de materiales, además, se pretende evaluar el efecto de la temperatura de síntesis y el flujo de gas de arrastre en la producción de las esponjas de carbono.

5.3 Síntesis de esponjas de carbono empleando precursores de P, N y B por el método de AACVD

Las esponjas de carbono dopadas con P, N y B fueron sintetizadas siguiendo el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD) mostrado en la **Figura 5.5**. Para la síntesis se preparó una solución de tolueno, ferroceno, tifeno,

trifenilfosfina, trifenilborato y N, N, dimetilformamida (DMF), en la [Tabla 5.1](#) se muestra la pureza y el porcentaje en peso de cada uno de los precursores utilizados. En este estudio se realizaron experimentos usando temperaturas de síntesis de 860, 940, 1020 y 1050 °C y con flujos de gas de arrastre de Ar/H₂ de 0.5 L/min y 1 L/min para cada una de las temperaturas. En cada experimento se emplearon aproximadamente 30 mL de solución con los precursores. Las esponjas fueron colectadas raspando las paredes del tubo de cuarzo empleado una varilla de acero.

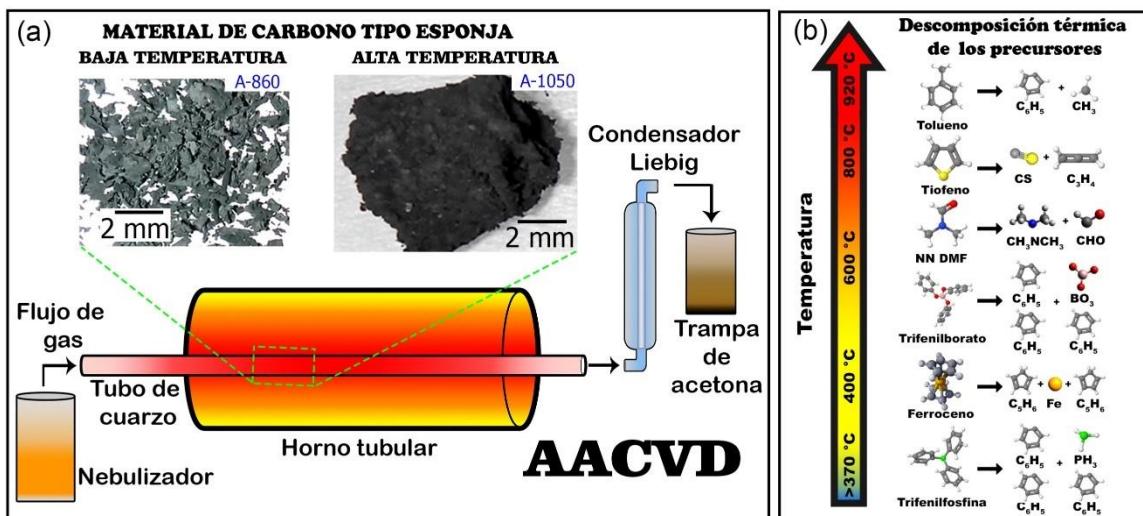


Figura 5.5 (a) Representación esquemática del sistema AACVD utilizado para la síntesis de las esponjas de carbono dopadas con P, N y B. Se muestran los componentes principales del sistema y la zona donde fueron recolectadas las esponjas. (b) Esquema de las temperaturas de descomposición de los precursores utilizados.

Precursor	Pureza (%)	Porcentaje en peso (%wt)
Tolueno	99.94	47.5
Ferroceno	98	2.5
Tiofeno	99	0.5
Trifenilfotina	99	1
Trifenilborato	97	1
N,N, Dimetilformamida (DMF)	99	47.5

Tabla 5.1 Precursores utilizados para la síntesis de esponjas de carbono dopadas con fósforo, nitrógeno y boro.

En la [Figura 5.6](#) se muestra por medio de fotografías digitales las esponjas de carbono sintetizadas a diferentes temperaturas y flujos. Se puede observar que a altas temperaturas (mayores a 1020 °C) las esponjas son robustas, mientras que a menor temperatura las esponjas son pequeñas.

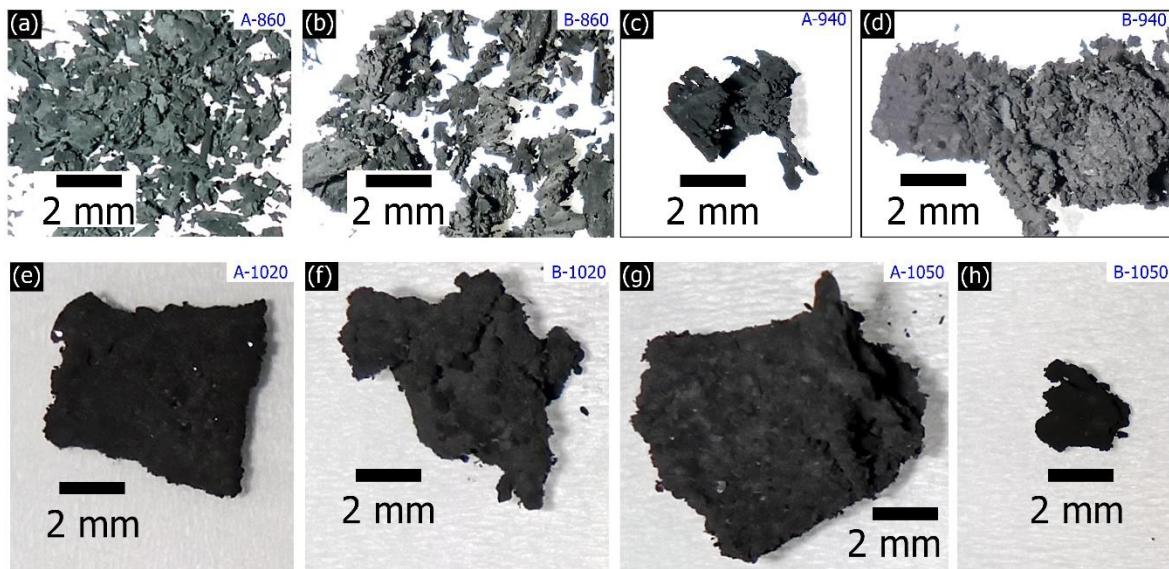


Figura 5.6 Fotografías digitales de las esponjas sintetizadas a diferentes temperaturas: (a, b) 860 °C. (c, d) 940 °C. (e, f) 1020 °C. (g, h) 1050 °C. Con flujos de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min y 1 L/min etiquetados como -A y -B, respectivamente.

En la [Tabla 5.2](#) se muestra la cantidad en gramos de material colectado y las observaciones sobre el material tras finalizar los experimentos.

Muestra	Temperatura (°C)	Flujo (l/min)	Cantidad de material (g)	Observaciones
A-860	860	0.5	0.0316	Esponjas muy pequeñas similares a polvo
B-860		1	0.2356	Esponjas muy pequeñas similares a polvo
A-940	940	0.5	0.0963	Esponjas de tamaños pequeños y polvos
B-940		1	0.1394	Esponjas de tamaños pequeños y polvos
A-1020	1020	0.5	0.3517	Pequeños trozos de esponja y polvo
B-1020		1	0.5382	Trozos de esponja de mayor tamaño
A-1050	1050	0.5	0.5137	Esponjas más robustas
B-1050		1	0.5395	Esponjas pequeñas y polvos

[Tabla 5.2](#) Resultados de las esponjas de carbono dopadas con fósforo, nitrógeno y boro.

A continuación, se mostrarán los resultados de las caracterizaciones de cada una de las esponjas. Este apartado de la tesis se dividirá en dos secciones de acuerdo con el flujo de gas utilizado en la síntesis. En cada una de las secciones se mostrarán las caracterizaciones siguiendo un orden de acuerdo con la temperatura de síntesis.

5.4 Síntesis de esponjas de carbono empleando un gas de arrastre de 0.5 L/min

5.4.1 Esponjas sintetizadas a 860°C

En la [Figura 5.7](#) se muestran las caracterizaciones de la esponja sintetizadas a 860 °C. La [Figura 5.7a](#) corresponde a una micrografía de SEM en donde se puede apreciar que las esponjas están formadas por fibras de morfología irregular. Estas fibras pueden apreciarse con mayor claridad en la micrografía de TEM mostrada en la [Figura 5.7b](#). Se observa que las fibras contienen bordes, en estudios teóricos relacionados con boro y nitrógeno se ha demostrado que estos elementos tienen la capacidad de promover curvaturas negativas y positivas [\[17, 24\]](#), respectivamente. Por tanto, es posible que el boro provoque que las fibras de carbono comiencen a abrirse, mientras que el nitrógeno ejerce un efecto contrario cerrando a las fibras, generando los bordes en las fibras. La [Figura 5.7c](#) muestra el patrón de XRD en donde se puede observar un pico centrado en $2\theta = 26.14^\circ$ correspondiente al plano cristalino (002) asociado con los materiales grafíticos, mediante la ley de Bragg se determinó que el material grafítico correspondiente a este pico tiene una distancia interplanar de 3.4 Å. En la región de $2\theta \sim 26.6^\circ$ se detectó un segundo pico una intensidad relativamente alta (solo por debajo de la señal (002) del grafito), esta señal puede corresponder a la reflexión $(10\bar{3})$ del $\text{PC}_2\text{S}_2\text{N}_3$, la identidad de este pico aun no es clara, ya que también puede ser atribuida a la reflexión (101) del SiO_2 , en el caso del $\text{PC}_2\text{S}_2\text{N}_3$ la señal $(10\bar{3})$ puede estar ligada con las nanopartículas localizadas dentro de los nanotubos, las cuales se mostraran más adelante en el análisis de las micrografías obtenidas por TEM; es importante mencionar que a pesar de no utilizar ningún precursor con Si en la síntesis, la señal (101) del SiO_2

puede considerarse para la indexación de este pico, debido a la posible contaminación de las esponjas con Si, generada al momento de raspar el tubo de cuarzo durante el proceso de recolección de las esponjas. El recuadro en la [Figura 5.7c](#) corresponde a un acercamiento a la región de 36 a 60 ° en 2θ en donde se pueden observar picos bien definidos correspondientes a grafito, $PC_2S_2N_3$, Fe_3C y Fe_2P . La [Figura 5.7d](#) corresponde al espectro Raman revelando las típicas bandas D y G con su respectiva deconvolución empleando curvas de tipo gaussiana y Lorentziana, en donde se determinó la presencia de las bandas D_1 y D_2 . La banda D_1 se encuentra asociada con defectos de bordes y con hibridaciones de carbono sp^3 , por lo que pueden estar asociadas con las fibras de morfología irregular. Mientras que la banda D_2 se atribuye a la curvatura positiva en láminas de grafeno. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.3](#), se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

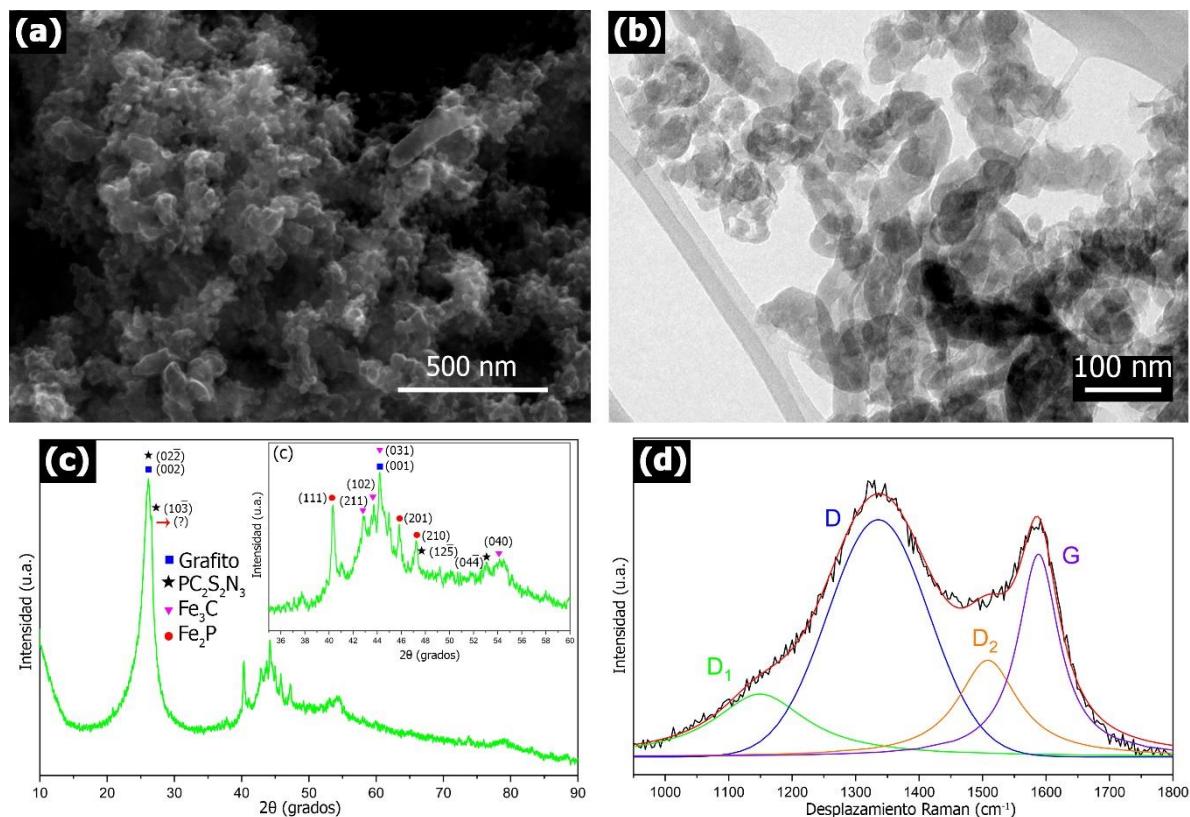


Figura 5.7 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 860 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando que las esponjas están compuestas por fibras con defectos de bordes

en su superficie. (b) Micrografía TEM en donde se observan con más detalle las fibras con defectos de borde. Estos bordes pueden estar relacionados con el dopaje con B y N. (c) Patrón de XRD, se identificaron las señales correspondientes a C, $\text{PC}_2\text{S}_2\text{N}_3$, Fe_2P y Fe_3C . El recuadro muestra un acercamiento a la región de $2\theta = 34 - 60^\circ$. (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafíticos, así como las bandas D_1 y D_2 , relacionadas con defectos de bordes. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo gaussian y lorentz.

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm^{-1})
D_1	Lorentz	14.37	178.30	1149.30
D	Gaussian	46.97	187.55	1335.77
D_2	Lorentz	15.80	115.72	1508.26
G	Lorentz	22.86	78.36	1588.15

Tabla 5.3 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 860°C , con un flujo de gas Ar/H_2 de 0.5 L/min.

En la [Figura 5.8a-b](#) se muestran micrografías SEM tomadas mediante SE y BSE. En esta figura, mediante SEM-SE muestra un cumulo compuesto por las fibras con morfologías irregulares. Mediante SEM-BSE se determinó la presencia de partículas con diámetro promedio de 130 nm, localizadas en la superficie del cúmulo formado por las fibras. Mediante un análisis elemental EDS mostrado en el recuadro de la [Figura 5.8b](#) se determinó que estas partículas están compuestas por Fe, P, O y C, esto concuerda con los patrones de difracción de XRD.

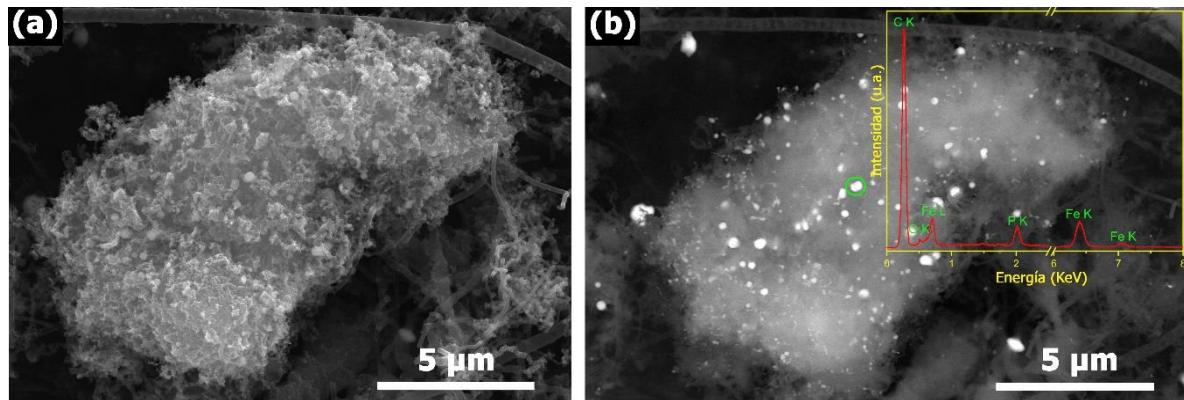


Figura 5.8 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 860°C utilizando un flujo de gas Ar/H_2 de 0.5 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. En (a) se observa un cumulo de fibras, indicando que las esponjas están compuestas por este tipo de fibras. (b) Se aprecian partículas localizadas sobre el cumulo, mediante un análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo verde se determinó que está compuesta por Fe y P.

En la [Figura 5.9](#) se muestran micrografías de TEM de otras morfologías encontradas en estas esponjas. En la [Figura 5.9a](#) se muestran nanotubos con partículas en su interior. Se observa que estos tubos se forman de lo que pueden ser cúmulos de nanopartículas. Una característica de estos tubos es que contienen una nanopartícula en las puntas, una observación interesante es que justo por debajo de la partícula, los tubos muestran curvaturas negativas probablemente ocasionadas por la influencia del S contenido en la partícula. Algunos de estos tubos también presentan una morfología interna de tipo bambú señalada con flechas amarillas. Este tipo de morfologías están relacionadas con el dopaje con fósforo y nitrógeno. La [Figura 5.9b](#) corresponde a la nanopartícula señalada en el recuadro verde en la [Figura 5.9a](#), mediante un tratamiento a la micrografía empleando la transformada rápida de Fourier (FFT), se determinó que la partícula está compuesta por $\text{PC}_2\text{S}_2\text{N}_3$ orientada en la dirección cristalográfica [210], los recuadros muestran el patrón de difracción y un esquema del arreglo de los átomos de la partícula.

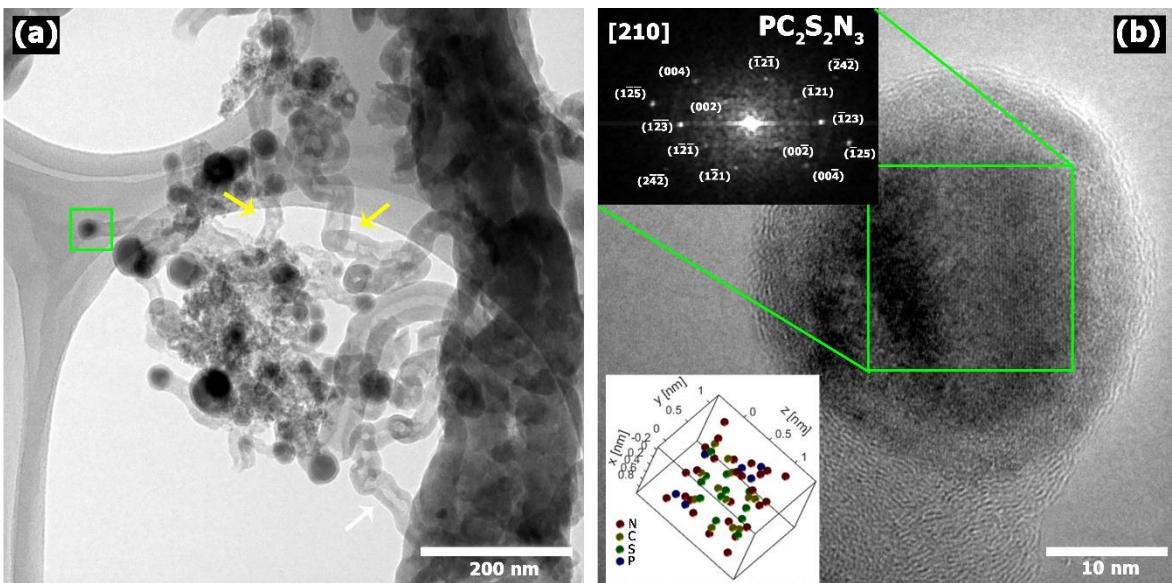


Figura 5.9 Micrografías TEM de las esponjas sintetizadas a 860°C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. (a) Nanotubos con partículas en las puntas. (b) Partícula de $\text{PC}_2\text{S}_2\text{N}_3$ orientada en la dirección cristalográfica [210].

5.4.2 Esponjas sintetizadas a 940°C

En la [Figura 5.10](#) se muestran las caracterizaciones de la esponja sintetizada a 940 °C. La [Figura 5.10a](#) corresponde a micrografías SEM en donde se muestra que

las esponjas sintetizadas a 940 °C se encuentran formadas por fibras de carbono de morfología irregular. En la [Figura 5.10b](#) se muestra una micrografía de TEM en donde se observa con mayor claridad los defectos de bordes en la superficie de las fibras. Se puede apreciar que los bordes parecen estar formados por láminas de grafeno curvadas, nuevamente estos efectos pueden estar relacionados con el B y el N. La [Figura 5.10c](#) corresponde al patrón de difracción de XRD en donde se muestra el pico (002) de los materiales grafíticos. A diferencia de las esponjas previamente mostradas, la intensidad de las señales en la región de $2\theta = 40 - 60^\circ$ es menor. En la [Figura 5.10d](#) se muestra el espectro Raman revelando las bandas D y G típicas de los materiales grafíticos. La deconvolución reveló la presencia de las bandas D_1 y D_2 asociadas con defectos de bordes. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.4](#), se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

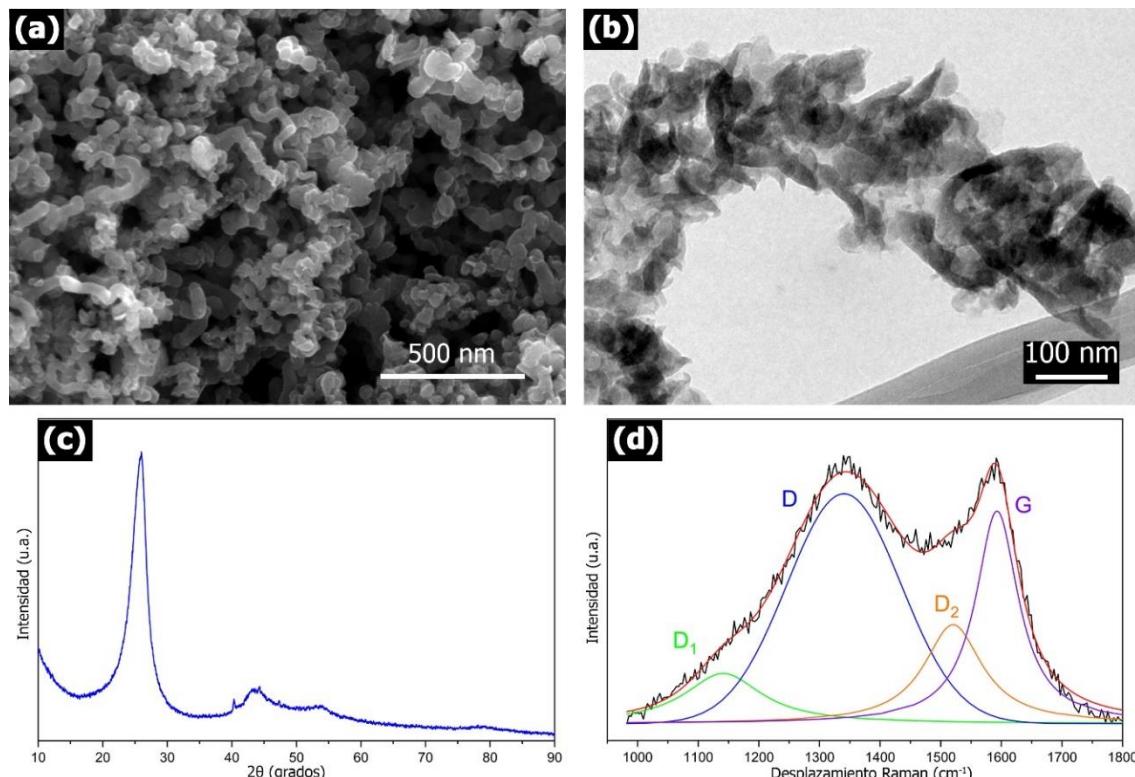


Figura 5.10 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 940°C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando que las esponjas están compuestas por fibras con defectos de bordes en su superficie. (b) Micrografía TEM en donde se observan con más detalle las fibras con defectos de

borde. Estos bordes pueden estar relacionados con el dopaje con B y N. (c) Patrón de XRD en donde se identificó la señal (002) de los materiales grafiticos (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafiticos, así como las bandas D₁ y D₂, relacionadas con defectos de bordes. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo gaussian y lorentz.

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
D ₁	Lorentz	9.39	155.54	1141.07
D	Gaussian	50.78	221.51	1340.45
D ₂	Lorentz	15.33	116.78	1520.36
G	Lorentz	24.50	85.67	1592.87

Tabla 5.4 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 940° C, con un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min.

En la [Figura 5.11](#) se muestran micrografías SEM tomadas mediante SE y BSE. La [Figura 5.11a](#) muestra nanotubos entrelazados con un diámetro promedio de 36 nm. La [Figura 5.11b](#) muestra el análisis elemental EDS realizado sobre la partícula señalada con un círculo verde, en donde se determinó que esta partícula está compuesta por Fe, P, O y C.

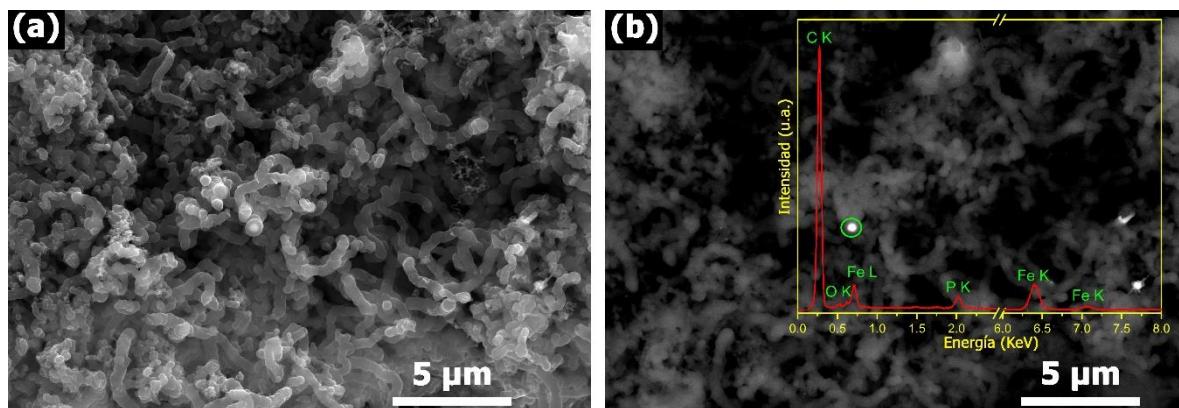


Figura 5.11 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 940 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. En (a) se muestran nanotubos entrelazados. (b) Muestra el análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo verde localizada en la punta de un nanotubo. Se determinó que se compone de Fe y P.

La [Figura 5.12](#) corresponde a micrografías de TEM de otra morfología encontrada en estas esponjas. En la [Figura 5.12a](#) se muestran nanotubos de paredes delgadas cuyo interior puede ser fácilmente observado. Una característica de estos tubos es la presencia de nanopartículas en cada una de las puntas. Al analizar una de estas partículas ([Figura 5.12b](#)) y tratar la micrografía mediante la FFT se identificó el

patrón de difracción, revelando que la partícula está compuesta por Fe_3C orientado en la dirección cristalográfica [100].

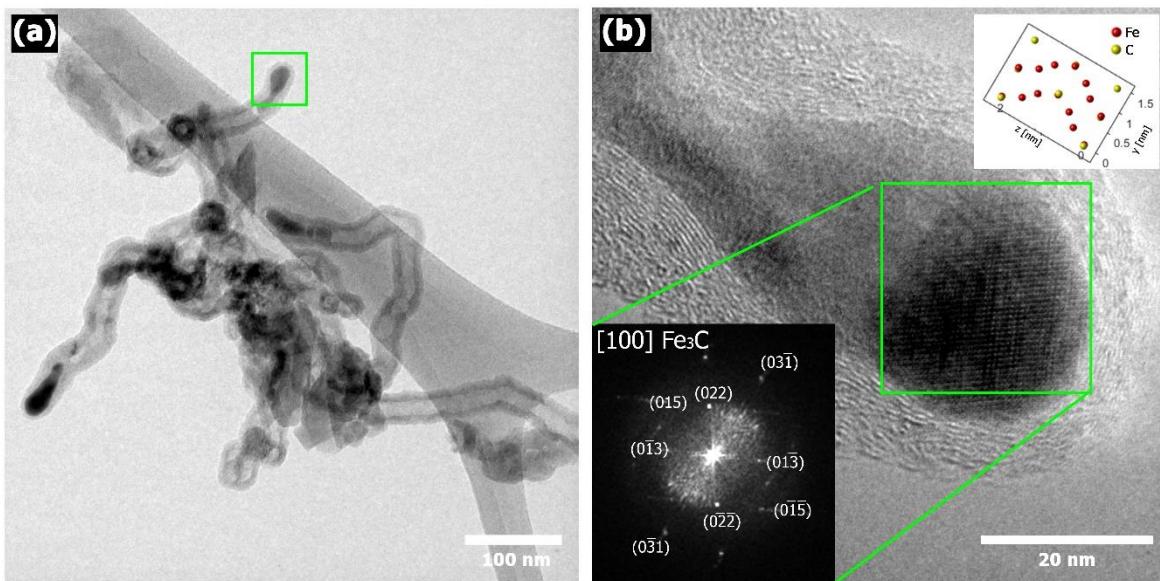


Figura 5.12 Micrografías TEM de las esponjas sintetizadas a 940 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. (a) CNTs de paredes delgadas con nanopartículas en las puntas. (b) Nanopartícula catalizadora localizada en la punta de un nanotubo. El recuadro muestra el patrón de difracción obtenido mediante la FFT, revelando que la nanopartícula está compuesta por Fe_3C orientado en la dirección cristalográfica [100].

5.4.3 Esponjas sintetizadas a 1020°C

En la [Figura 5.13](#) se muestran las caracterizaciones de la esponja sintetizada a 1020 °C. En la [Figura 5.13a](#) se muestran fibras con morfologías similares a las fibras encontradas en las esponjas previamente mostradas. La [Figura 5.13b](#) muestra 2 materiales con morfologías distintas. La primera es una fibra que contiene bordes, y la segunda corresponde a un nanotubo con una partícula localizada en su punta. La [Figura 5.13c](#) corresponde al patrón de XRD en donde se observa el pico (002) de los materiales grafíticos. Se muestra que en la región de $2\theta = 40 - 60^\circ$ la intensidad de las señales es apenas perceptible. En la [Figura 5.13d](#) se muestra el espectro Raman revelando las bandas D y G típicas de los materiales grafíticos. La deconvolución reveló la presencia de las bandas D₁ y D₂ asociadas con defectos de bordes. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.5](#), donde se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

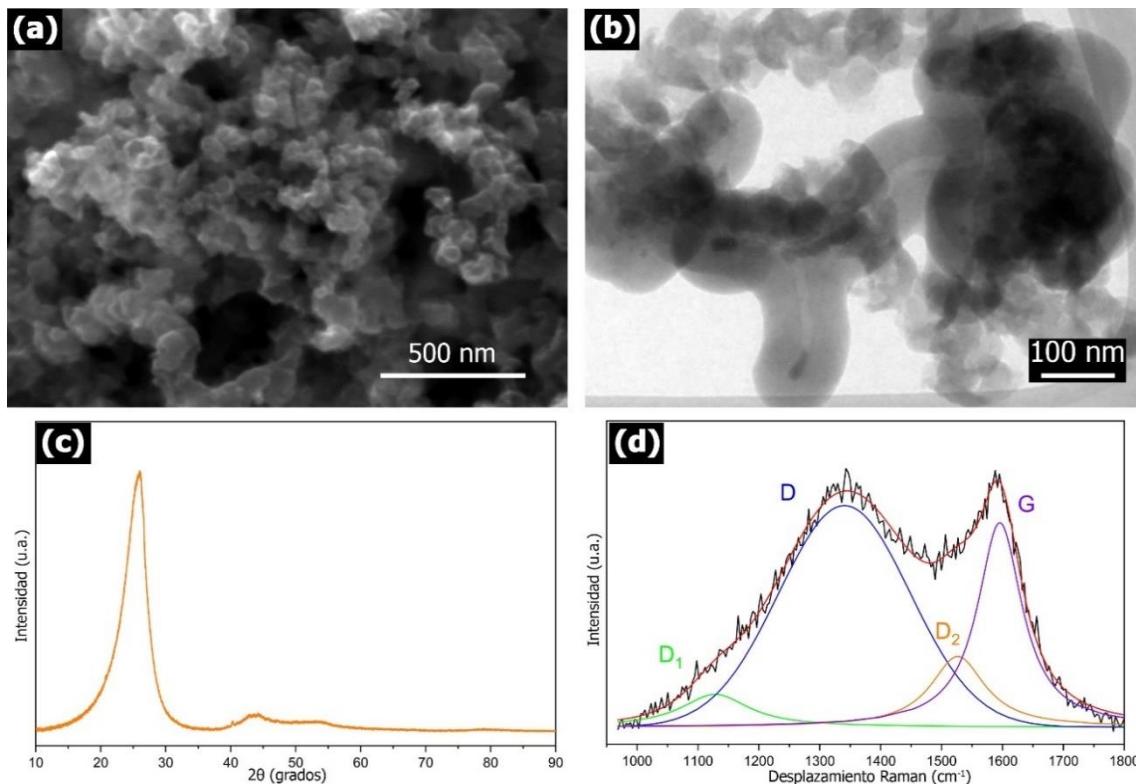


Figura 5.13 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 1020 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando fibras con defectos de bordes en su superficie. (b) Micrografía TEM en donde se observan dos morfologías distintas. La primera corresponde a las fibras con defectos de borde superficiales y la segunda a CNTs con partículas en las puntas. (c) Patrón de XRD en donde se identificó la señal (002) de los materiales grafíticos (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂, relacionadas con defectos de bordes. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo gaussian y lorentz.

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm⁻¹)
D ₁	Lorentz	5.75	136.32	1128.11
D	Gaussian	58.26	253.86	1340.57
D ₂	Lorentz	10.64	108.26	1526.60
G	Lorentz	25.36	89.04	1595.60

Tabla 5.5 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 1020° C, con un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min.

La [Figura 5.14a](#) corresponde a una micrografía de SEM-SE en donde se muestran cúmulos de CNTs fusionados. Mediante SEM-BSE ([Figura 5.14b](#)) se determinó que en las puntas de los CNTs se encuentra localizada una nanopartícula, estas nanopartículas presentaron un diámetro promedio de 25 nm, tras analizar una de

las partículas señaladas con un círculo verde utilizando el detector de EDS se determinó que están compuestas por C, O, Fe, P y S.

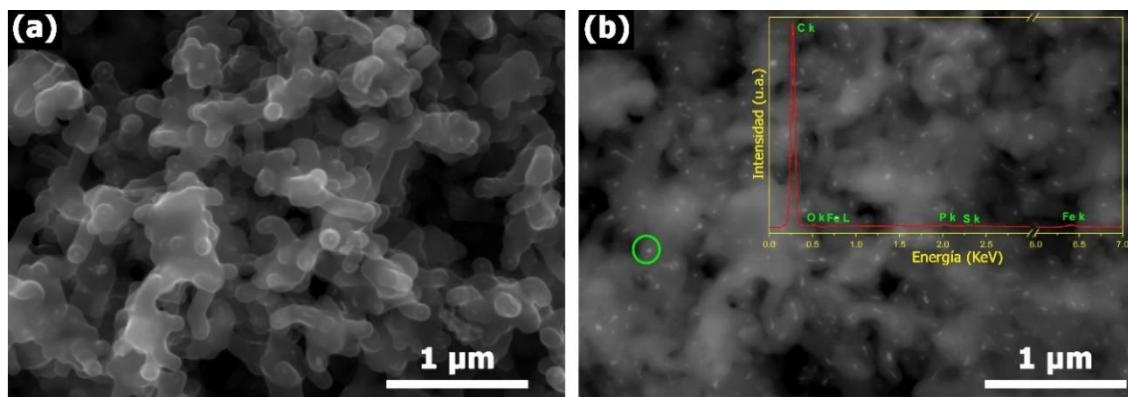


Figura 5.14 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 1020 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. En (a) se observan CNTs fusionados. (b) Se aprecian partículas localizadas en las puntas de los tubos, mediante un análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo verde se determinó que está compuesta por Fe, P y S.

En las [Figuras 5.15a](#) y [5.15b](#) se muestran micrografías de TEM de nanotubos con partículas en sus puntas, una observación muy importante es que la partícula localizada en la punta genera una curvatura que afecta la dirección de crecimiento del tubo, este efecto puede estar relacionado con el boro y el azufre, ya que se ha demostrado que estos elementos promueven este tipo de efectos, promoviendo la formación de anillos heptagonales generando curvaturas gaussianas positivas.

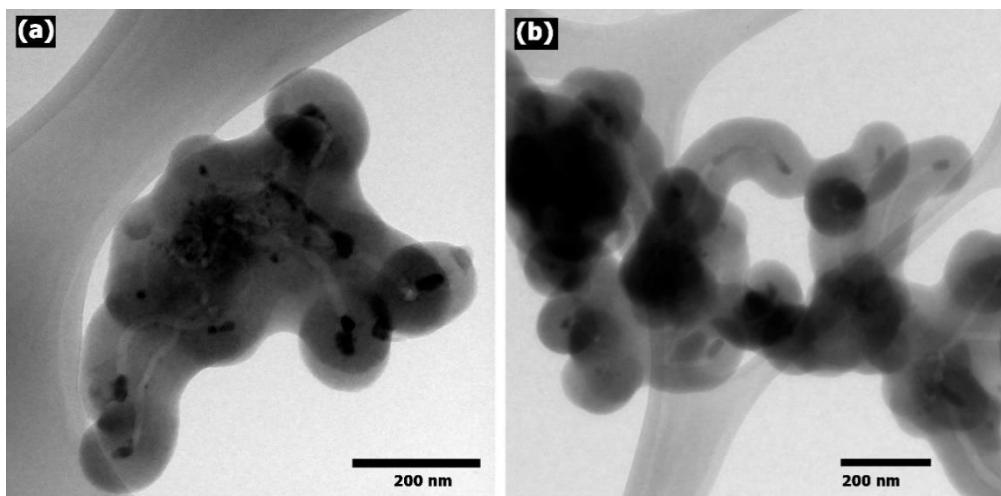


Figura 5.15 Micrografías TEM de las esponjas sintetizadas a 1020 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min, se muestran nanotubos con partículas en las puntas. La dirección de crecimiento del tubo se ve afectada por la partícula localizada en las puntas, el cambio de dirección podría estar afectado por la presencia de azufre y boro.

5.4.4 Esponjas sintetizadas a 1050°C

Finalmente, la [Figura 5.16](#) corresponde a las caracterizaciones de la esponja sintetizada a 1050 °C. En la [Figura 5.16a](#) se muestra la micrografía SEM en donde se muestra que la morfología de las fibras es irregular. Nuevamente se observan fibras que tienen bordes. En la [Figura 5.16b](#) se muestra una micrografía TEM en donde se observa una fibra similar a las observadas por SEM, esta fibra no tiene una morfología definida, además, contiene bordes en su superficie. En la [Figura 5.16c](#) se muestra el patrón de XRD, en donde se observa que el pico (002) y las señales asociadas con las partículas catalizadoras, una observación interesante es que las señales ya no se encuentran definidas, estas características son un indicativo que la cristalinidad de las fibras y el tamaño de partículas se ven afectadas al aumentar la temperatura de síntesis. La [Figura 5.16d](#) corresponde al espectro Raman en donde se muestran las bandas D y G típicas de los materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂ obtenidas tras la deconvolución de las bandas D y G. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.6](#), donde se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

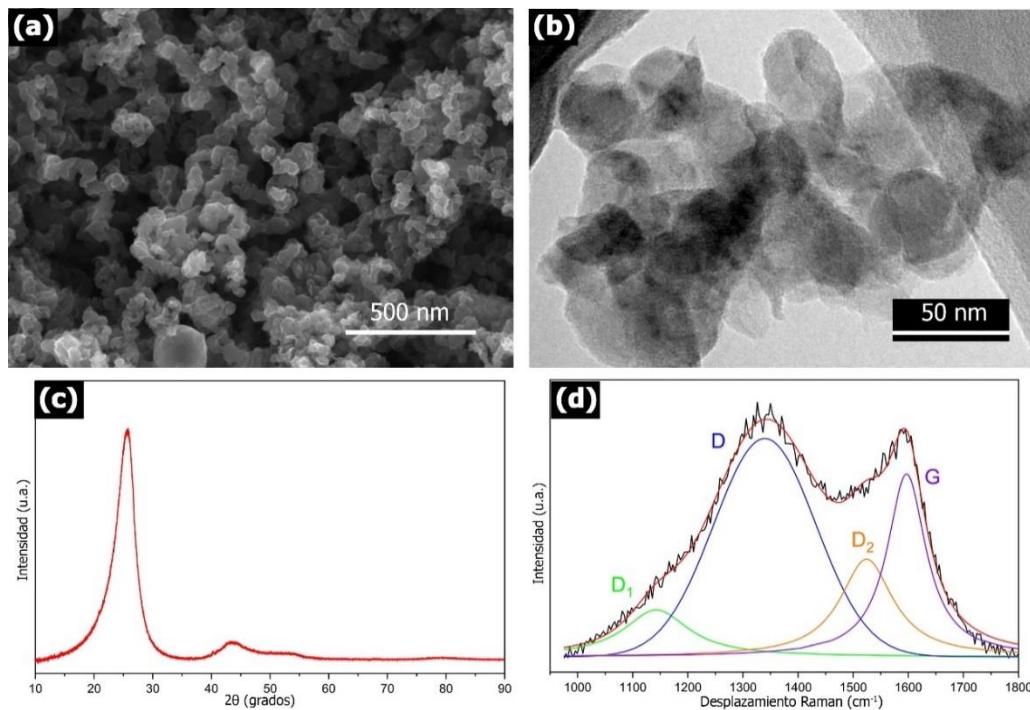


Figura 5.16 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 1050 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando fibras con defectos de bordes. (b) Micrografía TEM mostrando que las fibras no tienen una estructura definida y que presentan bordes en su superficie. (c) Patrón de XRD en donde se identificó la señal (002) de los materiales grafíticos. (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂.

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
D ₁	Lorentz	9.01	143.58	1142.78
D	Gaussian	51.64	218.42	1339.67
D ₂	Lorentz	16.47	116.81	1524.31
G	Lorentz	22.88	85.45	1596.86

Tabla 5.6 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 1050° C, con un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min.

En la [Figura 5.17a](#) se muestra una micrografía SEM-SE en donde se pueden observar cúmulos de CNTs. La [Figura 5.17b](#) corresponde a una micrografía SEM-BSE en donde puede apreciarse partículas con diámetro promedio de 9.8 nm, localizadas sobre el cumulo de los nanotubos, por medio de un análisis EDS realizado sobre la partícula señalada con un círculo verde se determinó que esta partícula está compuesta por Fe, P, O y C. Una observación importante es que el EDS muestra una señal de Si, la detección de esta señal puede estar relacionada con contaminación producida por el tubo de cuarzo.

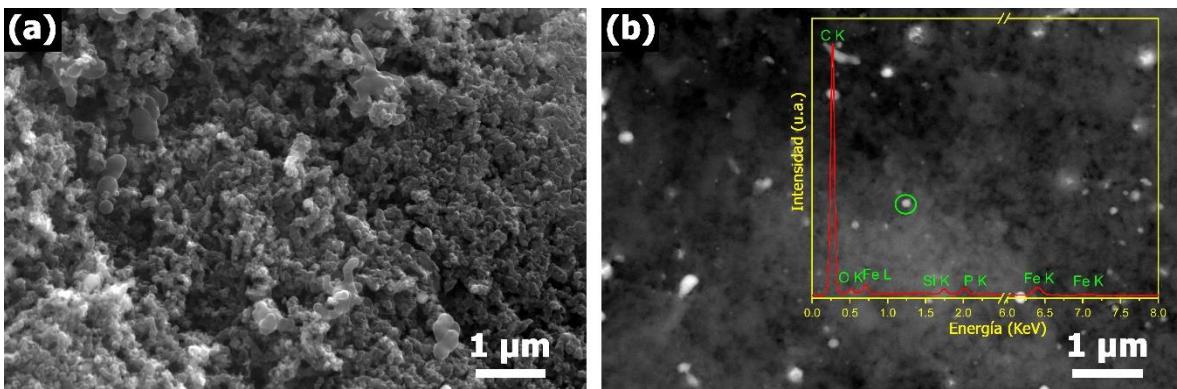


Figura 5.17 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 1050 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. (a) Muestra cúmulos de fibras. (b) Se aprecian partículas localizadas sobre el cumulo, mediante un análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo verde se determinó que se compone de Fe y P, puede observarse una señal de silicio, la cual puede estar relacionada con contaminación por el tubo de cuarzo.

En la [Figura 5.18a](#) se muestra una micrografía de TEM correspondiente a otra morfología encontrada en las esponjas, esta morfología corresponde a CNTs que parecen estar entrelazados y/o que están creciendo a partir de un cumulo de nanopartículas. Se observa que en las puntas de cada tubo hay una nanopartícula, además, se puede apreciar con claridad que en donde se encuentra la partícula hay un cambio en la dirección de crecimiento del tubo, este efecto puede estar asociado con el azufre y el boro. La [Figura 5.18b](#) muestra una micrografía HR-TEM de la nanopartícula señalada con el cuadro verde en la [Figura 5.18a](#), el recuadro inferior muestra la FFT, por medio de este análisis, se determinó que la partícula está compuesta por PC₂S₂N₃ y que se encuentra orientada en la dirección cristalina [1̄24], el recuadro superior muestra un esquema del arreglo atómico de la partícula. La [Figura 5.18c](#) muestra una fibra de carbono con morfología irregular que presenta bordes en su superficie. La [Figura 5.18d](#) muestra una micrografía de HR-TEM en donde se observa con mayor claridad uno de los bordes señalados con el recuadro verde en la [Figura 5.18c](#), pueden observarse diferentes defectos en las capas grafíticas. Las líneas rojas muestran que las capas grafíticas se encuentran ordenadas y que siguen una dirección de crecimiento con curvaturas negativas, probablemente generadas por el boro, estas capas se encuentran marcadas con líneas de color rojo para su mejor observación. La distancia interplanar de estas capas se encuentra entre 2.96 y 3.83 Å, lo que indica que las curvaturas están

generando estrés por efectos de los elementos utilizados en la síntesis (la distancia interplanar de los CNTs prístinos es de 3.4 Å). Algo interesante que se puede observar es que cerca de los bordes, el arreglo de las capas grafíticas se desordena para finalmente cerrarse por efecto de curvaturas gaussianas positivas, estos defectos se encuentran marcados con líneas verdes para una mejor visualización. Es probable que este comportamiento ocurra por efectos del nitrógeno y el azufre.

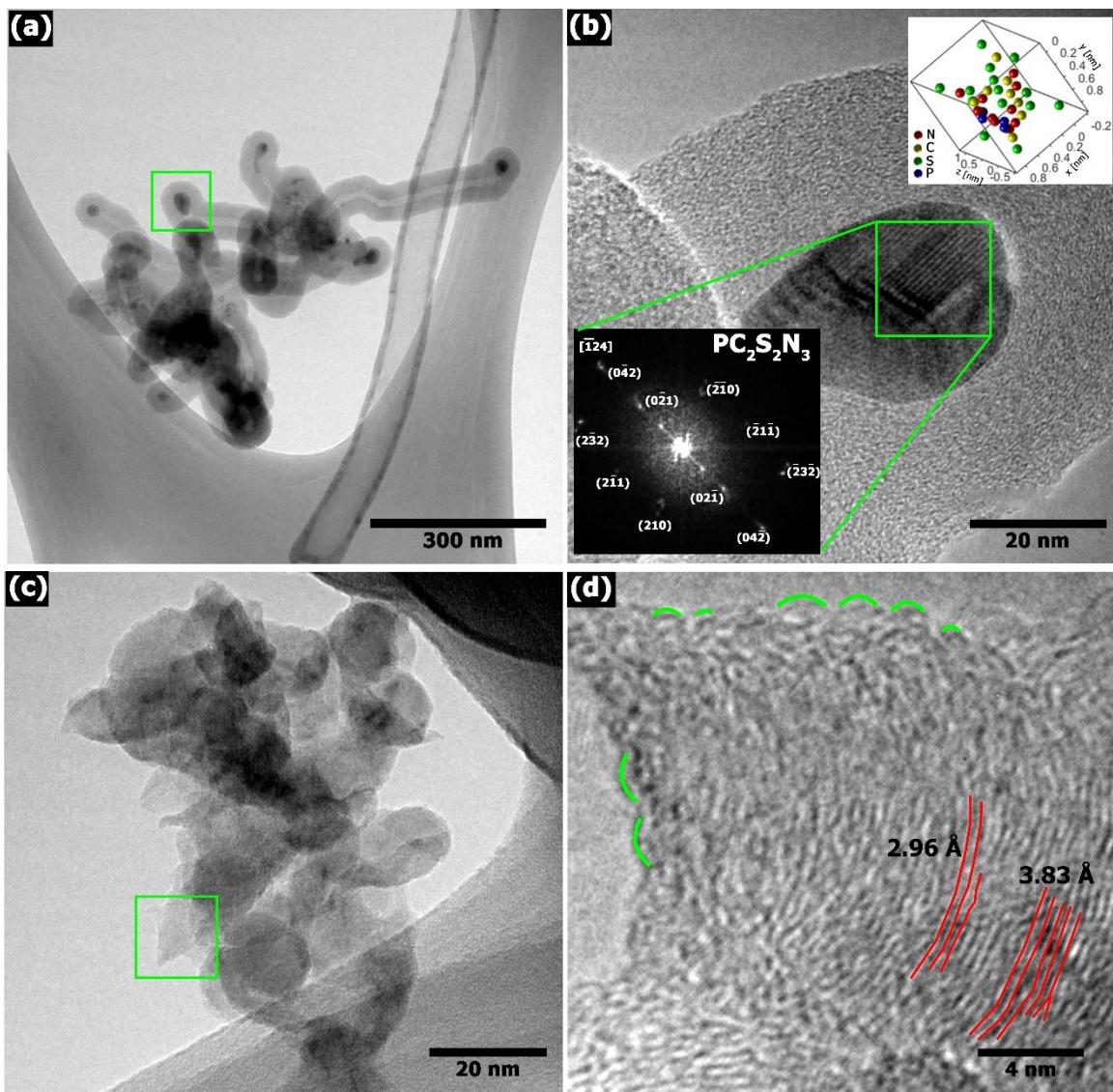


Figura 5.18 Micrografías de TEM de las esponjas sintetizadas a 1050 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min (a) Micrografía TEM de CNTs con partículas en las puntas. La dirección de crecimiento del tubo se ve afectada por la partícula localizada en las puntas, el cambio de dirección podría estar afectado por la presencia de azufre y boro. (b) Micrografía HR-TEM de la partícula señalada con el recuadro verde en (a), el recuadro inferior muestra que la partícula está compuesta por PC₂S₂N₃, orientada en la dirección $[\bar{1}24]$, el recuadro superior muestra un esquema del arreglo atómico de este compuesto. (c) Micrografía TEM mostrando una

estructura con bordes probablemente producidos por el efecto del B y el S. (d) Micrografía de HR-TEM del borde de una fibra de carbono indicada con el recuadro verde en (c), las líneas rojas representan el arreglo ordenado de las capas grafíticas mostrando una ligera curvatura, probablemente generada por efectos del boro. Las líneas verdes representan que las capas se cierran formando curvaturas positivas probablemente generadas por el nitrógeno y el azufre.

5.4.5 Comparativa entre los resultados obtenidos por XRD y espectroscopia Raman

Como se pudo observar en los difractogramas de rayos X y en los espectros Raman, se presentan una serie de cambios entre las propiedades cristalinas de cada una de las esponjas, los cuales están relacionados con efectos provocados por el aumento de la temperatura de síntesis. Uno de los cambios más notables se muestra en la [Figura 5.19](#) y corresponde al ensanchamiento del pico (002) del grafito caracterizado por XRD. El área estimada para la señal (002) fue de 2.54, 3.13, 5.73 y 5.4 para las esponjas sintetizadas a 860, 940, 1020 y 1050 °C, respectivamente. Mediante un proceso de deconvolución empleando curvas del tipo Voigt se determinó la presencia de material grafítico expandido y material grafítico ordenado, identificados como “ γ ” y “ π ” respectivamente. La [Tabla 5.7](#) muestra los resultados detallados de las deconvoluciones. Puede observarse que la señal correspondiente al pico γ se ensancha a medida que aumenta la temperatura. Además, la distancia interplanar en ambas señales es otro parámetro que aumenta al incrementar la temperatura de síntesis, esto indica que hay una mayor cantidad de defectos en la red cristalina de las fibras de carbono.

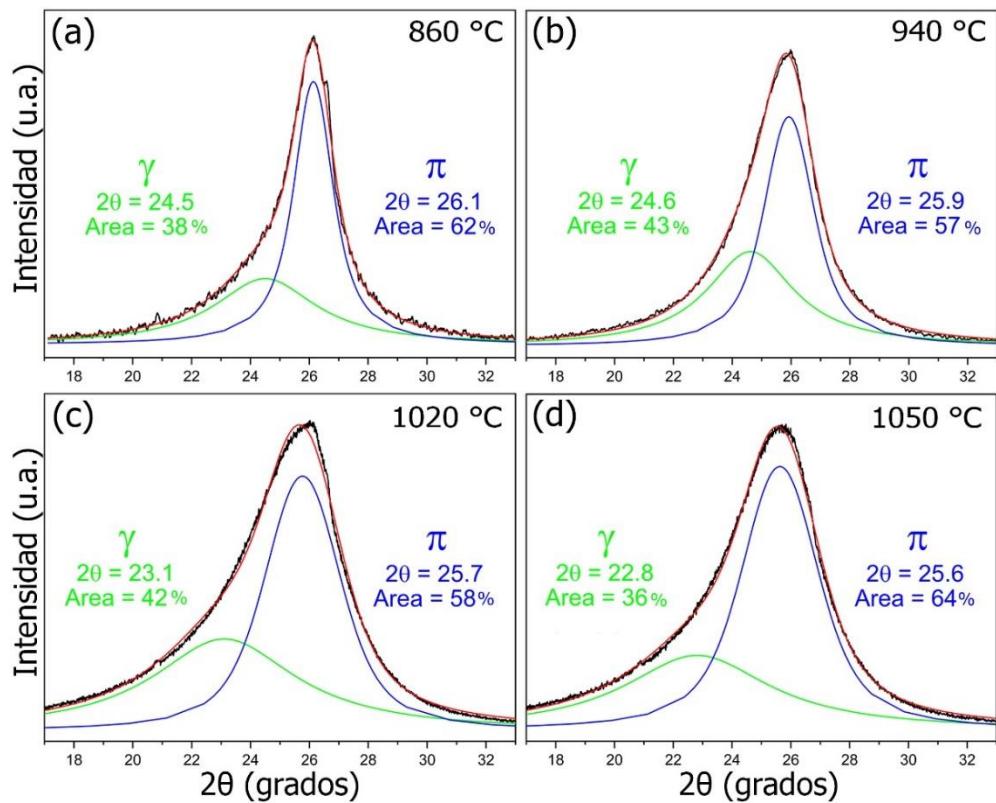


Figura 5.19 Comparativa entre la deconvolución del pico (002) del grafito para las esponjas sintetizadas a (a) 860, (b) 940, (c) 1020 y (d) 1050 °C. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo Voigt. Las curvas etiquetadas como “ γ ” y “ π ” corresponden a material grafitico expandido y ordenado, respectivamente. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de síntesis, el ancho y la distancia interplanar de la curva y aumentan, indicando un mayor número de defectos en la estructura cristalina.

Pico	Centro (2θ)	FWHM	Área (%)	Distancia interplanar (nm)	Tamaño del cristal (nm)	Perfil del pico
860						
γ	24.5	4.2	38	3.6	2.02	Voigt
π	26.1	1.6	62	3.4	5.32	Voigt
940						
γ	24.6	3.6	43	3.6	2.36	Voigt
π	25.9	2.0	57	3.4	4.26	Voigt
1020						
γ	23.1	5.9	42	3.8	1.43	Voigt
π	25.7	3.1	58	3.5	2.74	Voigt
1050						
γ	22.8	6.0	36	3.9	1.41	Voigt
π	25.6	3.1	64	3.5	2.74	Voigt

Tabla 5.7 Resultados de las deconvoluciones del pico (002) del grafito. Se indica el centro, el FWHM, el área, la distancia interplanar determinada con la ley de Bragg, el tamaño de cristal determinado con la ecuación de Scherrer y el perfil del pico utilizado para la deconvolución para las curvas etiquetadas como “ γ ” y “ π ”.

Las caracterizaciones realizadas mediante espectroscopía Raman además de servir para la determinación del nivel de defectos y la cristalinidad de las esponjas, también son de utilidad para conocer información relacionada con el dopaje. En la literatura se encuentran estudios que demuestran que el desplazamiento de la banda G es útil para determinar el tipo de dopaje en las nanoestructuras de carbono [33, 34]. Se ha demostrado que cuando la banda G localizada normalmente en 1580 cm^{-1} [35] se desplaza a frecuencias mayores es porque el material presenta un dopaje con huecos y/o electrones [36, 37]. En la [Figura 5.20](#) se muestra el desplazamiento de la banda G de las esponjas sintetizadas en las diferentes temperaturas, la línea punteada indica la posición en la que comúnmente se encuentra la banda G en los materiales grafíticos. Puede observarse que, en todos los casos, que, al aumentar la temperatura de síntesis, la banda G tiene un desplazamiento a frecuencias mayores indicando que las esponjas tienen un dopaje de tipo P, el cual puede ser un indicio del dopaje con B [38].

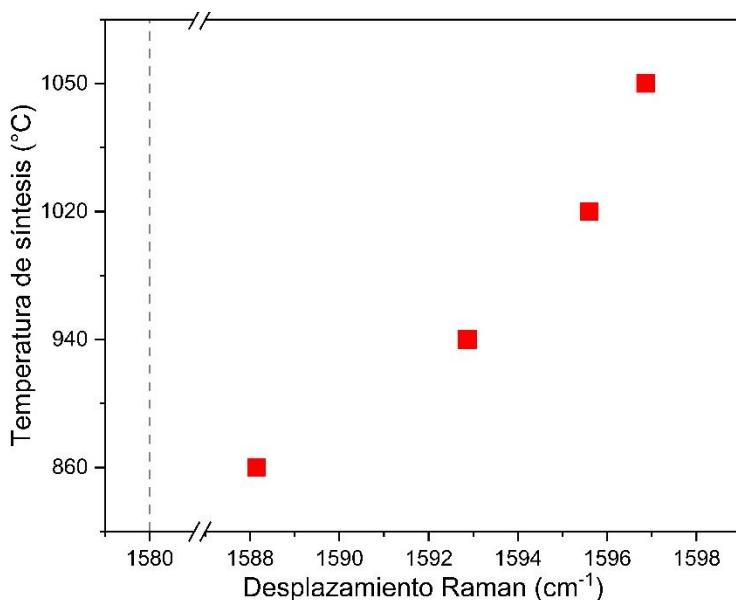


Figura 5.20 Comparativa de los desplazamientos de las bandas G de las esponjas sintetizadas a 860, 940, 1020 y 1050 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. La línea punteada indica la posición estándar de la banda G. Se observa que las frecuencias aumentan en relación con la temperatura, indicando que el dopaje con huecos o electrones puede controlarse con la temperatura de síntesis.

5.5 síntesis de esponjas de carbono empleando un gas de arrastre de 1.0 L/min

5.5.1 Esponjas sintetizadas a 860°C

En la [Figura 5.21](#) se muestran las caracterizaciones de la esponja sintetizada a 860 °C y un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min. La [Figura 5.21a](#) corresponde a una micrografía SEM en donde se muestra que la morfología de las fibras es similar a las morfologías previamente para las esponjas sintetizadas utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min. Nuevamente se observan fibras irregulares que tienen bordes en su superficie, en esta ocasión, es posible observar algunos CNTs que dan la impresión de que las fibras se encuentran fusionadas. En la [Figura 5.21b](#) se muestra una micrografía TEM en donde se observan fibras que tienen bordes, otra observación es que las fibras tienen una morfología interna tipo bambú (señaladas con flechas verdes). En la [Figura 5.21c](#) se muestra el patrón de XRD en donde se identificó el pico (002) del grafito, algo interesante es que las señales de Fe₂P, PC₂S₂N₃, Fe₃C se encuentran bien definidas, tal y como sucedió con las esponjas sintetizadas a 860 °C usando un flujo de 0.5 L/min. La [Figura 5.21d](#) corresponde al espectro Raman en donde se muestran las bandas D y G típicas de los materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂ obtenidas tras la deconvolución de las bandas D y G. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.8](#), se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

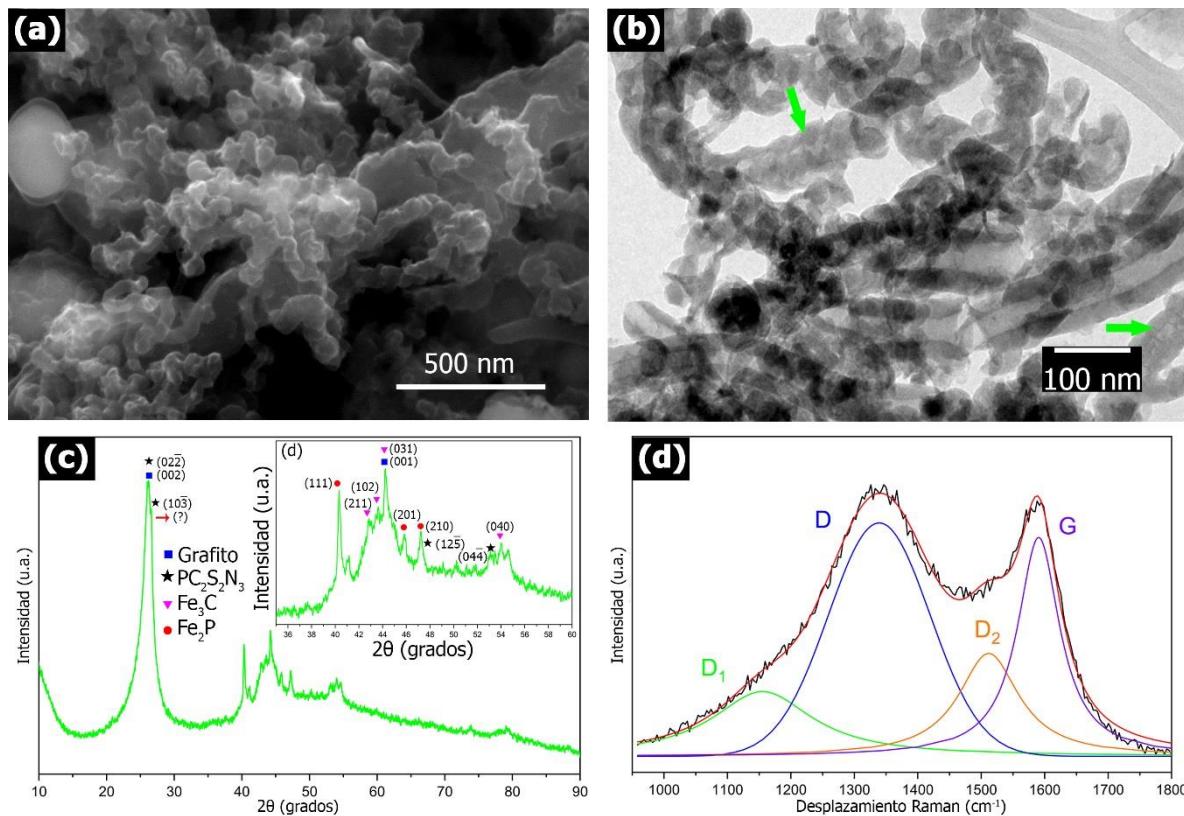


Figura 5.21 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 860 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando que las esponjas están compuestas por fibras con bordes y de CNTs. (b) Micrografía TEM en donde se observan con más detalle las fibras con bordes. Estos bordes pueden estar relacionados con el dopaje con B y N. (c) Patrón de XRD, se identificaron las señales correspondientes a C, PC₂S₂N₂, Fe₂P y Fe₃C. El recuadro muestra un acercamiento a la región de 20 = 34 – 60 °. (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafiticos, así como las bandas D₁ y D₂, relacionadas con defectos de bordes. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo gaussian y lorentz.

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
D ₁	Lorentz	15.03	192.03	1155.27
D	Gaussian	44.46	188.60	1339.25
D ₂	Lorentz	16.16	116.10	1511.70
G	Lorentz	24.35	80.70	1590.46

Tabla 5.8 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 860° C, con un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min.

En la [Figura 5.22a](#) se muestra una micrografía SEM-SE en donde se pueden observar un cúmulo formado por CNTs. La [Figura 5.22b](#) corresponde a una micrografía SEM-BSE en donde se observan partículas con diámetro promedio de 190 nm, distribuidas sobre el cúmulo de los nanotubos, el recuadro muestra el

análisis elemental EDS realizado sobre la partícula señalada con un círculo verde, se determinó que la partícula está compuesta por Fe, P, O y C. Nuevamente, se observa una señal de Si, la detección de esta señal puede estar relacionada con contaminación producida por el tubo de cuarzo.

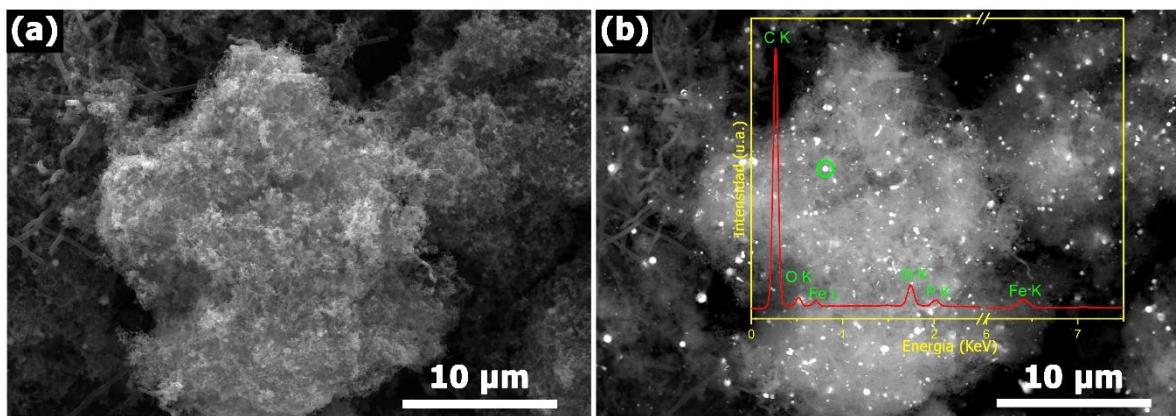


Figura 5.22 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 860 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. (a) Muestra un cúmulo formado por fibras de C. (b) Se aprecian partículas localizadas sobre el cumulo, mediante un análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo verde se determinó que se compone de Fe y P, puede observarse una señal de Si, la cual puede estar relacionada con contaminación por el tubo de cuarzo.

5.5.2 Esponjas sintetizadas a 940°C

En la [Figura 5.23](#) se muestran las caracterizaciones de la esponja sintetizada a 940 °C. La [Figura 5.23a](#) corresponde a una micrografía SEM en donde se muestra una morfología interna muy diferente a las esponjas previamente analizadas. En esta ocasión se encontraron CNTs que parecen estar creciendo a partir de un material fusionado. En la [Figura 5.23b](#) se muestra una micrografía de TEM en donde se aprecia que hay cúmulos de nanopartículas y que de estos cúmulos nacen los CNTs. Es posible observar que los CNTs tienen una morfología interna tipo bambú y que en las puntas de cada CNTs hay partículas. En la [Figura 5.23c](#) se muestra el patrón de XRD en donde se identificó el pico (002) del grafito, tal y como sucedió con las muestras sintetizadas usando el flujo de 0.5 L/min, al aumentar la temperatura de síntesis la intensidad de las señales de las partículas comienza a disminuir. La [Figura 5.23d](#) corresponde al espectro Raman en donde se muestran las bandas D y G típicas de los materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂

obtenidas tras la deconvolución de las bandas D y G. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.9](#), se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

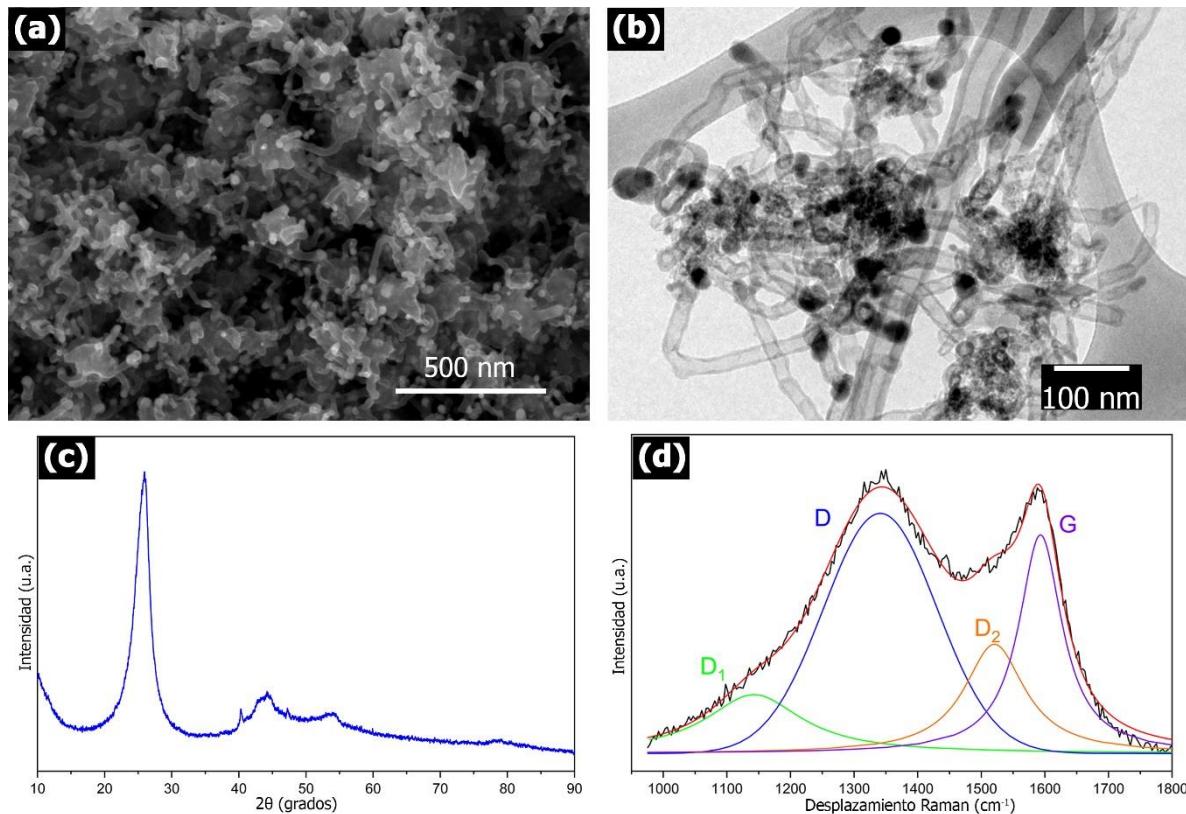


Figura 5.23 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 940 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando que las esponjas están compuestas por CNTs que crecen de una especie de material grafítico fusionado. (b) Micrografía TEM en donde se observa la morfología interna tipo bambú en los nanotubos, puede notarse que en las puntas de los CNTs se encuentra una nanopartícula. (c) Patrón de XRD mostrando el pico (002) característico de los materiales grafíticos, la intensidad de las señales de las nanopartículas en la región de $2\theta = 40 - 60$ ° es menor comparada con la temperatura anterior. (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo gaussian y lorentz

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
D ₁	Lorentz	12.19	184.07	1142.57
D	Gaussian	48.23	209.70	1341.20
D ₂	Lorentz	16.16	115.99	1520.63
G	Lorentz	23.42	82.59	1593.06

Tabla 5.9 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 940 °C, con un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min.

La [Figura 5.24a](#) corresponde a una micrografía SEM-SE en donde se pueden observar un cúmulo formado por CNTs. La [Figura 5.24b](#) corresponde a una micrografía SEM-BSE en donde puede apreciarse partículas con diámetro promedio de 16 nm, distribuidas sobre el cumulo formado por los CNTs. El análisis EDS realizado sobre la partícula señalada con un círculo verde reveló que la partícula está compuesta por Fe, P, O y C.

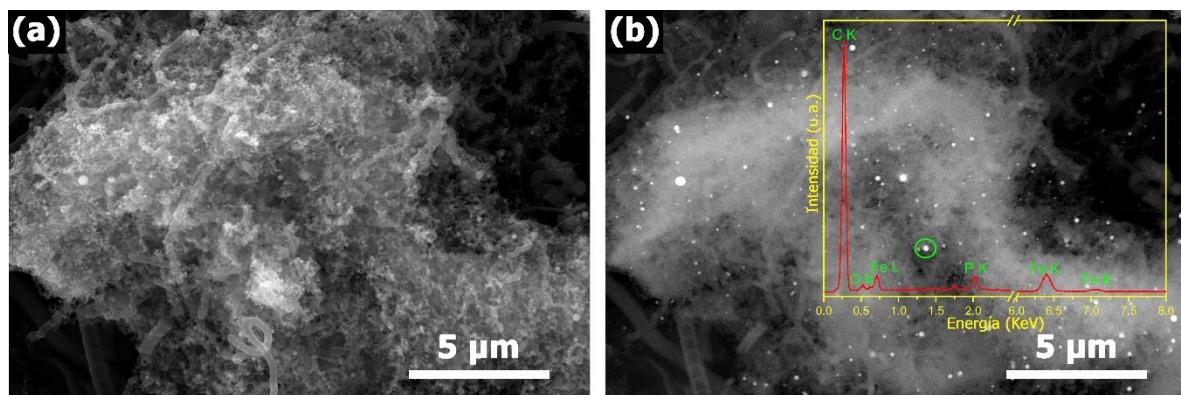


Figura 5.24 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 940 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. (a) Muestra cúmulos de fibras. (b) Se aprecian partículas localizadas sobre el cúmulo, mediante un análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo verde se determinó que se compone de Fe y P.

La [Figura 5.25a](#) muestra CNTs con nanopartículas en las puntas. Algunos de estos tubos tienen una morfología interna tipo bambú la cual puede relacionarse con el dopaje con P y N. El recuadro en la [Figura 5.25b](#) muestra la FFT de la nanopartícula señalada con el recuadro verde. Mediante este análisis se determinó que la nanopartícula está compuesta por PC₂S₂N₃ orientado en la dirección cristalina [201] ([Figura 5.25b](#)).

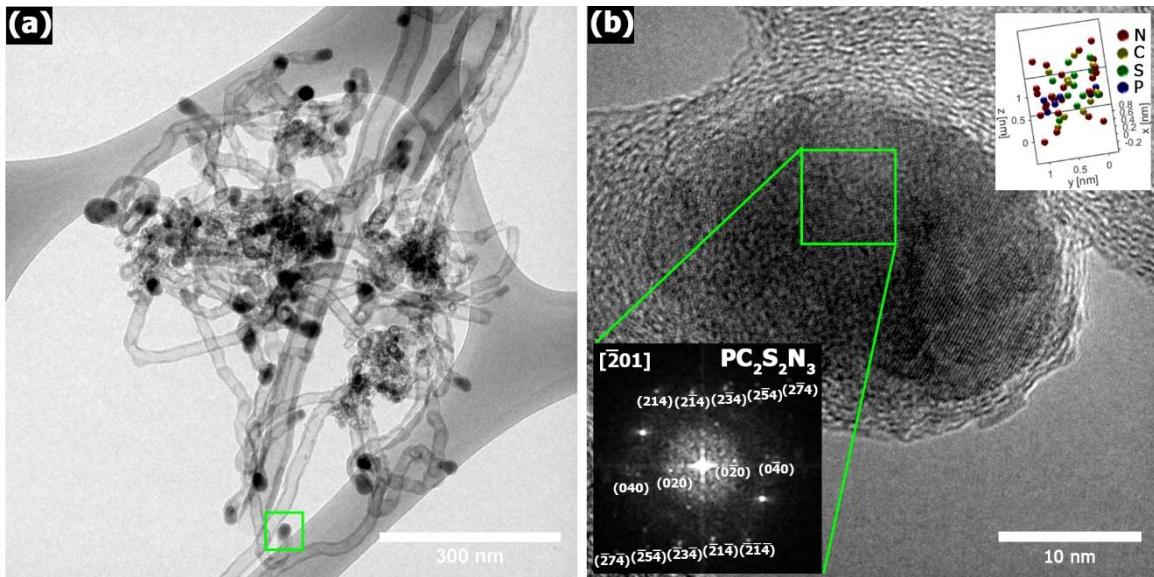


Figura 5.25 Micrografías TEM de las esponjas sintetizadas a 940 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min. (a) Nanotubos de paredes delgadas con nanopartículas en las puntas y nanotubos con morfologías tipo bambú. (b) Nanopartícula catalizadora localizada en la punta de un nanotubo. El recuadro muestra el patrón de difracción obtenido mediante la FFT, revelando que la nanopartícula está compuesta por PC₂S₂N₃ orientado en la dirección cristalográfica [201].

5.5.3 Esponjas sintetizadas a 1020°C

La [Figura 5.26a](#) muestra una micrografía SEM en donde se observan CNTs con un diámetro promedio de 65 nm, además, en las puntas de los CNTs se aprecia una nanopartícula. En la [Figura 5.26b](#) se muestra una micrografía de TEM en donde se observan CNTs que crecen a partir de un material grafítico fusionado de geometría indefinida. En la [Figura 5.26c](#) se muestra el patrón de XRD en donde se identificó el pico (002) del grafito, nuevamente se observa que al aumentar la temperatura de síntesis la intensidad de las señales de las partículas comienza a disminuir y el ancho del pico (002) del grafítico comienza a crecer. La [Figura 5.26d](#) corresponde al espectro Raman en donde se muestran las bandas D y G típicas de los materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂ obtenidas tras la deconvolución de las bandas D y G. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.10](#), se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

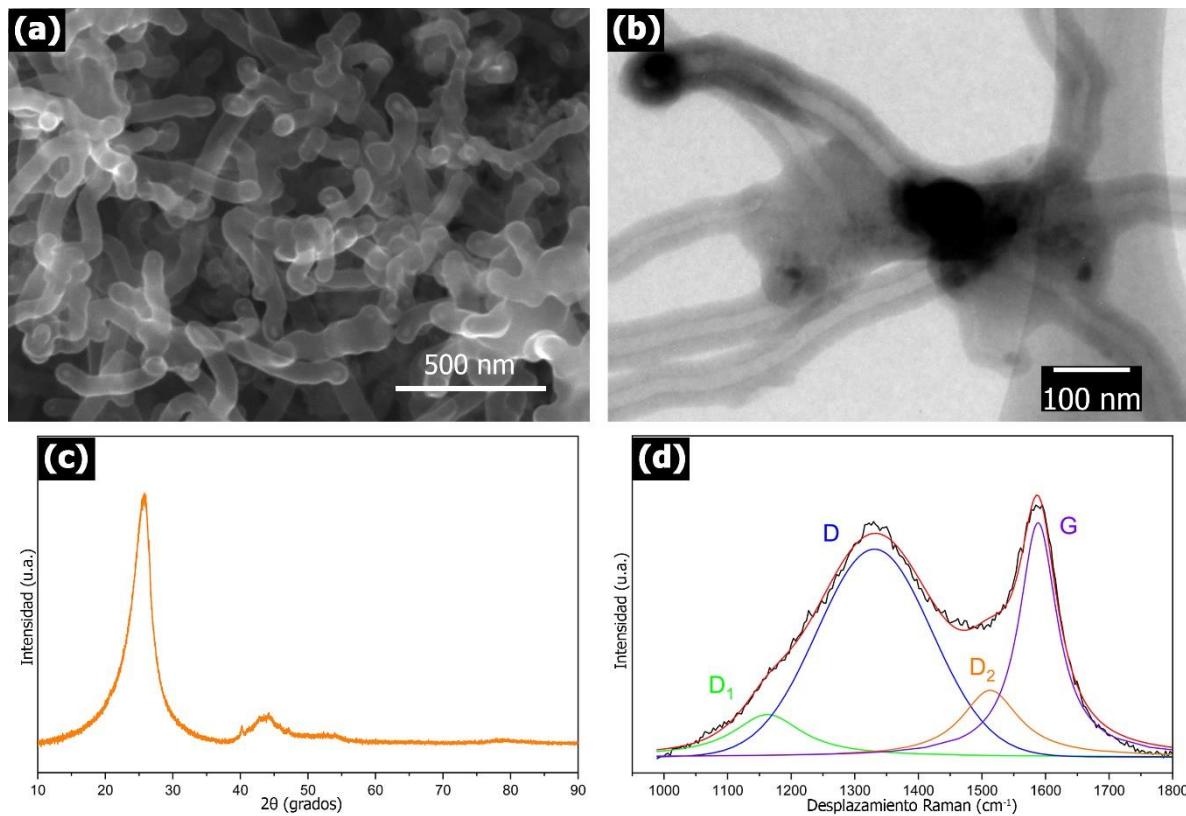


Figura 5.26 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 1020 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando que las esponjas están compuestas por CNTs con un diámetro de 65 nm. (b) Micrografía TEM en donde se observa que los CNTs crecen a partir de una especie de material grafitico fusionado (c) Patrón de XRD mostrando el pico (002) característico de los materiales grafiticos, el ancho del pico (002) aumenta, mientras que las señales de las nanopartículas en la región de $2\theta = 40 - 60$ ° es disminuye al aumentar la temperatura de síntesis. (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafiticos, así como las bandas D₁ y D₂. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo gaussian y lorentz

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
D ₁	Lorentz	8.37	132.71	1162.84
D	Gaussian	52.22	212.14	1330.96
D ₂	Lorentz	11.64	109.95	1512.95
G	Lorentz	27.76	72.92	1588.31

Tabla 5.10 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 1020° C, con un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min.

La [Figura 5.27a](#) corresponde a micrografías de SEM-SE en donde se muestran un panorama más amplio de la composición de las esponjas. Se observan una gran cantidad de CNTs entrelazados con un diámetro promedio de 65 nm. La [Figura 5.27b](#) muestra una micrografía de SEM-BSE, en donde se revela una gran cantidad

de nanopartículas con diámetro promedio de 22 nm, localizadas dentro de la punta de cada tubo. Mediante un análisis elemental EDS realizado a la partícula marcada con el recuadro color verde, se determinó que está compuesta de C, O y Fe.

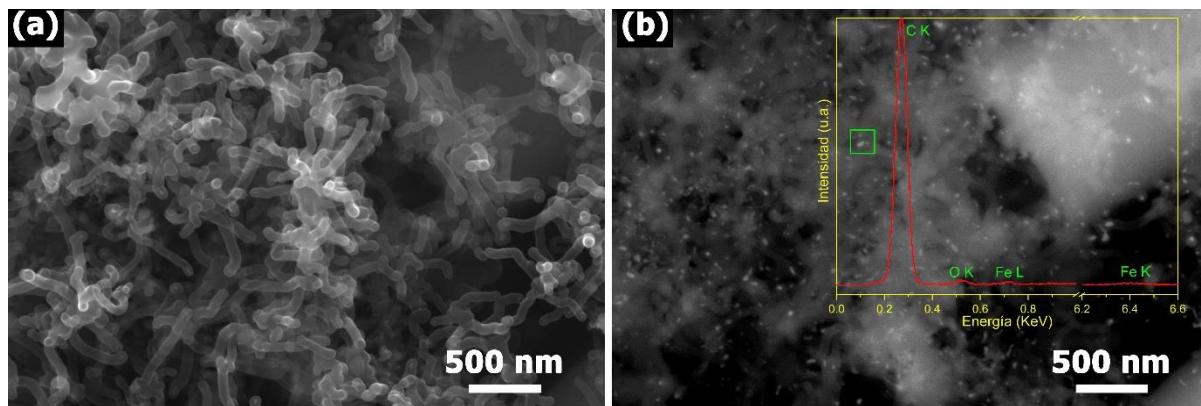


Figura 5.27 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 1020 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. En (a) se observan nanotubos entrelazados. (b) Se aprecian partículas localizadas en las puntas de los tubos, mediante un análisis elemental EDS realizado a la partícula señalada con el recuadro verde se determinó que está compuesta por Fe.

5.5.4 Esponjas sintetizadas a 1050°C

En la [Figura 5.28](#) se muestran las caracterizaciones de la esponja sintetizada a 1050 °C. La [Figura 5.28a](#) muestra una micrografía SEM en donde se observan CNTs fusionados, que presentan un diámetro promedio de 119 nm. En la [Figura 5.28b](#) se muestra una micrografía de TEM en donde se aprecia que los tubos se encuentran fusionados en uno de sus extremos. Se muestra la presencia de partículas en las puntas de cada uno de estos CNTs. Es posible observar la morfología interna de los CNTs y puede apreciarse que son de paredes gruesas. En la [Figura 5.28c](#) se muestra el patrón de XRD en donde se identificó el pico (002) del grafito. La [Figura 5.28d](#) corresponde al espectro Raman en donde se identificaron las bandas D y G típicas de los materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂ obtenidas tras la deconvolución de las bandas D y G. Los resultados detallados de la deconvolución se muestran en la [Tabla 5.11](#), se indica el nombre de la banda, el perfil utilizado para la deconvolución, el área, la FWHM y su localización en el espectro.

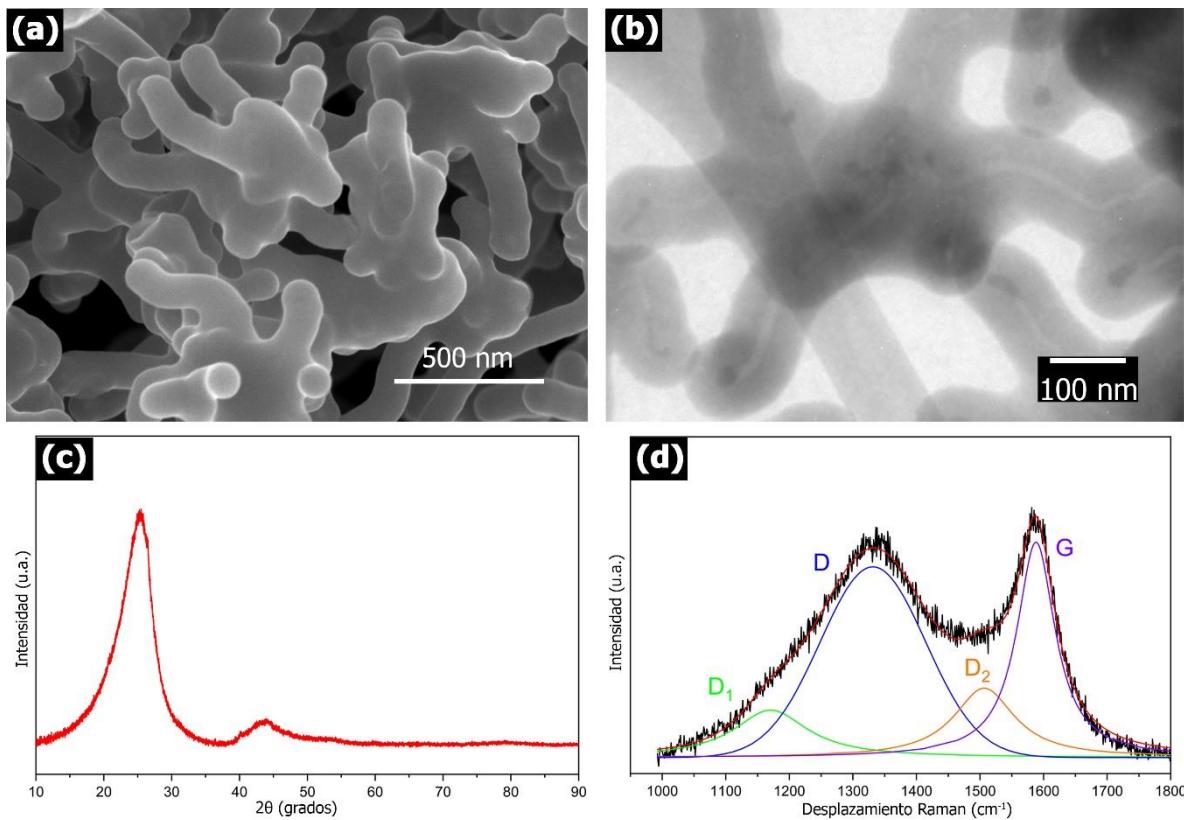


Figura 5.28 Caracterizaciones realizadas a las esponjas sintetizadas a 1050 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min. (a) Micrografía SEM mostrando que los CNTs presentan un mayor grosor y se encuentran más fusionados comparados con los tubos encontrados en las otras temperaturas. (b) Micrografía TEM en donde se observan los CNTs fusionados, así como la presencia de nanopartículas en las puntas de los CNTs. (c) Patrón de XRD mostrando el pico (002) característico de los materiales grafíticos, en esta ocasión, se observa que el ancho del pico (002) aumenta aún más comparado con las otras temperaturas, mientras que las señales de las nanopartículas en la región de 2θ = 40 – 60 ° es disminuye al aumentar la temperatura de síntesis. (d) Espectro Raman con su respectiva deconvolución, en donde se identificaron las bandas D y G típicas de materiales grafíticos, así como las bandas D₁ y D₂. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo gaussian y lorentz.

Banda	Perfil de la banda	Área (%)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)
D ₁	Lorentz	10.75	142.25	1170.67
D	Gaussian	47.79	195.46	1331.48
D ₂	Lorentz	13.80	116.69	1506.49
G	Lorentz	27.65	73.30	1588.07

Tabla 5.11 Resultados de la deconvolución de las bandas D y G obtenidas del espectro Raman de las esponjas sintetizadas a 1050 °C, con un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min.

En la [Figura 5.29a](#) se muestra una micrografía SEM-SE en donde se pueden observar nanotubos fusionados. La [Figura 5.29b](#) corresponde a una micrografía SEM-BSE en donde puede apreciarse partículas con diámetro promedio de 24 nm, localizadas dentro de los tubos, específicamente en las puntas, por medio de un

análisis elemental EDS realizado sobre la partícula señalada con un círculo verde se determinó que está compuesta por Fe, P, O y C.

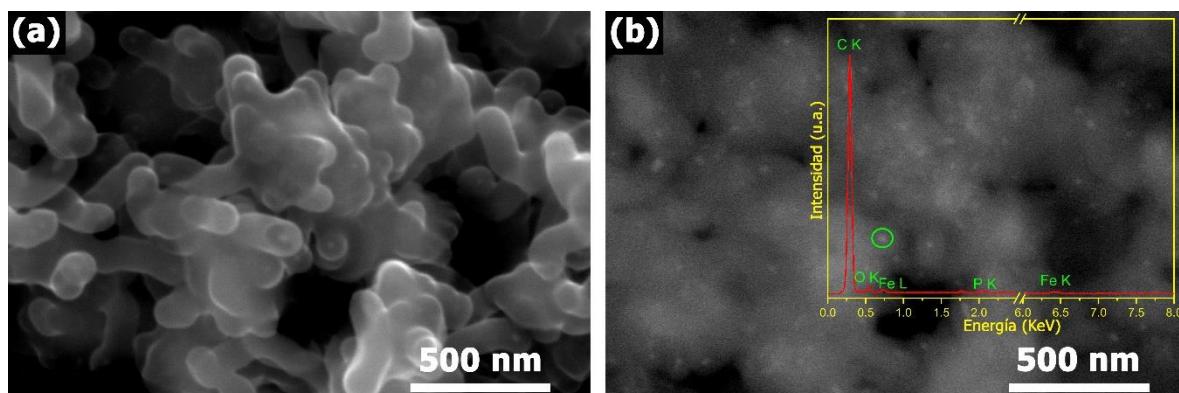


Figura 5.29 Micrografías SEM de las esponjas sintetizadas a 1050 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min, tomadas por las técnicas de (a) SE y (b) BSE. (a) Muestra CNTs fusionados. (b) Se aprecian partículas localizadas en las puntas de los CNTs, mediante un análisis EDS realizado a la partícula señalada con el círculo verde se determinó que se compone de Fe y P.

5.5.5 Comparativa entre los resultados obtenidos por XRD y espectroscopia Raman

En la [Figura 5.30](#) se muestra la deconvolución del pico (002) del grafito. Al igual que en las esponjas sintetizadas con el flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min, se determinó que el pico (002) del grafito se ensancha al aumentar la temperatura de síntesis. El área estimada para la señal (002) fue de 2.46, 3.61, 4.90 y 7.31 para las esponjas sintetizadas a 860, 940, 1020 y 1050 °C, respectivamente. Mediante este análisis se determinó la presencia de material grafítico expandido y material grafítico ordenado, identificados como “γ” y “π” respectivamente. En la [Tabla 5.12](#) se muestra que los valores determinados para “γ” y “π” son similares a los observados para las esponjas sintetizadas utilizando 0.5 L/min de gas Ar/H₂ mostrados en la [Figura 5.19](#) y la [Tabla 5.7](#), la similitud en ambos estudios puede indicar que únicamente la temperatura influye en la cristalinidad de las nanoestructuras que dan forma a las esponjas.

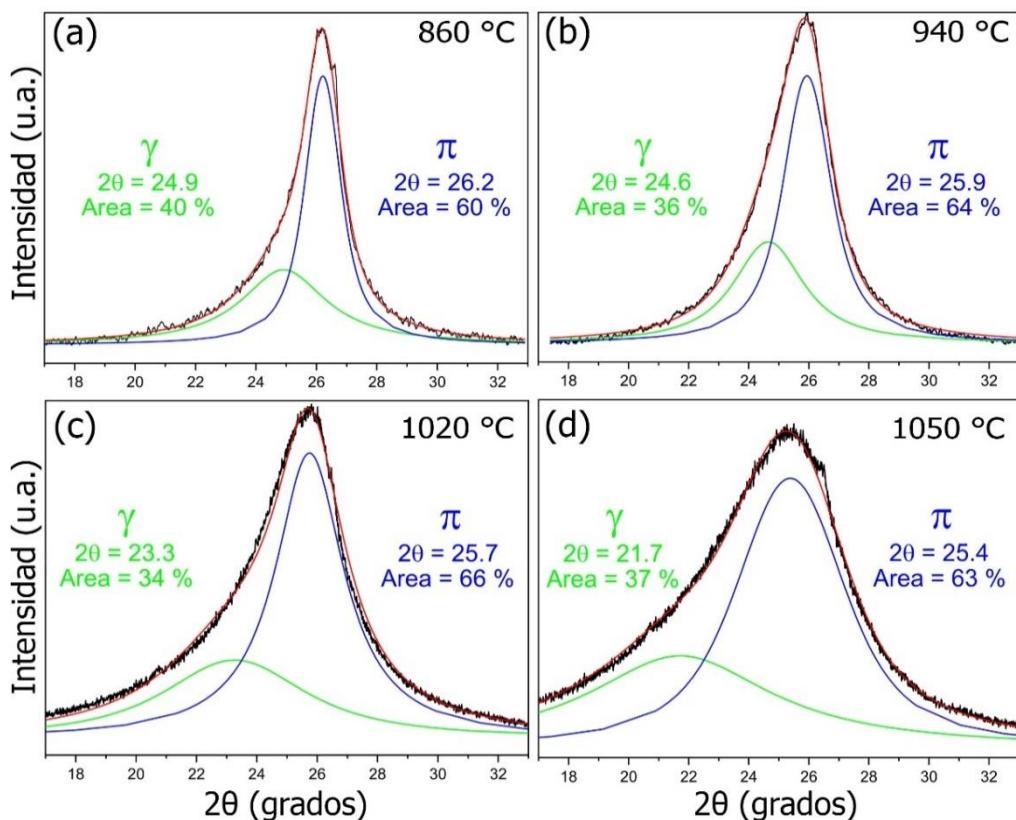


Figura 5.30 Comparativa entre la deconvolución del pico (002) del grafito para las esponjas sintetizadas a (a) 860, (b) 940, (c) 1020 y (d) 1050 °C, utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1.0 L/min. La deconvolución se realizó mediante curvas de tipo Voigt. Las curvas etiquetadas como “γ” y “π” corresponden a material grafítico expandido y ordenado, respectivamente. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de síntesis, el ancho y la distancia interplanar de la curva γ aumentan, indicando un mayor número de defectos en la estructura cristalina.

Pico	Centro (2θ)	FWHM	Área (%)	Distancia interplanar (nm)	Tamaño del cristal (nm)	Perfil del pico
860						
γ	24.9	3.6	40	3.6	2.36	Voigt
π	26.2	1.4	60	3.4	6.08	Voigt
940						
γ	24.6	2.8	36	3.6	3.03	Voigt
π	25.9	1.9	64	3.4	4.48	Voigt
1020						
γ	23.3	5.6	34	3.8	1.51	Voigt
π	25.7	2.7	66	3.5	3.15	Voigt
1050						
γ	21.7	7.4	37	4.1	1.14	Voigt
π	25.4	4.3	63	3.5	1.98	Voigt

Tabla 5.12 Resultados de la deconvolución del pico (002) del grafito. Se indica el centro, el FWHM, el área, la distancia interplanar determinada con la ley de Bragg, el tamaño de cristal determinado con la ecuación de Scherrer y el perfil del pico utilizado para la deconvolución para las curvas etiquetadas como “γ” y “π”.

En la [Figura 5.31](#) se muestra el desplazamiento de la banda G de las esponjas sintetizadas en las diferentes temperaturas, la línea punteada indica la posición en la que comúnmente se encuentra esta banda en los materiales grafíticos sin dopajes. A diferencia de los desplazamientos observados en las esponjas sintetizadas a 0.5 L/min, en esta ocasión se observa que el desplazamiento de la banda G hacia frecuencias mayores no aumenta con relación a la temperatura de síntesis, esto es un indicativo de que la temperatura no es la única variable que debe tomarse en cuenta en el estudio de la funcionalización y el dopaje de nanoestructuras de carbono, el flujo y el tipo del gas de arrastre también influye en el nivel de dopaje y el tipo de funcionalización. Para poder tener un mejor entendimiento del dopaje y la funcionalización de las nanoestructuras de carbono, se deben realizar estudios utilizando técnicas como XPS y FT-IR.

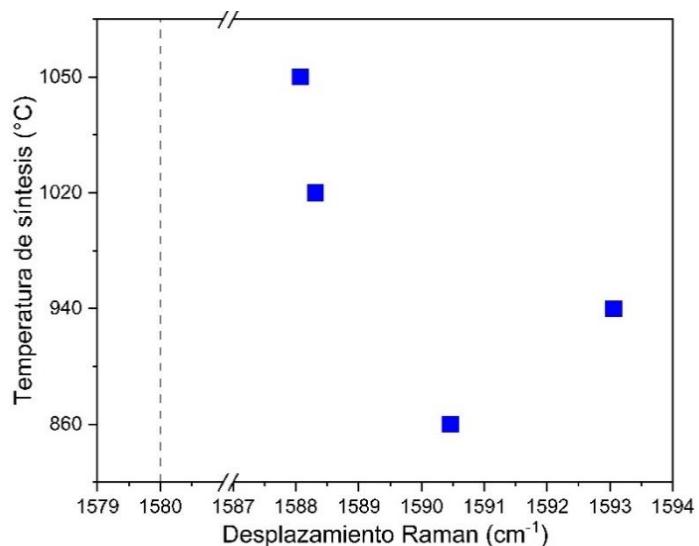


Figura 5.31 Comparativa de los desplazamientos de las bandas G de las esponjas sintetizadas a 860, 940, 1020 y 1050 °C utilizando un flujo de gas Ar/H₂ de 1 L/min. La línea punteada indica la posición estándar de la banda G. En todos los casos la banda G muestra un desplazamiento a frecuencias mayores, indicando que las esponjas pueden estar dopadas con huecos o electrones.

5.6 Conclusión

En este capítulo se presentaron resultados sobre la síntesis y caracterización de esponjas de carbono utilizando precursores de P, N y B de forma simultánea en un experimento de AACVD. Las temperaturas utilizadas para la síntesis fueron 860, 940, 1020 y 1050 °C junto con flujos de gas Ar/H₂ de 0.5 y 1.0 L/min. Mediante SEM se determinó que las esponjas están formadas por fibras de carbono con morfología irregular y nanotubos con nanopartículas en las puntas. Por la técnica de SEM-BSE, se determinó la presencia de partículas. Después de estimar los diámetros promedios de las partículas, se determinó que el diámetro de las partículas disminuye al aumentar la temperatura de síntesis. Para el flujo de 0.5 L/min de gas Ar/H₂ se determinaron diámetros de 130, 86, 25 y 9.8 nm para las temperaturas de 860, 940, 1020 y 1050 °C; mientras que, para el flujo de 1.0 L/min de gas Ar/H₂ los diámetros promedios fueron de 190, 16, 22 y 24 nm, para las temperaturas de 860, 940, 1020 y 1050 °C, respectivamente. El análisis EDS realizado sobre las partículas mostró que pueden contener C, P, S y O. Por TEM y HR-TEM se determinó que algunas de las partículas son de Fe₃C y un compuesto formado por PC₂S₂N₃. Los difractogramas de rayos X mostraron en todos los experimentos el pico (002) característico de los materiales grafíticos. La deconvolución de la señal (002) del grafito mostró que la temperatura de síntesis influye en la formación de material grafítico ordenando. Para las esponjas sintetizadas a 860 °C usando ambos flujos de gas Ar/H₂ se identificaron señales atribuidas a grafito, PC₂S₂N₃, Fe₃C y Fe₂P. Un resultado interesante encontrado por XRD fue que, al aumentar la temperatura de síntesis, las señales de estos compuestos disminuyen. Una posible explicación de este comportamiento puede estar relacionado con la disminución del diámetro de las nanopartículas al aumentar la temperatura de síntesis. Mediante espectroscopía Raman se identificaron las bandas D y G características de los materiales grafíticos. La relación I_D/I_G mostró que, al aumentar la temperatura de síntesis el grado de la cristalinidad de las esponjas producidas usando un flujo de gas Ar/H₂ de 0.5 L/min se mantiene en 1.01 y 1.12, indicando que las esponjas contienen defectos, mientras que para las esponjas sintetizadas con el flujo de 1.0

L/min de gas Ar/H₂ la relación I_D/I_G disminuye al aumentar la temperatura de síntesis (la temperatura de síntesis de 860 °C mostró una relación I_D/I_G de 1.06 mientras que la temperatura de 1050 °C mostró una relación I_D/I_G de 0.91), indicando que la cristalinidad de las esponjas aumenta, estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por XRD. El desplazamiento de la banda G hacia frecuencias superiores puede ser un indicio de que las fibras pueden contener grupos funcionales o dopajes con huecos y electrones. La presencia de las bandas D₁ y D₂ indica la presencia de bordes y curvaturas gaussianas positivas y negativas ocasionadas por el B, N y P, además su presencia es un indicativo de la existencia de algún tipo de dopaje.

5.7 Referencias

- [1] T. Yuan, J. Ruan, C. Peng, H. Sun, Y. Pang, J. Yang, Z.-F. Ma, S. Zheng. **3D red phosphorus/sheared CNT sponge for high performance lithium-ion battery anodes.** *Energy Stor. Mater.*, 13, 267-273, 2018.
- [2] E. Muñoz-Sandoval, A. J. Cortes-López, B. Flores-Gómez, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, F. López-Urías. **Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor.** *Carbon*, 115, 409-421, 2017.
- [3] C. L. Rodríguez-Corvera, J. L. Fajardo-Díaz, A. J. Cortés-López, L. E. Jiménez-Ramírez, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. **Nitrogen-doped carbon fiber sponges by using different nitrogen precursors: synthesis, characterization, and electrochemical activity.** *Mater. Today Chem.*, 14, 100200, 2019.
- [4] J. Li, W. Qin, J. Xie, H. Lei, Y. Zhu, W. Huang, X. Xu, Z. Zhao, W. Mai. **Sulphur-doped reduced graphene oxide sponges as high-performance free-standing anodes for K-ion storage.** *Nano Energy*, 53, 415-424, 2018.
- [5] Q. H. Nguyen, V. T. Luu, S. N. Lim, Y.-W. Lee, Y. Cho, Y.-S. Jun, M. H. Seo, W. Ahn. **Metal–Organic Frameworks Reinforce the Carbon Nanotube Sponge-Derived Robust Three-Dimensional Sulfur Host for Lithium–Sulfur Batteries.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 24, 28036-28048, 2021.
- [6] L.-B. Xing, K. Xi, Q. Li, Z. Su, C. Lai, X. Zhao, R. V. Kumar. **Nitrogen, sulfur-codoped graphene sponge as electroactive carbon interlayer for high-energy and -power lithium–sulfur batteries.** *J. Power Sources*, 303, 22-28, 2016.
- [7] J. L. Fajardo-Díaz, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval. **Chloride functionalized carbon nanotube sponge: High charge capacity and high magnetic saturation.** *Carbon*, 164, 324-336, 2020.
- [8] J. Cortés-López, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. **Oxygenated Surface of Carbon Nanotube Sponges: Electroactivity and Magnetic Studies.** *ACS Omega*, 4, 18011-18022, 2019.

- [9] W. Zhao, T. Li, Y. Li, D. J. O'Brien, M. Terrones, B. We, J. Suhr, X. L. Lu. Mechanical properties of nanocomposites reinforced by carbon nanotube sponges. *J. Materomics*, 4, 157-164, 2018.
- [10] A. Salazar, V. Pérez-de la Cruz, E. Muñoz-Sandoval, V. Chavarria, M. de L. García Morales, A. Espinosa-Bonilla, J. Sotelo, A. Jiménez-Anguiano, B. Pineda. Potential Use of Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Sponges as Payload Carriers Against Malignant Glioma. *Nanomaterials*, 11, 5, 1244, 2021.
- [11] M. Fu, R. Lv, Y. Lei, M. Terrones. Ultralight Flexible Electrodes of Nitrogen-Doped Carbon Macrotube Sponges for High-Performance Supercapacitors. *Small*, 17, 1, 2004827, 2021.
- [12] F. de J. Barraza-García, F. Caballero-Briones, A. Morelos-Gómez, N. Martínez-Villegas, J. L. Hernández-Martínez, M. Endo, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval. The synthesis of sponge-type nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes using ball-milled natural red-leptosol as catalyst precursor: A cycle voltammetry study. *Carbon*, 196, 510-524, 2022.
- [13] J. Tang, J. Yang, X. Zhou. Synthesis and characterisation of sponge-like carbon anode materials for lithium ion batteries. *Mater. Lett.*, 109, 253-256, 2013.
- [14] S. S. Shinde, C.-H. Lee, A. Sami, D.-H. Kim, S.-U. Lee, J.-H. Lee. Scalable 3-D Carbon Nitride Sponge as an Efficient Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalyst for Rechargeable Zn–Air Batteries. *ACS Nano*, 11, 347-357, 2017.
- [15] Z. Wang, D. Xu, J. Xu, X. Zhang. Wang, Z.; Xu, D.; Xu, J.; Zhang, X. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7746–7786, 2014.
- [16] H. Liang, Z. Wu, L. Chen, C. Li, S. Yu. Bacterial Cellulose Derived Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Aerogel: An Efficient Metal-Free Oxygen Reduction Electrocatalyst for Zinc-Air Battery. *Nano Energy*, 11, 366–376, 2015.
- [17] A. D. Martínez-Iniesta, E. Muñoz-Sandoval, J. P. Morán-Lázaro, T. Hayashi, M. Endo, A. Morelos-Gómez, F. López-Urías. Phosphorus and nitrogen codoped entangled carbon nanotubes forming spongy materials: Synthesis and characterization. *Diam. Rel. Mater.*, 129, 109317, 2022.
- [18] A. D. Martínez-Iniesta, E. Muñoz-Sandoval, J. P. Morán-Lázaro, A. Morelos-Gómez, Florentino López-Urías. Nitrogen–phosphorus codoped carbon nanotube

- sponges for detecting volatile organic compounds: experimental and DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25, 2546, 2023.
- [19] C. Shan, W. Zhao, X. L. Lu, D. J. O'Brien, Y. Li, Z. Cao, A. L. Elias, R. Cruz-Silva, M. Terrones, B. Wei, J. Suhr. **Three-Dimensional Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotube Sponges with Tunable Properties.** *Nano Lett.*, 13, 11, 5514-5520, 2013.
- [20] J. L. Fajardo-Díaz, C. L. Rodríguez-Corvera, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. **Furan and Pyran Functional Groups Driven the Surface of Nitrogen-Doped Nanofiber Sponges.** *ChemNanoMat*, 6, 4, 672-684, 2020.
- [21] C. Ma, L. He, R. Liu, H. Guan, C. Ge, X. Zhang. **Preparation of Polypyrrole/Boron Nitride Composites and Composite Sponges for Efficient Photothermal Utilization.** *ChemistrySelect*, 7, 26, e202201244, 2022.
- [22] L. Baptista-Pires, G.-F. Norra, J. Radjenovic. **Graphene-based sponges for electrochemical degradation of persistent organic contaminants.** *Water Res.*, 117492, 2021.
- [23] N. Habibi, M. Bagherifard, A. Pourjavadi. **Facile fabrication of flame-resistant, photothermal, and electrothermal polyurethane sponge: A promising sorbent for all-weather recovery of viscous crude oil spills from seawater.** *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 656, 130401, 2023.
- [24] D. P. Hashim, N. T. Narayanan, J. M. Romo-Herrera, D. A. Cullen, M. G. Hahm, P. Lezzi, J. R. Suttle, D. Kelkhoff, E. Muñoz-Sandoval, S. Ganguli, A. K. Roy, D. J. Smith, R. Vajtai, B. G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, P. M. Ajayan. **Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions.** *Sci. Rep.*, 2, 36385, 2012.
- [25] W. Zhao, C. Shan, A. L. Elias, L. P. Rajukumar, D. J. O'Brien, M. Terrones, B. Wei, J. Suhr, X. L. Lu. **Hyperelasticity of three-dimensional carbon nanotube sponge controlled by the stiffness of covalent junctions.** *Carbon*, 95, 640-645, 2015.
- [26] W. Zhao, A. L. Elias, L. P. Rajukumar, H.-I. Kim, D. J. O'Brien, B. K. Zimmerman, E. S. Penev, M. Terrones, B. I. Yakobson, B. Wei, X. L. Lu, J. Suhr. **Controllable**

- and Predictable Viscoelastic Behavior of 3D Boron-Doped Multiwalled Carbon Nanotube Sponges. *Part. Part. Syst. Charact.*, 33, 21-26, 2016.
- [27] J. M. Romo-Herrera, B. G. Sumpter, D. A. Cullen, H. Terrones, E. Cruz-Silva, D. J. Smith, V. Meunier, M. Terrones. An atomistic branching mechanism for carbon nanotubes: sulfur as the triggering agent. *Angew. Chem. Int.*, 47, 2948-2953, 2008.
- [28] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos-Gómez, M. A. Vidal, H. Navarro, H. Terrones, M. Terrones. Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations. *Chem. Phys. Lett.*, 453, 55, 2008.
- [29] H. Qi, C. Qian, J. Liu. Synthesis of high-purity few-walled carbon nanotubes from ethanol/methanol mixture. *Chem. Mater.*, 18, 5691-5695, 2006.
- [30] X. Peng, K. Koczkur, A. Chen. Synthesis of well-aligned bamboo-like carbon nanotube arrays from ethanol and acetone. *J. Phys. Appl. Phys.*, 41, 095409, 2008.
- [31] A. V. Melezhik, M. A. Smykuv, E. Y. Filatova, A. V. Shuklinov, R. A. Stolyarov, I. S. Larionova, A. G. Tkachov. Synthesis of carbon nanotubes from acetone. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 47, 4, 435-443, 2013.
- [32] A. J. Cortés-López, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. Efficient carbon nanotube sponges production boosted by acetone in CVD-Synthesis. *Carbon*, 135, 145-156, 2018.
- [33] A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.*, 143, 47-57, 2007.
- [34] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotechnol.*, 3, 210-215, 2008.
- [35] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401, 2006.

- [36] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri. [Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene](#). *Nat. Mater.*, 6, 198-201, 2007.
- [37] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus. [Lattice-dynamical model for graphite](#). *Phys. Rev. B*, 26, 4514, 1982.
- [38] Y. A. Kim, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T. Fujimori, K. Kaneko, M. Terrones, J. Behrends, A. Eckmann, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, R. Saito, M. S. Dresselhaus. [Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene](#). *ACS Nano*, 6, 7, 6293-6300, 2012.

Conclusión general

Este trabajo de tesis se desarrolló con el principal objetivo de evaluar los efectos de utilizar precursores que contengan P, N y B en la síntesis de esponjas de carbono mediante el método de AACVD. Se evaluó el papel que desempeña la temperatura de síntesis, el tipo y el flujo de gas de arrastre, en donde se demostró que estas variables afectan directamente a la cantidad y la calidad del material sintetizado, además, de afectar la morfología y las propiedades físicas y químicas de las esponjas. Uno de los resultados más importantes de este trabajo es que se demostró que es posible producir materiales de tipo esponja formado por diferentes morfologías tales como esferas de grafíticas y fibras con morfología irregular, esto es muy importante ya que abre nuevas posibilidades para poder fabricar materiales nanoestructurados tridimensionales formados por diferentes morfologías que van más allá de los CNTs. En el estudio relacionado con el dopaje y la funcionalización de las esponjas empleando P y N, se demostró que el P promueve la formación de defectos topológicos en la red grafítica tales como bifurcaciones debido a hibridaciones sp^3 con el carbono, mientras que, el N está asociado a defectos de bordes. Esta investigación es uno de los primeros trabajos en donde se demuestra que es posible sintetizar materiales tridimensionales de tipo esponja empleando la combinación de precursores que contienen P, N y B; y donde se estudian los efectos de utilizar los tres precursores en un mismo proceso para la síntesis de esponjas de carbono.

Finalmente, es bien sabido que la idea de desarrollar un nuevo material no debe centrarse únicamente en la investigación de sus propiedades físicas y químicas, sino que debe de llevarse mas allá por medio de una aplicación que pueda resolver una problemática, tomando esta premisa, las esponjas sintetizadas en esta tesis fueron utilizadas para el desarrollo de un sensor químico. Se demostró que las esponjas de carbono pueden ser empleadas como material sensitivo en sensores para detectar compuestos orgánicos volátiles, tales como la acetona (en el caso de las esponjas formadas por fibras con morfología irregular) o el isopropanol (en el caso de las esponjas formadas por fibras y nanotubos dopados y funcionalizados

con P y N). Este resultado es de gran importancia ya que con la oportuna detección y el control de estos compuestos orgánicos en el ambiente se puede prevenir una gran cantidad de accidentes que puedan causar daños a la salud.

Perspectivas

En este trabajo se mostró que es posible sintetizar esponjas de carbono formadas por diferentes nanoestructuras de carbono mediante el método de AACVD. Los resultados relacionados con el dopaje muestran que las esponjas de carbono pueden ser usadas como material sensitivo en el desarrollo de sensores que detectan compuestos orgánicos volátiles, por lo que se pretende seguir investigando estos materiales para en un futuro poder desarrollar un sensor funcional que pueda competir contra sensores que ya se encuentran en el mercado. Para el capítulo 5, donde se menciona el uso de precursores que contienen P, N y B, se pretende realizar caracterizaciones de FTIR y XPS, con la finalidad de determinar los posibles grupos funcionales y las diferentes formas de incorporación de P, B, y N en las esponjas de carbono. A través de mediciones BET, se pretende determinar el área superficial y tamaño de poro. También, la indexación de picos en XRD referente a $PC_2S_2N_3$ y SiO_2 aún no es clara y necesita ser confirmadas por otras técnicas de caracterización tal como HRTEM. Esta investigación queda abierta y pretende servir como punto de partida para futuros estudiantes de posgrado e investigadores interesados en la fabricación de esponjas de carbono y el dopaje múltiple.

Anexo (publicaciones)

A. D. Martínez-Iniesta, A. Morelos-Gómez, M. Endo, J. P. Morán-Lázaro, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías. [Graphitic spheres by pyrolyzing toluene–ferrocene–thiophene in a chemical vapor deposition experiment](#). *J. Mater. Sci.*, 58, 2170–2187, 2023.



Graphitic spheres by pyrolyzing toluene–ferrocene–thiophene in a chemical vapor deposition experiment

Armando D. Martínez-Iniesta¹, Aarón Morelos-Gómez², Morinobu Endo², Juan P. Morán-Lázaro³, Emilio Muñoz-Sandoval¹, and Florentino López-Urías^{1,*} 

¹División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a La Presa San José 2055, Lomas 4a Sección, 78216 San Luis Potosí, Mexico

²Global Aqua Innovation Center, Research Initiative for Supra-Materials and Sustainable and Green Carbons Institute, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

³Department of Computer Science and Engineering, CUValles, University of Guadalajara, 46600 Ameica, Jalisco, Mexico

Received: 15 October 2022
Accepted: 7 January 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

ABSTRACT

Graphitic spheres were synthesized by the aerosol-assisted chemical vapor deposition method (AACVD), pyrolyzing a solution of toluene, ferrocene, and thiophene at 1020 °C for 30 min. The graphitic spheres were collected from different zones of the AACVD system. The scanning electron and transmission electron micrographs (SEM and TEM) showed that the synthesized carbon material comprises a complex network containing the structures of coalesced graphitic spheres structures with diameters ranging from 0.1 to 0.8 µm. X-ray diffraction patterns of these structures revealed a slight shoulder at ~ 21 20, suggesting the presence of expanded graphitic materials. We have also identified a narrow peak of around 29.3 20 for samples collected outside the condenser. From a deconvolution analysis, we identified a Raman band around 1179–1194 cm⁻¹, attributed to sp² and sp³ bond stretching, indicating surface functionalization. The morphology, surface chemistry, composition, and thermal stability of graphitic spheres are discussed. Additionally, we present a density functional theory study to support the structural stability of many functional groups and chemical doping based on the elements sulfur and oxygen on curved carbon structures. The HOMO and LUMO energies and the electrostatic potential from charge density of several chemical species such as C–O–C, C–COOH, O-furan, C–SH, C–SO, C–SO₂, and S-doping in a C₂₄₀ fullerene are discussed.

Handling Editor: Dale Huber.

Address correspondence to E-mail: flo@ipicyt.edu.mx

<https://doi.org/10.1007/s10853-023-08175-2>

Published online: 18 January 2023

 Springer

A. D. Martínez-Iniesta, E. Muñoz-Sandoval, J. P. Morán-Lázaro, A. Morelos-Gómez, Florentino López-Urías. Nitrogen–phosphorus codoped carbon nanotube sponges for detecting volatile organic compounds: experimental and DFT calculations†. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25, 2546, 2023.

PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25, 2546

Nitrogen–phosphorus codoped carbon nanotube sponges for detecting volatile organic compounds: experimental and DFT calculations†

Armando D. Martínez-Iniesta,^a Emilio Muñoz-Sandoval,^a Juan P. Morán-Lázaro,^b Aarón Morelos-Gómez^c and Florentino López-Urías ^{a,b}

The sensing of harmful gases and vapors is of fundamental interest to control the industrial emissions and environmental contamination. Nitrogen/phosphorus codoped carbon nanotube sponges (NP-CNTs) were used to detect ethanol, acetone, cyclohexane, isopropanol, and methanol. The NP-CNTs were produced through the aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) method using acetonitrile and triphenylphosphine as precursors at 1020 °C. The sensors based on NP-CNTs were tested with varying operating temperatures (25–100 °C) and gas vapor concentrations (5–50 ppm). For instance, for a gas vapor concentration of 30 ppm and an operating temperature of 65 °C, the sensors showed changes in the electrical resistance of 1.12%, 1.21%, 1.09%, 2.4%, and 1.34% for ethanol, acetone, cyclohexane, isopropanol, and methanol, respectively. We found that the response and recovery times for isopropanol gas vapor are up to 43.7 s and 95 s, respectively. The current sensor outperformed the sensors reported in the literature by at least two times in the response measurement. Additionally, we performed van der Waals density functional theory calculations to elucidate the role of nitrogen and phosphorous codoped single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and their interaction with the considered gas molecule. We analyzed the molecular adsorption energy, optimized structures, and the density of states, and calculated the electrostatic potential surface for N-doped, P-doped, NP-codoped, and OH-functionalized NP-codoped metallic SWCNTs-(6,6) and semiconducting SWCNTs-(10,0). Adsorption energy calculations revealed that, in most cases the molecules are adsorbed to carbon nanotubes via physisorption. The codoping in SWCNTs-(6,6) promoted structural changes in the surface nanotube and marked chemisorption for acetone molecules.

Received 24th October 2022,
Accepted 11th December 2022

DOI: 10.1039/d2cp04983j

rscl.li/pccp

1. Introduction

Carbon nanomaterials have been proven to be excellent candidates for developing sensing applications.¹ Carbon nanotubes (CNTs) have been used to create CNT film-based² and CNT-polymer composite sensors for ammonia, methanol, and CO gases.^{3–5} Furthermore, graphene has been employed to make composites with the capability to detect ammonia and formaldehyde;^{6,7} hybrids with reduced graphene oxide (rGO) and transition metal particles for acetaldehyde sensing⁸ and foams made of graphene-based composites with an excellent sensing

response to formaldehyde,⁹ among others.^{10,11} Carbon-based nanomaterials have been widely employed to detect gas vapors, such as CO, CO₂, NO₂, CS₂, NH₃, alcohol, and chloroform. Ngo *et al.* fabricated a CNT-based sensor in a polymer matrix using a spin-coating and dipping process with the capacity to sense isopropyl alcohol at concentrations of 100–10000 ppm at room temperature.¹² Young *et al.* developed ethanol gas sensors using CNTs decorated with Au; the sensors could detect ethanol vapor at room temperature at 50–800 ppm. They found that gas sensitivity increased from 1.67% to 3.8%, which was enhanced by adding Au nanoparticles.¹³ The sensing efficiency of nanocarbon-based sensors could be affected by relative humidity at room temperature, operating temperature, grain size, slow recovery, and poor selectivity.^{14,15} Several alternatives have been proposed to avoid these limitations, including heat treatment, ultraviolet light irradiation, and chemical modification of the sensor materials with dopants and functional groups.¹⁶

Carbon sponges are three-dimensional networks containing complex arrangements of carbon nanostructures, such as graphene, nanotubes, nanofibers, and fullerenes. Different approaches were

^a División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, Mexico.
Email: flog@ipicyt.edu.mx

^b Department of Computer Science and Engineering, CUValles, University of Guadalajara, Ameica, Jalisco 46600, Mexico

^c Global Aqua Innovation Center and Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2cp04983j>

A. D. Martínez-Iniesta, E. Muñoz-Sandoval, J. P. Morán-Lázaro, T. Hayashi, M. Endo, A. Morelos-Gómez, F. López-Urías. [Phosphorus and nitrogen codoped entangled carbon nanotubes forming spongy materials: Synthesis and characterization](#). *Diam. Rel. Mater.*, 129, 109317, 2022.

Diamond & Related Materials 129 (2022) 109317



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamond



Phosphorus and nitrogen codoped entangled carbon nanotubes forming spongy materials: Synthesis and characterization



Armando D. Martínez-Iniesta ^a, Emilio Muñoz-Sandoval ^a, Juan P. Morán-Lázaro ^b,
Takuya Hayashi ^c, Morinobu Endo ^{c,d}, Aarón Morelos-Gómez ^{c,d}, Florentino López-Urías ^{a,*}

^a División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí, S.L.P. 78216, México

^b Department of Computer Science and Engineering, CUVaLles, University of Guadalajara, Ameica, Jalisco 46600, Mexico

^c Research Initiative for Supra-Materials, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano City 380-8553, Japan

^d Global Aqua Innovation Center, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano City 380-8553, Japan

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Keywords:
Sponges
Phosphorus
Nitrogen
Codoping
Functionalization

Carbon sponges are of great interest of the scientific community given their potential in advanced applications such as water cleaning, catalysis, energy storage, and mechanical reinforcement. These carbon nanomaterials improve their attributes for unexpected properties and applications by doping with foreign atoms. Nitrogen-phosphorus-codoped and functionalized carbon nanotube sponges (NP-CNTs) were synthesized, using the aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) method. We used acetonitrile and triphenylphosphine (TPP) as nitrogen and phosphorus precursors. According to our results, the NP-CNTs were formed by entangled multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) of diameters ranging between 60 and 300 nm with Fe₂P and Fe₃C nanoparticles in the walls and inside the carbon nanotube sponges (CNTSs) respectively. The Fourier transform infrared (FTIR) characterization revealed the vibrational modes of aromatic and aliphatic C—H, P=O, P—H, and O=C—N bonds. The NP-CNTs undergo a quasi-reversible hydroquinone/quinone redox process as revealed by cyclic voltammetry studies. They also efficiently retain organic solvents, absorbing up to 40 times their weight for dichlorobenzene. The XPS and Raman characterizations show the presence of pyridinic nitrogen, which might be responsible for the formation of cavities in the wall of the CNTSs and the entanglement of carbon nanotubes, which promotes the growth of the NP-CNTs. To study the role of nitrogen and phosphorus in the electronic properties of carbon materials, we carried out calculations proposed in the density functional theory (DFT) for phosphorus-nitrogen codoping bilayer graphene and carbon nanotube junctions containing pentagonal, hexagonal, and heptagonal carbon rings.
