



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE
CARBONO PARA EL DOPAJE CON POLIPIRROL”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

ARTURO TEPALE CORTÉS

NO. CONTROL: 9828D1352

DIRECTOR DE TESIS

DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO

CODIRECTORA DE TESIS

DRA. HILDA MORENO SAAVEDRA

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, SEPTIEMBRE DE 2021.



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepac, Edo. De México, 16/agosto/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-254/2021.

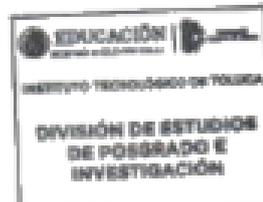
C. ARTURO TEPALE CORTES
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS AMBIENTALES

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **"SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA EL DOPAJE CON POLIPIRROL"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en educación tecnológica
Calidad integral y humana

JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo

JLGR/WTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepac, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7005,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7204;
Subd. Administrativa 722 208 7308; Computador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, 16/agosto/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA EL DOPAJE CON POLIPIRROL", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. ARTURO TEPALE CORTÉS con número de control 9628D1352 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

 _____ Celso Hernández Tenorio DIRECTOR DE TESIS		 _____ Hilda Moreno Saavedra CODIRECTOR DE TESIS
 _____ Juan Horacio Pacheco Sánchez REVISOR DE TESIS		 _____ María de la Luz Jiménez Núñez REVISOR DE TESIS
 _____ Guillermo Carbajal Franco REVISOR DE TESIS		 _____ Guillermo Jesús Cruz Cruz REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
NTG



México Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 50145,
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 288 7207; Subd. de Planeación 722 208 7236;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Computador 208 72 03.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





DEDICATORIAS

Teotzine, peualistli, tlamilistli. (D, p, f.)

Este trabajo está dedicado a mi padres
C. P. José A. Arturo Tepale Escalante y
Sra. Marciana Holiday Cortés de la Cruz

A mis hermanos

Ing. José Mario, Dra. Julia María y Mtra. Adriana Holiday

A mis abuelos

Sr. Eleuterio Cortés y Sra. Faustina de la Cruz

A las personas que han confiado en mí.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Tecnológico de Toluca por permitirme realizar los estudio de maestría y doctorado en sus instalaciones. Al CONACYT por la beca otorgada con número 483853 para la realización de los estudios de doctorado.

A la Dra. Hilda Moreno Saavedra por todo el apoyo académico y personal durante mi formación durante el doctorado. Al Dr. Celso Hernandez Tenorio por la confianza y apoyo para el desarrollo del proyecto en el Laboratorio de Plasmas de la DEPI.

Al comité revisor Dr. Guillermo Jesús Cruz Cruz, Dra. María de la Luz Jiménez Núñez, Dr. Guillermo Carbajal Franco, Dr. Juan Horacio Pacheco Sánchez, por sus comentarios y observaciones para el mejoramiento del proyecto.

Al Laboratorio de Aplicaciones de Plasma del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por la autorización de la estancia realizada, en especial a la Dra. Marquidia Pacheco Pacheco y Dr. Joel Pacheco Sotelo por las facilidades y apoyo recibido.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Plasmas, Juan Nabor, Miguel Villanueva, Teresa Hernández y Alejandra Díaz por el apoyo y consejos durante mi periodo de estudios. A Rigel Vázquez, Teresa Rojas, Iván Arévalo, Daniel Gutierrez, Pedro Sesin, Julio Cesar Salinas y alumnos de servicio social que apoyaron en la realización de prototipos y experimentación para la realización del proyecto.



RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta la síntesis de nanotubos de carbono (CNTs) por el método de descarga de arco y el dopaje de películas de polipirrol (PPy) con nanotubos. El método de síntesis por descarga de arco se realizó evaporando barras de grafito en presencia de catalizador metálico, usando Ni y una mezcla de Y-Ni. La síntesis de los CNTs se efectuó en un reactor cilíndrico, aplicando un flujo controlado de Ar a $1.43 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una presión en la cámara a 42 kPa. El polvo con CNTs fue recolectado del reactor, tratado químicamente con HCl a 1 M para eliminar impurezas metálicas y sometidas a baño ultrasónico para eliminar aglomerados de carbono. Asimismo, la síntesis de las películas de PPy se realizó por el método de polimerización electroquímica, así como las películas de PPy/CNT se obtuvieron por los métodos de ultrasonido, electroquímico y por plasma de descarga luminiscente.

La morfología por SEM identificó densidades de $1.14 \times 10^8 \text{ CNTs}/\text{cm}^2$ en los MWCNTs obtenidos en presencia de Ni y de $2.14 \times 10^5 \text{ CNTs}/\text{cm}^2$ obtenidos en presencia de Y-Ni en proporción 2%:4% en peso. La morfología por TEM comprobó que los CNT son de paredes múltiples. Por otro lado, la morfología por SEM determinó que la película PPy/CNT obtenida por ultrasonido se formó un compuesto, electroquímicamente mostró MWCNTs incrustados en la película y por plasma de descarga luminiscente presentó MWCNTs depositados sobre la película.

La identificación de grupos funcionales por espectroscopia FT-IR mostró en el polvo con CNTs enlaces C-C y C=C propios de la estructura hexagonal de los nanotubos, los cuales no se localizaron en grafito prístino; asimismo, presentaron grupos funcionales C=O y C-H adquiridos durante el proceso de síntesis y el tratamiento químico. También, mostró en las películas PPy/CNT, enlaces C-C, C=C y C-N en diferente proporción dependiendo del método de dopaje. La absorbancia electromagnética por UV-Vis presentó bandas relacionadas con hibridación sp^2 , característico de los enlaces π de las estructuras de los MWCNTs. Además, mostró en la película PPy/CNT un aumento de absorbancia electromagnética comparado con la película PPy sin dopaje.



ABSTRACT

In the present work, the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) by the arc discharge method and the doping of polypyrrole (PPy) films with nanotubes are reported. The arc-discharge synthesis method was performed by evaporating graphite rods in the presence of metal catalyst, using Ni and a mixture of Ni and Y. The synthesis of CNTs was carried out in a cylindrical borosilicate glass reactor, applying a controlled flow of Ar at 1.43 cm³/min and a chamber pressure at 42 kPa. The powder with CNTs was collected from the reactor, chemically treated with HCl at 1 M to remove metallic impurities and subjected to ultrasonic bath to remove carbon agglomerates. Likewise, the synthesis of PPy films was performed by electrochemical polymerization method, as well as PPy/CNTs films were obtained by ultrasonic, electrochemical and glow discharge plasma methods.

The SEM morphology identified densities of 1.14x10⁸ CNTs/cm² in the MWCNTs obtained in the presence of Ni and 2.14x10⁵ CNTs/cm² obtained in the presence of Y and Ni in the ratio 2%:4% by weight. The TEM morphology proved that the CNTs are multi-walled. On the other hand, the SEM morphology determined that the PPy/CNT film obtained by ultrasound was formed from composites, electrochemically showed MWCNTs embedded in the film and by luminescent discharge plasma showed MWCNTs deposited on the film.

The functional groups identification by FT-IR spectroscopy showed in the CNTs powder C-C and C=C bonds characteristic of the hexagonal structure of the nanotubes, which were not located in pristine graphite; likewise, they presented C=O and C-H functional groups acquired during the synthesis process and chemical treatment. Also, it showed in PPy/CNT films, C-C, C=C and C-N bonds in different proportion depending on the doping method. The electromagnetic absorbance by UV-Vis presented bands related to sp² hybridization, characteristic of the π bonds of MWCNTs structures. In addition, it showed in the PPy/CNT film an increased electromagnetic absorbance response compared to the undoped PPy film.



INDICE

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLA	vii
GLOSARIO DE TÉRMINOS	ix
INTRODUCCIÓN	1
I FUNDAMENTOS	4
1.1 Nanoestructuras de carbono.....	4
1.1.1 Propiedades de nanotubos de carbono aplicados a dispositivos optoelectrónicos.....	5
1.1.2 Influencia de los nanotubos de carbono en celdas fotovoltaicas.....	6
1.2 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono.....	8
1.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono por evaporación mediante descarga de arco.....	9
1.2.2 Análisis de potencia y energía durante la descarga de arco.....	11
1.2.3 Mecanismo de formación de nanotubos de carbono por descarga de arco.....	12
1.3 Purificación de nanotubos de carbono.....	13
1.4 Dopaje de polímeros semiconductores con nanotubos de carbono.....	15
1.4.1 Polímeros semiconductores.....	16
1.4.2 Síntesis de polipirrol.....	16
1.5 Técnicas de caracterización de nanotubos de carbono y polímeros.....	17
II METODOLOGÍA	20
2.1 Síntesis de nanotubos de carbono.....	20
2.1.1 Fuente de voltaje de corriente directa.....	21
2.1.2 Mecanismo de desplazamiento.....	23
2.1.3 Formación de descarga de arco.....	24
2.2 Purificación de nanotubos de carbono.....	24
2.3 Síntesis de polipirrol.....	25
2.4 Dopaje de polipirrol con nanotubos de carbono.....	26
2.4.1 Dopaje por el método de ultrasonido.....	26



2.4.2	Dopaje por el método por plasma de descarga luminiscente.....	27
2.4.3	Dopaje por el método electroquímico.....	28
2.5	Caracterización de nanotubos de carbono y películas de polipirrol sin dopaje y dopadas con nanotubos.....	28
2.5.1	Morfología por SEM.....	29
2.5.2	Morfología por TEM.....	29
2.5.3	Identificación de grupos funcionales.....	30
2.5.4	Absorción electromagnética.....	30
2.5.5	Medición de diámetros, longitudes y densidad de nanotubos de carbono por SEM.....	31
III	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
3.1	Descarga de arco.....	32
3.2	Evaporación de electrodos de grafito.....	34
3.3	Caracterización de nanotubos de carbono y películas de polipirrol dopadas con nanotubos.....	35
3.3.1	Caracterización morfológica por SEM y composición elemental por EDS de nanotubos de carbono.....	35
3.3.2	Caracterización morfológica por TEM de nanotubos de carbono.....	38
3.3.3	Caracterización morfológica por SEM y composición elemental por EDS de películas de polipirrol dopadas con nanotubos.....	39
3.3.4	Identificación de grupos funcionales por FT–IR de nanotubos de Carbono y películas de polipirrol dopadas con nanotubos.....	43
3.3.5	Absorción electromagnética por UV–Vis de nanotubos de carbono y películas de polipirrol dopadas con nanotubos.....	46
	CONCLUSIONES.....	48
	REFERENCIAS.....	50

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLA

Núm.	Figura.	Pág.
1.1	Principales nanoestructuras de carbono.	4
1.2	Nanotubo a) SWCNT, b) MWCNT.	5
1.3	Nanotubos de carbono como electrodo de una celda fotovoltaica orgánica.	7
1.4	Relación voltaje-corriente en descargas eléctricas.	10
1.5	Descarga de arco para evaporación de grafito.	11
1.6	Mecanismo de formación, a) bombardeo de electrones, b) formación de radicales C*, c) agrupación de radicales C*.	13
1.7	Estructura molecular a) pirrol, b) polipirrol.	16
2.1	Etapas para la síntesis de nanotubos de carbono y dopaje con polipirrol.	20
2.2	Esquema para el proceso de síntesis.	21
2.3	Etapas de la fuente de V_{CD} .	21
2.4	Mecanismo de desplazamiento a) Sistema mecánico, b) Tarjeta Arduino.	23
2.5	Procedimiento de purificación de los nanotubos de carbono.	25
2.6	Reactor para síntesis electroquímica.	26
2.7	Dopaje por ultrasonido, a) polvo de PPy, b) polvo con CNTs, c) baño ultrasónico.	27
2.8	Dopaje por plasma de descarga luminiscente.	28
2.9	Caracterización morfológica a) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV, b) Cámara de <i>sputtering</i> Denton Vacuum Desk V.	29
2.10	Microscopio electrónico de transmisión JEM 2010HT.	30
2.11	Espectrofotómetro de Infrarrojo Agilent: Varian 640-IR.	30
2.12	Espectrofotómetro de UV-Vis Thermo Scientific: Evolution Array.	31
3.1	Etapas de Fuente de V_{CD} de 70 V y 100 A de salida.	32
3.2	Descarga de arco a) polarización, b) ignición, c) estabilización.	33



3.3	Formas de onda de voltaje y corriente a) al iniciar la descarga de arco, b) durante la descarga de arco.	34
3.4	Electrodos después de la descarga a) cátodo, b) ánodo, c) borde del ánodo, d) oscurecimiento de pared del reactor.	35
3.5	Morfología de grafito sin vaporizar.	36
3.6	Morfología de polvo con CNTs a) sin catalizador, b) Ni, c) Y-Ni. d) Composición elemental de polvo con CNTs con catalizador Y-Ni.	37
3.7	Morfología de nanotubos de carbono a) aglomerados, b) CNTs adheridos a una CNP, CNTs inmersos en CNPs, d) distancia entre paredes.	39
3.8	Película de PPy sintetizada sin dopaje, a) morfología, b) composición elemental.	40
3.9	a) Película PPy/CNT, b) ultrasónico, c-d) plasma, e-f) electroquímico.	41
3.10	Espectro IR a) grafito, b) CNTs.	44
3.11	Espectro IR a) PPy sin dopaje, b) PPy/CNT(plasma), c) PPy/CNT(electroquímico), d) PPy/CNT(ultrasonido).	45
3.12	Absorbancia electromagnética de PPy sin dopaje, celda fotovoltaica comercial, MWCNTs, PPy/CNT.	47
Núm.	Figura.	Pág.
3.1	Composición química elemental de las películas de PPy y PPy/CNT.	42



GLOSARIO DE TÉRMINOS

A	Amperios.
Ar	Argón.
CA	Corriente alterna.
CD	Corriente directa.
CET	Conductor eléctrico transparente.
CNF	<i>Carbon Nanofibers</i> , Nanofibras de carbono.
CNP	<i>Carbon Nanoparticles</i> , Nanopartículas de carbono.
CNS	<i>Carbon Nanostructures</i> , Nanoestructuras de carbono.
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> , Nanotubos de carbono.
Co	Cobalto.
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , Deposición químico en fase vapor.
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> , Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier.
Fe	Hierro.
He	Helio.
h	Hora.
l	Litro.
MWCNT	<i>Multiple Wall Carbon Nanotubes</i> , Nanotubos de carbono de pared múltiple.
Na	Sodio.
Ni	Níquel.
OPC	<i>Organic Photovoltaic-Cell</i> , Celda fotovoltaica orgánica.
PCE	<i>Photovoltaic Conversion Efficiency</i> , Eficiencia de conversión fotovoltaica.
PAni	<i>Polyaniline</i> , Polianilina
PPy	<i>Polypyrrole</i> , Polipirrol.
Py	<i>Pyrrole</i> , Pirrol.
PTh	<i>Polythiophene</i> , Politiófeno
s	Segundos.
Si	Silicio.
SEM	<i>Scanning Electronic Microscopy</i> , Microscopia electrónica de barrido.



SWCNT	<i>Single Wall Carbon Nanotube</i> , Nanotubos de carbono de pared simple.
TEM	<i>Transmission Electronic Microscopy</i> , Microscopia electrónica de transmisión.
UV-Vis	<i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i> , Espectroscopia de ultravioleta-visible.
V	Voltios.
V _{CA}	Voltaje de corriente alterna.
V _{CD}	Voltaje de corriente directa.
Y	Itrio.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha presentado un acelerado incremento en la demanda de energía eléctrica, por el crecimiento poblacional e industrial. La mayoría de las plantas generadoras de electricidad utilizan combustibles fósiles, que producen contaminación durante el proceso de conversión y cuyas reservas han disminuido considerablemente. Una alternativa a la sobredemanda de energía es el desarrollo de dispositivos generadores de electricidad, que utilicen fuentes limpias y renovables como son celdas de combustible, celdas fotovoltaicas (PC), celdas híbridas con H₂, entre otros. En la actualidad, se busca que estos dispositivos se elaboren con nanomateriales, porque poseen propiedades físicas y químicas que mejoran la eficiencia de conversión de energía [1].

El polipirrol (PPy) es un polímero semiconductor biocompatible y amigable con el medio ambiente que presenta versatilidad en cuanto aplicaciones [2], una de ellas es la elaboración de celdas fotovoltaicas orgánicas (OPC), dispositivos que convierten la energía lumínica del sol en energía eléctrica, utilizando materiales que se degraden en poco tiempo después de la vida útil del dispositivo, donde se requiere que la conductividad eléctrica sea comparable al de celdas construidas con materiales semiconductores inorgánicos.

Los nanotubos de carbono (CNTs) proceden de un elemento químico abundante en la naturaleza, son nanomateriales orgánicos amigables con el medio ambiente [3], que se comportan como semiconductores o conductores eléctricos dependiendo de la morfología interna, por lo que son usados como elementos dopantes para reforzar propiedades eléctricas de materiales compuestos o híbridos. Poseen diámetros de 2 a 20 nm para nanotubos de pared simple (SWCNTs) y de 40 a 200 nm para nanotubos de pared múltiple (MWCNTs), con longitudes de 0.1 a 20 μm [4–6].

Los principales métodos de síntesis de nanotubos son la deposición química en fase vapor (CVD) que produce enmallados de nanotubos de carbono de apariencia curvilínea, con densidades de 0.1×10^8 a 10×10^8 CNTs/cm², utilizados para tratamiento



de contaminantes [7,8]; la ablación láser que genera nanotubos rectilíneos con densidades de 0.1×10^8 a 5×10^8 CNTs/cm² [9], requiriendo de un sustrato para el depósito de las nanoestructuras; la evaporación por descarga de arco que produce nanotubos tanto curvilíneos como rectilíneos con densidades de 1×10^5 a 8×10^8 CNTs/cm², además de nanopartículas de carbono (CNPs) que les sirven de sustratos [10–12] siendo necesarios para la construcción de dispositivos multicapas como son celdas fotovoltaicas orgánicas y supercapacitores [10].

Entre los trabajos que utilizan el método de descarga de arco para sintetizar CNTs se encuentra la investigación de Sharma [5] que obtuvieron nanotubos variando la corriente en el rango 50-200 A, por lo que se consideró en el presente trabajo una corriente de 100 A. En el trabajo de Roslan [11] produjeron nanotubos finos, rectos y altamente cristalinos por medio de plasma generado a un potencial de 12 V y un flujo de corriente de 70 A. proponiendo en el presente trabajo un voltaje de 35 V. En la investigación de Raniszewski y colaboradores [12] sintetizaron nanotubos añadiendo diferentes catalizadores metálicos, observando el depósito de nanotubos de carbono en el cátodo, por lo que se propuso una mezcla de Y-Ni como catalizadores. En el trabajo de Yermagambet [13] obtuvieron CNTs con diámetros de 58 a 370 nm a un voltaje constante de 50 V y corrientes de 120, 150, 170, 200 A, en una atmósfera inerte de argón, proponiendo en el presente trabajo la combinación 35 V y 100 A.

La hipótesis que se plantea en la presente tesis es que bajo condiciones controladas de presión, flujo de Ar, voltaje y corriente se obtendrá la síntesis de nanotubos de carbono por el método de descarga de arco eléctrico, utilizados como elementos dopantes de películas de polipirrol con posible aplicación a celdas fotovoltaicas orgánicas. El objetivo general fue la síntesis de nanotubos de carbono por el método de descarga de arco para dopaje de polipirrol con nanotubos. Por otra parte, los objetivos específicos que se propusieron fueron:

- Construir una fuente de voltaje de corriente directa para generar una descarga de arco.



- Sintetizar nanotubos de carbono mediante la evaporación de grafito por descarga de arco, en ausencia y presencia de catalizador metálico.
- Purificar los nanotubos de carbono por tratamiento químico ácido.
- Obtener películas de polipirrol dopadas con los nanotubos de carbono.

El presente trabajo se divide en los apartados de fundamentos, metodología, discusión de resultados y conclusiones. En el apartado de fundamentos se describen definición, propiedades ópticas y electrónicas, método de síntesis por evaporación mediante descarga de arco mecanismo de crecimiento, así como métodos de purificación de nanotubos de carbono. También, definición, métodos de síntesis y de dopaje de polipirrol con nanotubos de carbono. Finalmente, se abordan técnicas de caracterización de nanotubos de carbono y películas de polipirrol dopadas con nanotubos.

En el segundo apartado se presenta la metodología, donde se presentan diseño y construcción de una fuente de voltaje de corriente directa, de un reactor de síntesis y de un mecanismo de desplazamiento para el electrodo-cátodo del reactor para la obtención de nanotubos de carbono por el método de descarga de arco. Asimismo, síntesis de nanotubos de carbono, tratamiento químico con ácido clorhídrico para eliminación de residuos metálicos y sonicación para dispersión de aglomerados. Adicionalmente, se exponen tres métodos de dopaje de PPy con CNTs, así como caracterización del polvo con CNTs y películas de PPy dopadas con CNTs.

En el tercer apartado se presentan resultados y discusión, en la cual se muestran las señales de voltaje, corriente y potencia obtenidas durante la formación de una descarga de arco para la síntesis de CNTs. Además, la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), identificación de grupos funcionales por espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) e identificación de absorbancia electromagnética por espectroscopía por ultravioleta-visible (UV-Vis) de los nanotubos de carbono y de las películas obtenidas del dopaje de PPy con CNTs. Finalmente, en el cuarto apartado se presentan las conclusiones del trabajo de investigación y fuentes consultadas.

I FUNDAMENTOS

1.1 Nanoestructuras de carbono

El carbono es un elemento químico que posee la propiedad de formar largas cadenas y anillos estables de 5 o 6 elementos, lo que se conoce como concatenación [14]. Por lo general, se conocen tres formas alotrópicas del carbono: carbón, grafito y diamante. Sin embargo, gracias a las investigaciones realizadas en el siglo XX, se han encontrado otras formas alotrópicas del carbono de tamaño nanométrico (Figura 1.1), como son fullerenos, nanotubos de carbono (CNTs) y grafeno [3]. Los fullerenos son macromoléculas cuasiredondas huecas de carbono, conformadas de estructuras cíclicas pentagonales y hexagonales, siendo la variedad característica el fullereno de 60 carbonos. Asimismo, el grafeno es una estructura laminar formada de anillos hexagonales de carbono; su estudio ha permitido la comprensión de otros tipos de nanoestructuras.

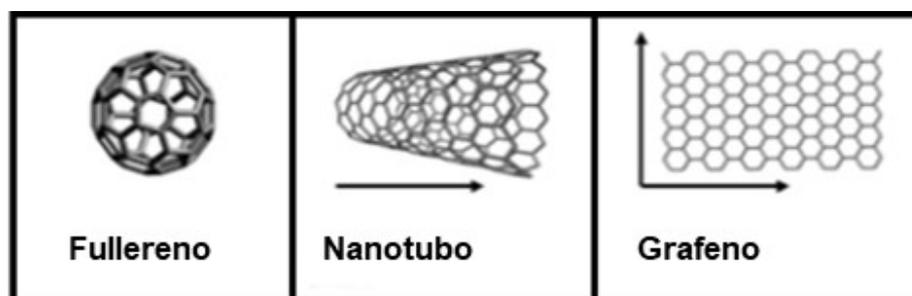


Figura 1.1 Principales nanoestructuras de carbono [3].

Por otro lado, los nanotubos de carbono son fuertes estructuras cilíndricas, de pocos nanómetros de diámetro y algunos micrómetros de largo, que presenta una o varias paredes concéntricas. Cuando se forman de una sola pared concéntrica, se nombran nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y cuando se forman de dos, tres o más paredes concéntricas se denominan nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), ambas variedades se presentan en la Figura 1.2. Los CNTs presentan hibridación sp^2 que permita la formación de enlaces π . que permite el doble enlace entre los carbonos de la nanoestructura formando estructuras cíclicas hexagonales de

carbono, como las observadas en el grafeno. Otras nanoestructuras similares a los CNTs son las nanofibras de carbono (CNF) y los nanotoroides.

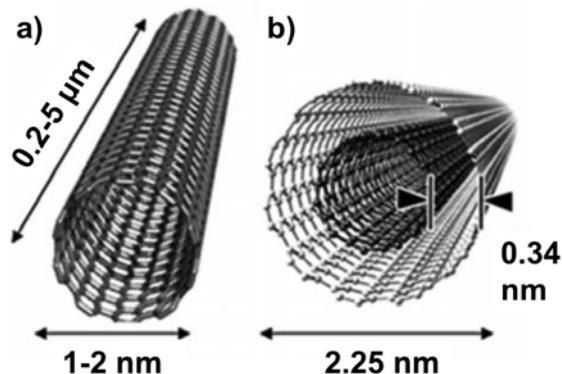


Figura 1.2 Nanotubo a) SWCNT, b) MWCNT [3].

1.1.1 Propiedades de nanotubos de carbono aplicados a dispositivos optoelectrónicos

Los CNTs son estructuras huecas, fuertes y ordenadas con grandes áreas superficiales que al modificar sus estructuras internas cambian sus propiedades físicas y químicas, tales como rigidez, resistencia a la tracción, estabilidad térmica, conductividad eléctrica y comportamiento óptico único [15,16]. Algunas atractivas aplicaciones de los nanotubos de carbono son el almacenamiento de hidrógeno para celdas de combustible [1], elaboración de electrodos en dispositivos optoelectrónicos como son los dispositivos emisores de luz orgánica (O-LEDs), celdas fotovoltaicas, aplicación en los campos del almacenamiento de energía, almacenamiento de hidrógeno, supercondensador electroquímico, dispositivos emisores de campo, transistores, nanosondas y sensores, entre otros [16–19].

En general, los CNTs tienen características semiconductoras, existiendo diferencias significativas dependiendo del crecimiento de las paredes, en zigzag se comportan como semiconductores, en sillón como metálicos y en quiral se presentan estados intermedios entre semiconductor y metálico [15]. Por su morfología, los nanotubos de carbono presentan propiedades eléctricas de resistencia, capacitancia e inductancia,



que son modificadas a niveles nanométricos, permitiendo el desarrollo de dispositivos electrónicos más pequeños que los actualmente utilizados. Cuando los nanotubos de carbono son utilizados como conductores eléctricos, presentan baja atenuación de señales en el orden de THz en comparación a los conductores metálicos que es del orden de MHz [16].

En cuanto a propiedades ópticas, el nanotubo de carbono permite el paso de la radiación solar cuando es utilizado en electrodos de dispositivos optoelectrónicos. Abarca rangos mayores de absorción del espectro visible y ultravioleta que otros materiales orgánicos. Por sus características ópticas y eléctricas, los CNTs se utilizan como conductores eléctricos transparentes (CET), en dispositivos elaborados con materiales orgánicos, como son las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPCs), O-LEDs, entre otros. En las OPCs afectan poco la transmisión de la luz visible en las capas receptoras de portadores y fotosensibles.

1.1.2 Influencia de los nanotubos de carbono en celdas fotovoltaicas

La búsqueda para sustituir al Si como materia prima en las celdas fotovoltaicas ha llevado a la síntesis de materiales novedosos, que al desecharse se degraden fácilmente, con el fin de ser amigables con el medio ambiente. Asimismo, deben poseer un amplio rango de absorción del espectro electromagnético ultravioleta-visible, para alcanzar porcentajes aceptables de conversión de energía solar a eléctrica. Entre los materiales novedosos desarrollados para construir celdas fotovoltaicas, se encuentran los nanomateriales, los cuales tienen como característica fundamental que por lo menos alguna de sus dimensiones se encuentre a escala nanométrica, (10^{-9} m). Los nanomateriales se clasifican según de su origen, en metálicos, poliméricos, de carbono e híbridos.

Algunos investigadores se han enfocado en utilizar nanotubos de carbono (CNTs) como materia prima para elaborar celdas fotovoltaicas orgánicas por su alta cristalinidad [1]. Los CNTs son utilizados en la elaboración de electrodos, capa

fotosensible o capas receptoras (Figura 1.3), porque presentan buena conductividad eléctrica, transparencia a la luz visible, evitando interferencia entre capas receptoras y capa fotosensible.

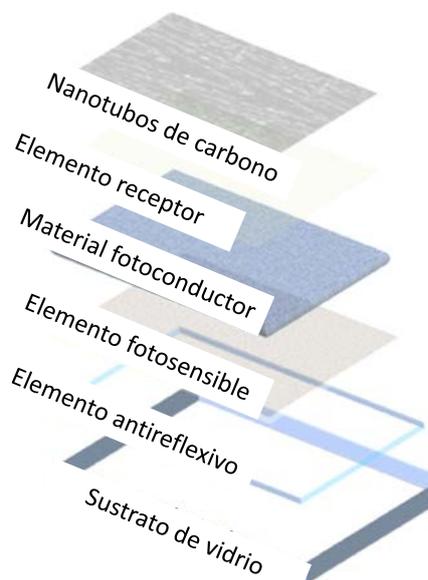


Figura 1.3 Nanotubos de carbono como electrodo de una celda fotovoltaica orgánica [17].

En cuanto a las aplicaciones de CNTs a OPCs, Paul y colaboradores sintetizan MWCNT por el método de CVD, utilizaron como materia prima aceite de ajonjolí. Los MWCNT producidos son insertados en una celda sintetizada al utilizar poli-3-octiltiofeno (P3OT), como elemento fotoactivo y ácido metil-ester-6, 6-fenil-C61-butirico (PCBM), como elemento de excitación electrónica. Los resultados indican que agregando MWCNT a una OPC se incrementa la eficiencia de conversión fotovoltaica del 22 al 40% [18].

Jeon y colaboradores, desarrollaron métodos para elaborar electrodos para OPCs basados en nanoestructuras de carbono, con el fin de aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica, debido a que las OPCs con electrodos metálicos tienen una eficiencia baja al ser opacas a la radiación visible. Por su transparencia a la radiación solar usaron nanotubos de carbono y grafeno como electrodos. Después de tener resultados favorables, determinaron que las OPCs con electrodos de nanoestructuras

de carbono tienen una eficiencia mayor a las presentadas en las OPCs con electrodos metálicos [17].

Zhang y colaboradores desarrollan un método utilizando electrodos elaborados con nanoestructuras de carbono para mejorar la Eficiencia de Potencia de Conversión Fotovoltaica (PCE) en celdas fotovoltaicas orgánicas. Para ello, adicionan sistemáticamente tres solventes diferentes para recubrir con nanoestructuras de carbono a láminas delgadas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) que funciona como una celda fotovoltaica. Demuestran que la PCE obtenida en la celda desarrollada es 71 % mayor que en una celda con electrodos metálicos [19].

1.2 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono

Los métodos de síntesis utilizan procesos químicos y físicos donde se controlan temperatura, presión y energía, entre otros parámetros, para aumentar productividad, calidad y variedad de estas nanoestructuras. Los métodos predominantes son la deposición química en fase vapor (CVD), ablación láser y descarga de arco [9,20–22]. El método de ablación láser consiste en aplicar pulsos potentes de haz láser sobre láminas de grafito para que se pulverice a 1200 °C. Con este método se busca que el haz de fotones arranque moléculas de carbono del grafito, para que se condensen en un flujo de gas inerte, lo que provoca que se autoorganicen. En este método es necesario utilizar un catalizador para producir CNTs. Es un método preciso que requiere de equipo de alto costo.

El método por CVD consiste en calentar grafito y un catalizador, normalmente Fe, Co, Ni o una combinación de éstos, por métodos resistivos o inductivos a temperaturas de 750° a 1200° C. El calentamiento se produce en un reactor donde fluye gas, generalmente benceno, mezclado con H_2 , Ar o He. En el método CVD, existe una disociación del gas hidrocarburo y grafito por efecto del catalizador, lo que provoca el aumento de átomos libres de carbono. Finalmente, se produce la precipitación de las nanoestructuras en el reactor por medio de enfriamiento [9,20,21].



Por otra parte, el método por descarga de arco produce nanotubos de carbono al evaporar barras de grafito utilizadas como materia prima, por medio de pulverización por haz de electrones, formando plasma no térmico. La descarga de arco se genera entre dos electrodos localizados a corta distancia del orden de milímetros, suministrando un voltaje de corriente directa (V_{CD}) de 10 a 100 V y una corriente de 1 a 100 A. Es un método físico, simple y económico que permite una abundante producción de CNTs sin equipo complejo y exceso de catalizadores [9,20,21]. Como catalizadores para modificar los procesos de crecimiento de los nanotubos son usados metales de transición, óxidos metálicos y mezclas de metales [23,24].

1.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono por evaporación mediante descarga de arco

El método síntesis por descarga de arco genera plasma capaz de evaporar grafito, al suministrar alta energía térmica a las moléculas de carbono. El plasma se define como un conjunto de especies químicas (iones, electrones libres, partículas neutras, entre otros) que forman un flujo eléctricamente cuasineutral. Cuando la energía de todas las especies químicas es la misma se forma plasma térmico o en equilibrio termodinámico; cuando la energía de los electrones libres es superior al resto de las especies, se forma plasma no térmico o fuera de equilibrio termodinámico [25]. El plasma se produce por termoionización, fotoionización o por descargas eléctricas. Cuando se produce por descargas es necesario el control de voltaje y corriente para obtener las condiciones de ionización de los gases. La relación entre ambos parámetros eléctricos, observada en la Figura 1.4, determina las características de la descarga producida.

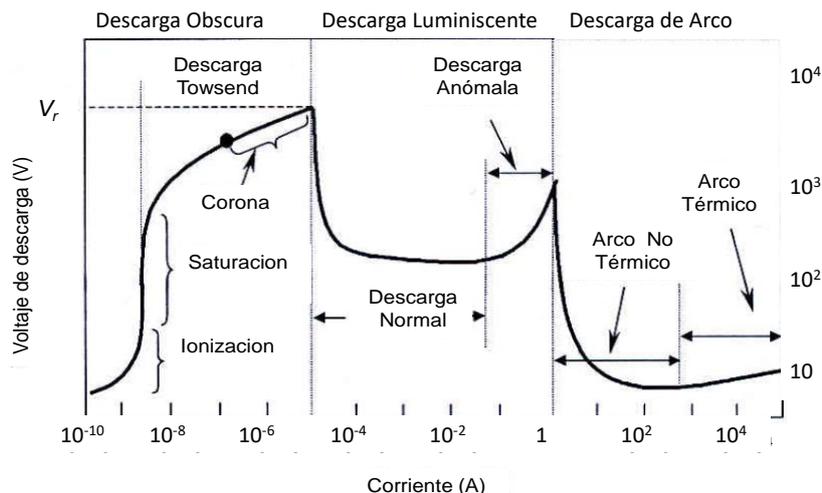


Figura 1.4 Relación voltaje-corriente en descargas eléctricas [26].

A corrientes menores de 10 μ A y voltajes debajo del voltaje de ruptura, valor al cual los gases pasan de aislantes a conductores eléctricos, se produce la descarga oscura, que no genera plasma. A corrientes superiores a 10 μ A pero inferiores a 1 A y suministrando voltajes superiores al voltaje de ruptura se produce la descarga luminiscente, generando plasma homogéneo y no térmico; una vez iniciada la descarga, esta se sostiene con valores de voltaje menores al de ruptura. A corrientes mayores a 1 A se produce la descarga de arco, que genera plasma con características cercanas al tipo térmico debido a que la temperatura de los iones se aproxima a la de los electrones libres. Las condiciones eléctricas para que la descarga de arco se mantenga estable son con voltajes superiores a 10 V y corrientes que superen 1 A pero que no sobrepasen 1 kA [26].

La descarga de arco es capaz de evaporar electrodos de grafito ubicados a distancias milimétricas produciendo entre ellos plasma no térmico. Para generar la descarga se requiere de una fuente de V_{CD} para polarizar a los electrodos ánodo y cátodo (Figura 1.5). Cuando finaliza la evaporación de los electrodos de grafito, en el electrodo-ánodo se presentan pocos depósitos de polvo con CNTs mientras que en el electrodo-cátodo se observan láminas y filamentos [27].

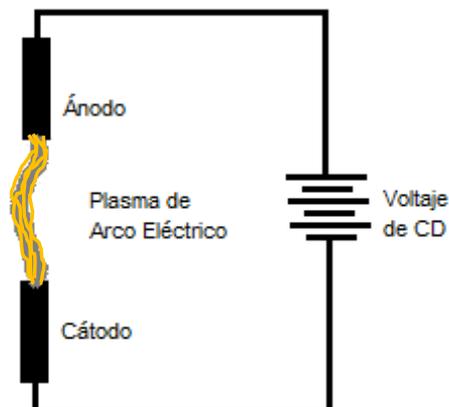


Figura 1.5 Descarga de arco para evaporación de grafito.

Entre las investigaciones enfocadas a la síntesis de CNTs por descarga de arco, se encuentra el trabajo realizado por Levchenko y colaboradores que desarrollaron diferentes configuraciones de fuentes de V_{CD} para producir las condiciones eléctricas para descargas de arco uniforme; estas descargas se utilizaron para sintetizar CNTs por medio de plasma no térmico. Reportaron resultados favorables para la síntesis de CNTs, al ajustar las condiciones de descarga de arco en el rango 30-100 V y 50-100 A [25]. Sharma y colaboradores, sintetizaron MWCNTs por el método de descarga de arco, variando la corriente en el rango 50-200 A [5]. Roslan y colaboradores, sintetizaron MWCNTs por medio de plasma generado por descarga de arco a un potencial de 12 V y un flujo de corriente de 70 A, en presencia de campos transversales y axiales magnéticos [11]. Raniszewki y colaboradores, sintetizaron MWCNTS por el método de plasma de arco eléctrico con adición de catalizadores metálicos, observando el depósito de nanotubos de carbono en el cátodo [12]. Yermagambet y colaboradores, sintetizaron CNTs por el método de descarga de arco eléctrico a un voltaje constante de 50 V y corrientes de 120, 150, 170, 200 A, en una atmósfera inerte de Ar, obteniendo CNTs con diámetro de 58 a 370 nm [13].

1.2.2 Análisis de potencia y energía durante la descarga de arco

Para determinar potencia y energía eléctrica demandada por la descarga de arco durante la evaporación de grafito, se analizan los comportamientos de voltaje y

corriente proporcionados por la fuente de energía. A la relación de transferencia de energía por unidad de tiempo se conoce como potencia, siendo su unidad de medida el watt (W). La potencia eléctrica se define como la relación entre voltaje y corriente absorbida por una carga eléctrica o emitida por una fuente de energía, expresada por la Ecuación 1.1.

$$P = V \cdot I \quad (1.1)$$

donde P , potencia eléctrica; V , voltaje; I , corriente.

La energía, desde el punto de vista eléctrico, es el trabajo que la corriente eléctrica realiza al pasar por una carga en un intervalo de tiempo. Desde otro punto de vista, la energía se define como la acumulación de potencia, en valor absoluto, durante un momento determinado de tiempo, calculada con la Ecuación 1.2.

$$E = \int_0^t |P| dt \quad (1.2)$$

donde E , energía eléctrica; t , intervalo de tiempo.

1.2.3 Mecanismo de formación de nanotubos de carbono por descarga de arco

El mecanismo de formación de CNTs durante la síntesis de descarga de arco se desarrolla por procesos de sublimación [28], deposición y crecimiento de nanoestructuras [29]. La sublimación del grafito se produce cuando los electrones provenientes de la fuente de energía transitan a gran velocidad (Figura 1.6a), aumentando la temperatura del cátodo hasta romper los enlaces superficiales entre carbonos de grafito generando radicales C^{\bullet} (Figura 1.6b). Por otra parte, los electrones liberados del cátodo bombardean constantemente al ánodo, rompiendo los enlaces superficiales del grafito, generando más radicales de carbono. La sublimación forma vapor de carbono que se dispersa en el medio ambiente [29].

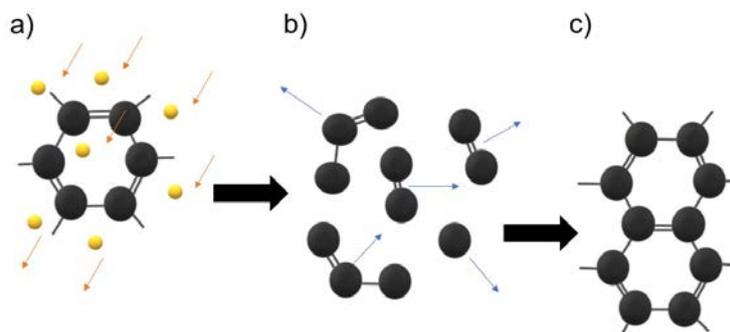


Figura 1.6 Mecanismo de formación, a) bombardeo de electrones, b) formación de radicales C•, c) agrupación de radicales C•.

La síntesis se produce al disminuir la temperatura del vapor de carbono agrupándose los radicales C• en anillos hexagonales característicos de materiales de origen grafito (Figura 1.6c). Bajo condiciones no controladas de síntesis, los anillos de carbono tenderán a aglomerarse en CNPs [29]. El crecimiento de nanoestructuras de carbono depende de las condiciones de síntesis, como son presión dentro de la cámara de reacción, gas usado como atmósfera inerte, presencia o ausencia de catalizador metálico, temperatura alcanzada durante la evaporación de grafito, entre otros, lo que determina la formación de láminas, filamentos o esferoides [28].

La presencia de catalizador favorece el crecimiento de estructuras cilíndricas como son CNTs o CNFs [29]. Mohammad y colaboradores, produjeron nanotubos de carbono mediante una descarga de arco por corriente directa, utilizando como catalizador una mezcla de óxido de itrio y óxido de níquel; observaron que el catalizador influyó en la disminución del diámetro y en el aumento de longitud de los nanotubos de carbono [23].

1.3 Purificación de nanotubos de carbono

Durante los procesos de síntesis de nanotubos de carbono por medio de CVD, ablación laser o descarga de arco se generan CNPs, impurezas metálicas, entre otros [1], que interfieren con las propiedades, caracterización y aplicaciones de los



nanotubos [30]. En algunas aplicaciones como dispositivos electrónicos o procesos electrocatalíticos es necesario que los CNTs estén dopados con metales [31,32]; sin embargo, en la purificación de agua, optoelectrónica, celdas de combustible, elaboración de electrodos, entre otros, es necesario eliminar parcial o totalmente los residuos metálicos procedentes del catalizador [7,33,34].

Zhang y colaboradores, sintetizaron CNTs en el interior de un reactor mediante una descarga de arco de CD en atmósfera de Ar, He y N₂ detectando que el tipo de gas utilizado influye en la cantidad de nanotubos así como la formación de otros tipos de nanoestructuras como son CNPs, fullerenos grafenos, entre otros [35]. Sahu y colaboradores, sintetizan CNTs bajo una descarga de arco que produce plasma térmico, encapsulando carburos de silicio en los nanotubos [36]. Sultangazina y colaboradores, obtienen CNTs a través de una descarga de arco en un medio acuoso obteniendo materiales compuestos ferromagnéticos, utilizando nanopartículas metálicas [37]. Soni y colaboradores, utilizan la técnica de descarga de arco a 50 A en presencia de un campo magnético para sintetizar CNTs, determinando la producción de nanotubos de diámetros de 30 nm [38].

La eliminación de impurezas de los CNTs se realiza por métodos de purificación, que se dividen en físicos, químicos y combinados [9,21]. Los métodos físicos realizan la purificación basándose en diferencias de tamaño, aspecto, propiedades magnéticas, gravedad y solubilidad. El método físico de filtración consiste en separar los CNTs de otras nanopartículas de carbono por medio de filtros con diferentes tamaños de poro [21]. Los métodos químicos se basan en la oxidación selectiva debido a que las impurezas de carbón se oxidan a velocidades mayores que los CNTs y las impurezas metálicas se diluyen en ácidos. El método químico de reflujo con ácidos permite eliminar aglomerados e impurezas de carbón, al diluirlas en soluciones de HCl, HNO₃, H₂SO₄, entre otros. Los métodos combinados coordinan métodos físicos y químicos aprovechando sus ventajas respectivas [21].

El método combinado de reflujo con ácidos y filtración disuelve la mezcla de nanotubos e impurezas en una solución ácida, después, elimina las impurezas con dimensiones



más pequeñas que los nanotubos por medio filtros. Sharma y colaboradores, sintetizan MWCNTs con la técnica de arco eléctrico y purifican a los nanotubos por tratamiento ácido. Después de la purificación, obtienen nanotubos con bajo contenido de impurezas metálicas. Determinaron que los CNTs obtenidos son una elección para elaborar celdas fotovoltaicas orgánicas [5].

1.4 Dopaje de polímeros semiconductores con nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono poseen baja reactividad química pero son capaces de aceptar grupos funcionales para alterar sus propiedades químicas, físicas, ópticas y electrónicas. Para este fin, se utilizan procesos de dopaje químico por enlace covalente o no covalente, electroquímicos o por activación por plasma, entre otros, para introducir partículas de naturaleza metálica o polimérica. El dopaje de polímeros con CNTs originan compósitos formados por el material reforzante (/R) que se introduce a la cadena polimérica del material matriz (M/) [39]. En el campo de la nanotecnología, el dopaje con nanotubos de carbono a polímeros ha permitido el desarrollo de materiales novedosos, utilizados en las ciencias biológicas, ambientales y de materiales.

Las características eléctricas, ópticas y magnéticas que presentan los materiales compuestos polímeros/CNT son una alternativa para sustituir a los dispositivos electrónicos basados en Si o Ga [16], debido a que los CNTs refuerzan la conductividad eléctrica de los polímeros semiconductores como PPy, PAni y PTh. Los materiales compósito PPy/CNT tienen aplicaciones eléctricas y electrónicas como supercapacitores, CNT-FET (*Carbon Nanotube-Field Effect Transistor*) y OPCs. Los materiales compósito PPy/CNT incrementan el transporte de cargas fotogeneradas en las OPCs, permiten el paso de rayos solares de los electrodos a las capas recolectoras y fotosensibles en celdas fotovoltaicas, aumentan el flujo de electrones durante la conversión de energía solar a eléctrica modificando la capacidad de absorción de luz visible [40–42]. Chen realiza compuestos PPy/CNT por electrodeposición para formar películas para uso en electrodos de capacitores electroquímicos [43].

1.4.1 Polímeros semiconductores

Los polímeros son cadenas de moléculas conocidas como monómeros, formados por átomos de C, H, O, N, entre otros, formando enlaces covalentes con átomos que se repiten [39]. La mayoría de los polímeros poseen propiedades eléctricas aislantes, sin embargo, algunos polímeros nitrogenados y sulfurados, como PPy, PANi y PTh, al poseer enlaces conjugados simples y dobles, tienen propiedades eléctricas semiconductoras.

El PPy se origina del pirrol (Py), monómero de estructura orgánica heterocíclica pentagonal, con fórmula química C_4H_5N (Figura 1.7a). Actualmente, se tiene interés que este polímero semiconductor (Figura 1.7b) sustituya a los metales en algunas aplicaciones, porque presenta características propias de los conductores si es dopado con elementos químicos trivalentes y pentavalentes. Por ello, el PPy es candidato para uso como materia prima en la elaboración de las capas de las celdas fotovoltaicas orgánicas o de dispositivos emisores de luz como los O-LEDs [44].

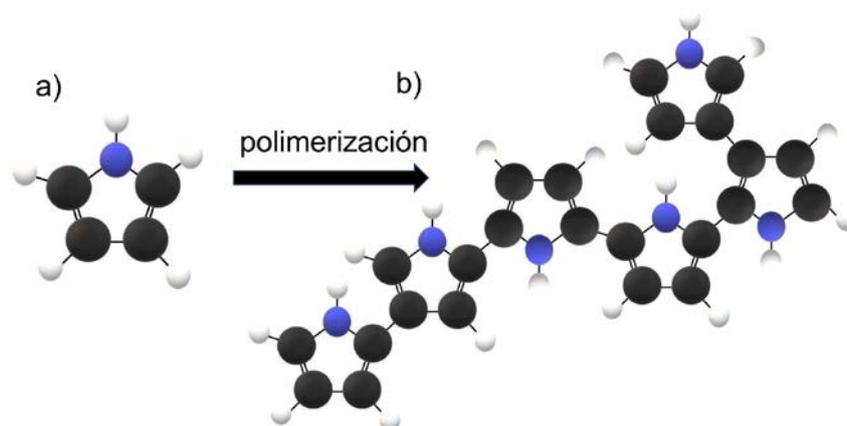


Figura 1.7 Estructura molecular a) pirrol, b) polipirrol [2].

1.4.2 Síntesis de polipirrol

La síntesis de PPy se realiza por métodos químicos, electroquímicos o por plasma de descarga luminiscente. El método químico requiere que el monómero Py se encuentre



en solución salina para generar la polimerización, sometiendo a agitación constante por varias horas a temperatura ambiente. Este método no garantiza la formación de películas homogéneas. En el método electroquímico se utiliza una celda electrolítica para producir la polimerización del PPy. Una solución salina con Py se introduce a una celda electrolítica hasta cubrir los electrodos. Esta solución es sometida a una corriente constante, polarizando la celda con voltaje directo. Este método produce películas homogéneas [2].

En el método por plasma de descarga luminiscente, la síntesis de PPy se realiza dentro de un reactor para descarga luminiscente. Para generar esta descarga se suministra alto voltaje a un gas que funciona como atmósfera, por medio de dos electrodos coplanares. En este método, el dopante es calentado para generar vapor e introducido al reactor mientras se genera la descarga, produciendo películas homogéneas [45].

1.5 Técnicas de caracterización de nanotubos de carbono

Algunas técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de materiales, nanomateriales y polímeros son microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión para determinación de morfología, espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) para identificación de grupos funcionales y espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) para análisis de la absorción electromagnética.

Microscopía electrónica de barrido: con esta técnica se producen micrografías con efecto tridimensional a partir de un haz de electrones enfocados, que escanea una determinada área de la muestra y entrega información sobre morfología para determinar tipo de estructuras y/o materiales presentes en la muestra, dimensiones para identificar si es un material micrométrico o nanométrico, formación de paredes de diversos materiales, densidad de estructuras en determinada área, entre otros.



Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS: es una técnica que permite conocer la composición elemental de los materiales, al generar un espectro relacionado con las energías de dispersión de rayos X emitidas por cada elemento químico que forman parte de una muestra analizada. Permite analizar la proporción de elementos en el material, de presencia o ausencias de elementos dopantes intencionalmente añadidos al material y la presencia de elementos contaminantes adquiridos.

Microscopia electrónica de transmisión: esta técnica produce micrografías con ayuda de un haz de electrones enfocados que traspasan la muestra, reflejando las partes a analizar, generando una imagen bidimensional. Existen dos técnicas de microscopias electrónicas de transmisión, de campo claro donde el fondo es transparente y las partes a estudiar se presentan en tonos oscuros y de campo oscuro, donde las partes a observar son transparentes en un fondo oscuro. La morfología obtenida permite identificar tipo de estructura, identificando la presencia de paredes y distancia entre ellas, si el material posee un núcleo sólido o hueco diferenciando entre nanofibras y nanotubos, medición de dimensiones para identificar si el material es micro o nanométrico, ente otros.

Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier: esta técnica trabaja en la región del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético, que abarca la radiación que comprende los números de onda de 4,000 y 500 cm^{-1} . Las frecuencias de resonancia obtenidas por esta técnica son procesadas matemáticamente por medio de transformada de Fourier (FT) obteniendo la vibración característica de los enlaces químicos de cada grupo funcional. Esta información permite identificar la estructura molecular de diferentes tipos de materiales inorgánicas y orgánicas [46].

Espectroscopia de ultravioleta-visible: consiste en la interacción de los espectros ultravioleta y visible (UV-Vis) con los materiales, para evaluar absorbancia, transmitancia o reflectancia en el rango 190-780 nm, las cuales están relacionadas con las transiciones electrónicas de los átomos del material analizado, lo que permite calcular la energía de activación de cada material. La energía de activación es



relacionada con el tipo de hibridación en las nanoestructuras de carbono, además de identificar naturaleza metálica o semiconductor, diámetro del nanotubo, quiralidad, entre otros.

II METODOLOGÍA

La metodología para la síntesis, purificación y caracterización de nanotubos de carbono obtenidas mediante evaporación de grafito por descarga de arco y dopaje de películas de polipirrol con nanotubos para aplicación en celdas fotovoltaicas, se presenta en la Figura 2.1.

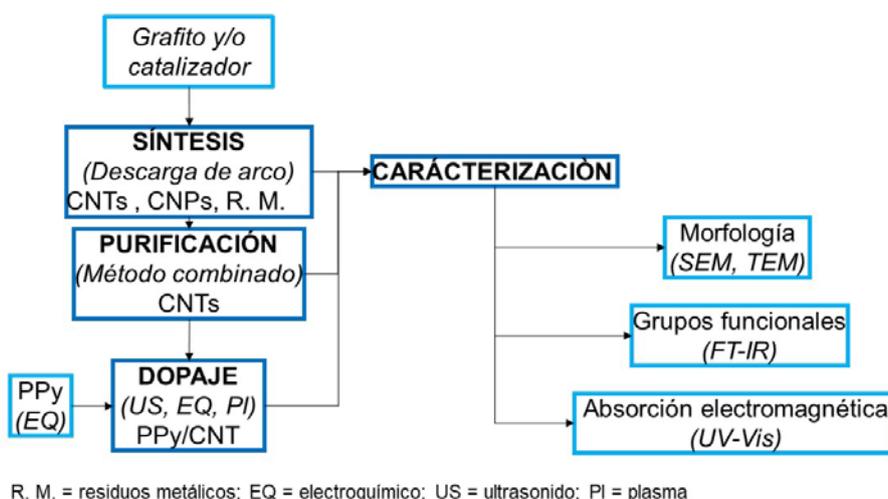


Figura 2.1 Etapas para la síntesis de nanotubos de carbono y dopaje con polipirrol.

2.1 Síntesis de nanotubos de carbono

El sistema de síntesis de CNTs obtenidos por evaporación de electrodos de grafito usando una descarga de arco es mostrado en la Figura 2.2. Se utilizó un reactor cilíndrico de 100 mm de diámetro de vidrio de borosilicato. En la tapa superior se colocó un portaelectrodo de acero inoxidable de 7 mm de diámetro, una válvula de entrada para el gas inerte argón (Ar) y un acoplamiento para un sensor de presión MKS Pirani 901P. En la tapa inferior se ubicó un portaelectrodo de acero inoxidable de 9 mm de diámetro, una conexión para la bomba de vacío Adixen Pascal 2005 SD y una válvula para salida de gases residuales. El portaelectrodo superior soportó una barra de grafito que actúa como cátodo y el portaelectrodo inferior sostuvo otra barra de grafito que actúa como ánodo, con una perforación de 3 mm de profundidad con diámetro de 3 mm, que se rellenó con catalizador metálico.

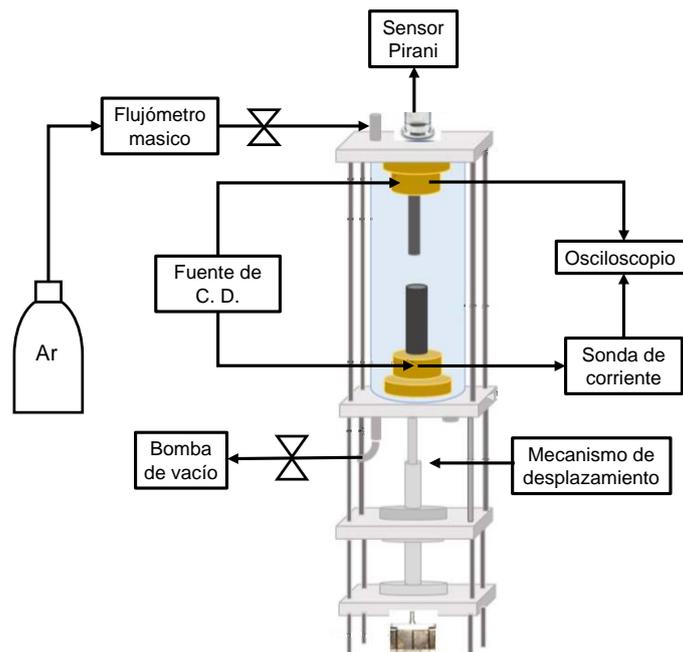


Figura 2.2 Esquema para el proceso de síntesis.

2.1.1 Fuente de voltaje de corriente directa

Para producir la descarga de arco de plasma homogéneo capaz de evaporar a los electrodos de grafito, se construyó una fuente de voltaje de corriente directa (V_{CD}) que proporcionó voltaje de 0 a 70 V y soportó una corriente de 0 a 100 A. La fuente de V_{CD} se elaboró de configuración lineal (Figura 2.3) que se compone de las etapas de transformación, rectificación y filtrado [47].

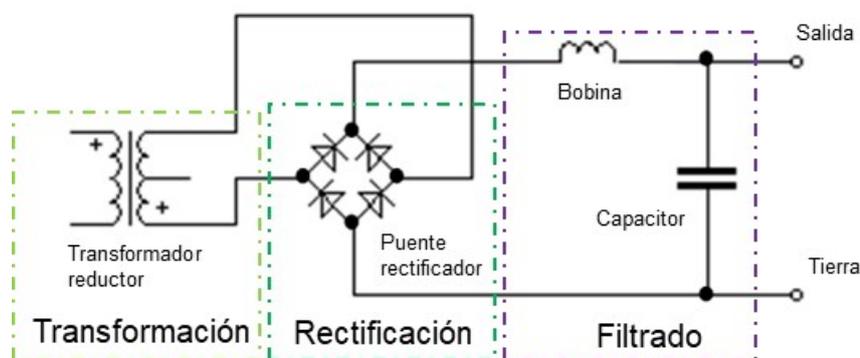


Figura 2.3 Etapas de la fuente de V_{CD} .

En la etapa de transformación se construyó un transformador reductor de voltaje, tomando como voltaje de entrada 127 V de corriente alterna (V_{CA}) y voltaje de salida 70 V_{CA} . La relación de conversión entre el voltaje de entrada y voltaje de salida se obtuvo con la Ecuación 2.1.

$$N = \frac{V_p}{V_s} \quad (2.1)$$

donde N , relación de conversión; V_p , voltaje de entrada; V_s , voltaje de salida.

El número de espiras para los embobinados primario y secundario del transformador reductor se calculó con la Ecuación 2.2. proponiendo el número de espiras en el embobinado primario, conservando la relación de conversión calculada en la Ecuación 2.1 y calculando el número de espiras para el embobinado secundario.

$$N = \frac{n_s}{n_p} \quad (2.2)$$

donde N , relación de conversión; n_s , número de espiras del embobinado secundario; n_p , número de espiras del embobinado primario.

En la etapa de rectificación, que convierte V_{CA} a voltaje de corriente directa (V_{CD}), se usó un puente rectificador de onda completa de 100 A que soporta la corriente de salida demandada por la descarga de arco. El voltaje de salida de la etapa de rectificación se determinó por la Ecuación 2.3.

$$V_R = V_D \text{sen} \alpha \quad (2.3)$$

donde V_R , voltaje de salida del puente rectificador; V_D , voltaje máximo del puente rectificador; α , ángulo de desfase entre voltaje y corriente por efecto del filtro.

En la etapa de filtrado, se construyó una red capacitiva-inductiva para obtener un voltaje y una corriente constante proporcionados por la etapa de rectificación. Para construir la red capacitiva-inductiva se colocó un capacitor electrolítico en paralelo y

una bobina toroidal en serie al puente rectificador. Se propuso el valor del capacitor y la inductancia de la bobina se calculó con la Ecuación 2.4.

$$L = \frac{1}{2\pi^2 f_L^2 C} \quad (2.4)$$

donde L , inductancia de la bobina; f_L , frecuencia de línea de 60 Hz, C , capacitancia del capacitor electrolítico.

2.1.2 Mecanismo de desplazamiento

El movimiento del portaelectrodo inferior se realizó con un sistema mecánico de desplazamiento vertical, formado por un motor de pasos NEMA 23 bipolar acoplado a un husillo que desplaza linealmente a una tuerca acoplada a un eje vástago-portaelectrodo (Figura 2.4a). El sistema mecánico se controló con una tarjeta Arduino (Figura 2.4b) que permite mantener una distancia milimétrica entre los electrodos cátodo y ánodo durante el proceso de síntesis.

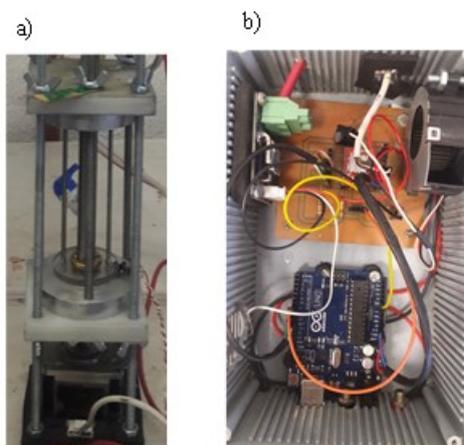


Figura 2.4 Mecanismo de desplazamiento a) Sistema mecánico, b) Tarjeta Arduino.

Se programaron las rutinas de movimiento del motor a pasos en la plataforma de la tarjeta Arduino UNO acoplado a un circuito *driver* A4988. Tres salidas digitales de la tarjeta Arduino controlaron el movimiento del motor a pasos por medio del circuito



driver A4988, la primera permitió controlar el sentido del giro del motor, la segunda salida proporcionó un tren de pulsos que permite un movimiento constante de giro del motor y la tercera controló al *driver* A4988 para que mantenga al motor en estado estático.

2.1.3 Formación de descarga de arco

La formación del arco se realizó sin y con catalizador. Los catalizadores utilizados fueron Ni (Aldrich 99.99%) en proporción 5%:95% en peso mezclado con polvo de grafito y una mezcla de Y Ni (Aldrich 99.5%) en proporción 2%:4% en peso mezclado con polvo de grafito. Las mezclas catalizador-grafito fueron tamizadas a 75 μm . La presión fue de 42 kPa en una atmósfera inerte con un flujo constante de Ar de 1.43 cm^3/min . Estas condiciones fueron utilizadas para generar un plasma estable dentro de la cámara del reactor. Para formar la descarga de arco se suministró a ambos electrodos del reactor un potencial de 70 V, monitoreando la corriente con un amperímetro de gancho Fluke 323. Con apoyo de la tarjeta Arduino se acercaron los electrodos a una distancia menor a 1 mm para iniciar la ignición de la descarga de arco, después, se separaron inmediatamente a un 1 mm para sostener la descarga durante la obtención de los nanotubos. Cuando la distancia de separación entre ambos electrodos es superior a 10 mm por el desgaste durante la descarga, con apoyo de la tarjeta Arduino se acercan nuevamente a una distancia de 1 mm. Al finalizar la evaporación, se recolectaron polvo y hojuelas de la pared interna de la cámara y de las superficies de los electrodos expuestas a la descarga de arco.

2.2 Proceso de purificación de nanotubos de carbono

El polvo con CNTs obtenido de la evaporación por descarga de arco se colocó en un vial, se agregó una solución de HCl (Golden Bell 38%) a 1 M, como pretratamiento químico para eliminar residuos de Y e Ni; se sometió a una dispersión de aglomerados de carbono con un baño ultrasónico Cole-Parmer de 40 kHz por 60 minutos.

Posteriormente, la solución se dejó reposar por 2 horas hasta obtener el precipitado de polvo con CNTs. El excedente de HCl se eliminó, el polvo con CNTs se lavó con abundante agua desionizada y se secó en una mufla Thermolyne por 24 horas a 70 °C para eliminar la humedad. Finalmente, el polvo con CNTs se pulverizó para obtener una muestra homogénea. El procedimiento de purificación se presenta en la Figura 2.5.

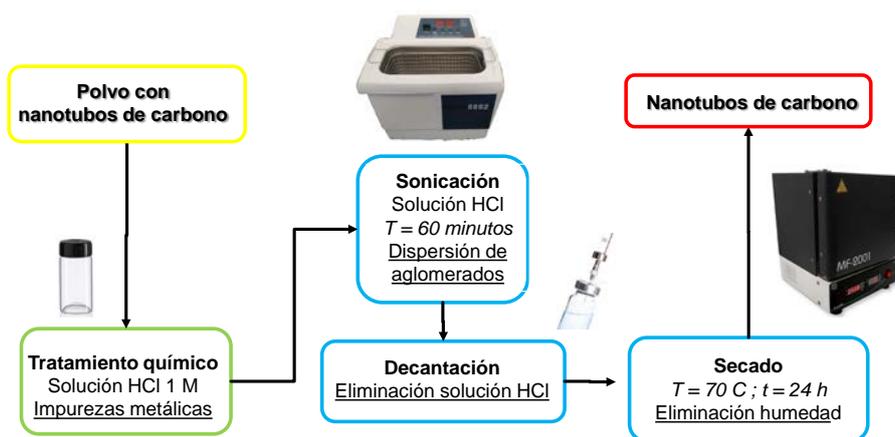


Figura 2.5 Procedimiento de purificación de los nanotubos de carbono.

2.3 Síntesis de polipirrol

La síntesis de las películas de polipirrol se desarrolló por el método de polimerización electroquímica por 120 minutos. Se utilizó un reactor de tubo Pyrex de 80 mm de diámetro y 100 mm de largo, con tapas de aluminio donde se introduce un electrodo que actúa como ánodo y una tapa superior donde se coloca otro electrodo que actúa como cátodo, ambos electrodos de acero inoxidable con diámetro de 6 cm (Figura 2.6).

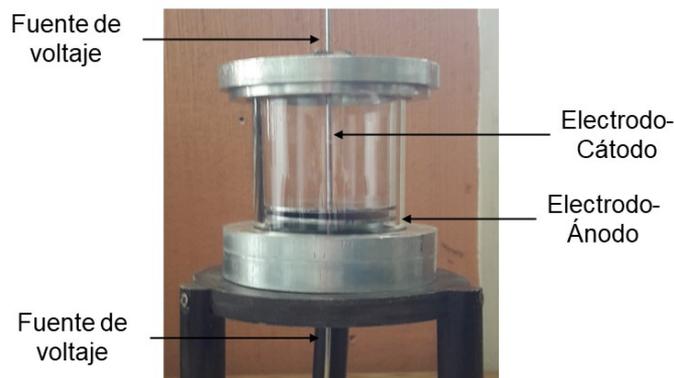


Figura 2.6 Reactor para síntesis electroquímica [2].

La síntesis de las películas de PPy se realizó con 0.1 M pirrol (Aldrich 98%) y 0.1 M de sulfato de sodio (Fermont 99.8%) en 100 ml de agua desionizada, se agitó durante 5 minutos para homogenizarla en un agitador magnético Thermo Scientific Cimarec. Después, se ajustaron los electrodos a una distancia de 5 mm, se vertió la solución al reactor hasta cubrir ambos electrodos [2], se suministró voltaje de 5 V con densidad de corriente de 40 mA/cm². La polimerización se realizó durante 120 minutos, se retiró el ánodo del reactor con la película depositada de PPy, se lavó con agua desionizada para eliminar residuos de oligómeros y se secó con luz infrarroja por 5 min.

2.4 Dopaje de polipirrol con nanotubos de carbono

El dopaje de polipirrol con nanotubos de carbono se realizó por el método de ultrasonido, electroquímico y por plasma de descarga luminiscente.

2.4.1 Dopaje por el método de ultrasonido

El dopaje por el método de ultrasonido de PPy con CNTs se realizó pulverizando la película de PPy sintetizada electroquímicamente con un mortero de ágata hasta obtener un polvo marrón (Figura 2.7a). En una caja Petri se colocó 20 mg de polvo de PPy y 20 mg de polvo con CNTs (Figura 2.7b), se agregó sobre ellos una solución electrolítica en igual proporción en volumen de dimetil sulfóxido (CH₃SOCH₃) disuelto

en etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y se aplicó un baño ultrasónico por 60 minutos (Figura 2.7c) para obtener una mezcla homogénea. Al finalizar el proceso se eliminó la solución acuosa y se secó el material a temperatura ambiente.

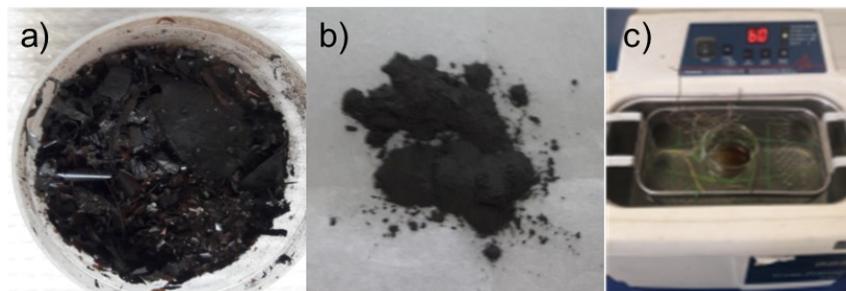


Figura 2.7 Dopaje por ultrasonido, a) polvo de PPy, b) polvo con CNTs, c) baño ultrasónico.

2.4.2 Dopaje por el método por plasma de descarga luminiscente

El dopaje por el método por plasma de descarga luminiscente de PPy con CNTs, se realizó sobre la película de PPy depositada en el electrodo, que se introdujo en el reactor, se vertió 100 ml de agua desionizada, se agregó 1 mg de polvo con CNTs, se colocó un electrodo de punta de aguja a una distancia de 1 mm sobre la superficie de la solución. Posteriormente, se suministró un potencial de 1 kV, una corriente de 0.6 A y frecuencia de 10 kHz suministrado por una fuente de alto voltaje, para generar un plasma de descarga luminiscente (Figura 2.8), con un tiempo de dopaje de 60 minutos. Finalizado el proceso, se retiró la película de PPy/CNT dopada, se lavó con agua desionizada para eliminar residuos de carbono, se secó por 1 min con luz infrarroja y se desprendió la película del electrodo con espátula plástica para la posterior caracterización.

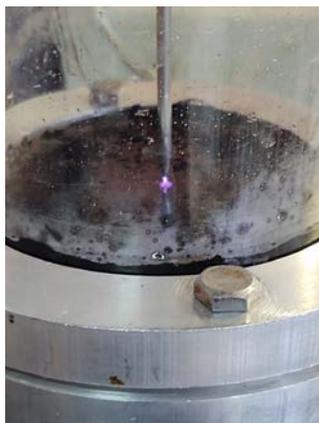


Figura 2.8 Dopaje por plasma de descarga luminiscente.

2.4.3 Dopaje por el método electroquímico

El dopaje electroquímico se realizó preparando una solución de 0.1 M de sulfato de sodio, 0.1 M de pirrol y 1 mg de CNTs aforado en 100 ml agua desionizada. Se vertió la solución en un reactor hasta cubrir los electrodos y se ajustó la distancia entre ambos a 5 mm. Entonces, se suministró una densidad de corriente de 40 mA/cm² por 120 minutos, suministrada por una fuente de voltaje. Terminado el proceso, se retiró la película PPy/CNT dopada depositada en el ánodo, se lavó con agua desionizada para eliminar residuos de oligómeros y CNTs. Se secó por 1 min con luz infrarroja y se desprendió la película PPy/CNT dopada del ánodo con una espátula plástica, para la posterior caracterización.

2.5 Caracterización de nanotubos de carbono y películas de polipirrol sin dopaje y dopadas con nanotubos

Con el propósito de conocer las propiedades más importantes de los CNTs, las películas de PPy dopadas y sin dopaje se caracterizaron cualitativa y cuantitativamente mediante las siguientes técnicas para determinar morfología, medición de diámetros internos y externos, densidades de nanotubos por cm², identificación de grupos funcionales y absorción electromagnética.

2.5.1 Morfología por SEM

La morfología de los nanotubos de carbono, las películas de polipirrol sin dopaje y dopadas con nanotubos se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV (Figura 2.9a) con magnificaciones de x3,000, x33,000, x75,000 y x100,000. Las muestras se les realizó un baño de oro por 60 s por medio *sputtering* usando el equipo Denton Vacuum Desk (Figura 2.9b) y se montaron en cinta adhesiva de carbono. Adicionalmente, la composición química elemental se realizó empleando un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) a un voltaje de trabajo de 20 kV.

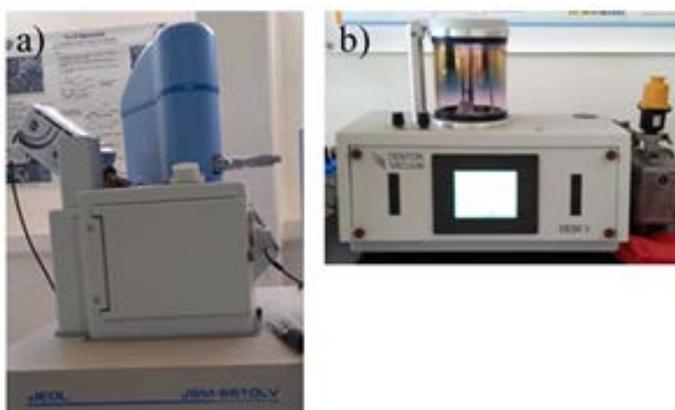


Figura 2.9 Caracterización morfológica a) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV, b) Cámara de *sputtering* Denton Vacuum Desk V.

2.5.2 Morfología por TEM

La obtención de la morfología para identificar las paredes y el núcleo de los CNTs se realizó en el microscopio electrónico de transmisión JEM 2010HT (Figura 2.10) con magnificaciones de x100,000. La muestra se preparó diluyendo una porción de polvo con CNTs en alcohol isopropílico (Aldrich ACS 99.5%), depositando una gota de la solución en una rejilla de cobre de 2 mm de diámetro en el equipo.



Figura 2.10 Microscopio electrónico de transmisión JEM 2010HT.

2.5.3 identificación de grupos funcionales

La identificación de grupos funcionales se realizó en el rango $4000-500\text{ cm}^{-1}$ aplicando 180 escaneos, usando el espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Agilent modelo Varian 640-IR (Figura 2.11).

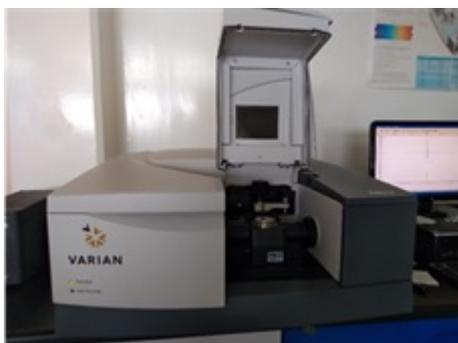


Figura 2.11 Espectrofotómetro de Infrarrojo Agilent: Varian 640-IR.

2.5.4 Absorción electromagnética

La identificación de absorción del espectro electromagnético ultravioleta-visible (UV-Vis) en el rango 190-780 nm se realizó usando el espectrofotómetro de UV-Vis marca Thermo Scientific modelo Evolution Array (Figura 2.12), se agregó las muestras a una

celda de cuarzo empleando alcohol isopropílico (Aldrich ACS 99.5%) como medio dispersivo.



Figura 2.12 Espectrofotómetro de UV-Vis Thermo Scientific: Evolution Array.

2.5.5 Medición de diámetros, longitudes y densidad de nanotubos de carbono

La medición de diámetros y longitudes promedio de los nanotubos en las micrografías obtenidas de los puntos 2.5.3 y 2.5.4 fueron realizadas en el software ImageJ. Los histogramas de frecuencias se ajustaron a una curva gaussiana en el software Origin. El cálculo de la densidad de nanotubos de carbono se obtuvo contabilizando el número de nanotubos sobre cm^2 de las micrografías.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Descarga de arco

La formación de la descarga de arco se realizó utilizando una fuente de V_{CD} que proporciona un voltaje máximo de 70 V y suministra una corriente máxima de 100 A. La fuente está integrada por un relevador de seguridad como protección de sobrecorriente, un transformador reductor de núcleo toroidal para disminuir pérdidas de energía durante la conversión de voltaje de 120 a 70 V_{CA} , un puente de diodos Q150A600V que soporta una corriente de 100 A y una red capacitor-bobina que mantiene un voltaje de salida de 70 V_{CD} . Las partes de la fuente son mostradas en la Figura 3.1.



Figura 3.1 Etapas de fuente de V_{CD} de 70 V y 100 A de salida.

Para iniciar la formación de la descarga de arco en el reactor, se suministró a los electrodos de grafito un voltaje pico de 35 V y una corriente pico de 105 A, separados ambos a una distancia de 1 mm, aplicando un flujo constante de Ar de 1.46 cm^3/min y una presión de 42 kPa. En la Figura 3.2, se observa la formación de una descarga de arco durante la vaporización de los electrodos de grafito en ausencia de catalizador.

La descarga de arco se formó durante un periodo 35 s, con voltaje de 33.5 V y corriente pico de 95 A suministradas por la fuente que proporcionó la potencia necesaria para vaporizar ambos electrodos de grafito y originar la formación de CNTs.

En la Figura 3.2a, se observan los electrodos antes de la ignición de la descarga con una polarización de 70 V sin flujo de corriente eléctrica. En la Figura 3.2b, se muestra la ignición de la descarga de arco cuando se suministra entre los electrodos un voltaje pico de 35 V y una corriente pico de 105 A, esto sucede en el momento del rompimiento eléctrico del gas presente en la cámara, una vez iniciada la ignición bajo estas condiciones el voltaje sufre una caída a 33.5 V y una corriente pico a 95 A. En la Figura 3.2c la descarga de arco mostrada se encuentra en condiciones estables con una duración de 35 segundos.

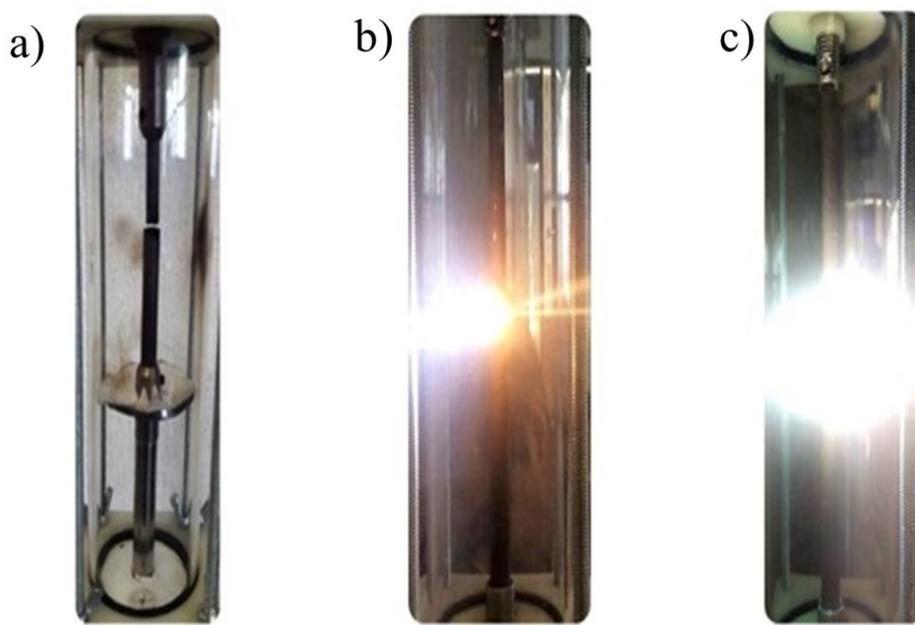


Figura 3.2 Descarga de arco a) polarización, b) ignición, c) estabilización.

En la Figura 3.3, se presentan las formas de onda de las señales del voltaje y corriente entre los electrodos del reactor antes (Figura 3.3a) y durante la formación de la descarga de arco (Figura 3.3b), ambas señales coinciden en fase cuando el sistema fuente-reactor entra en resonancia. Para mantener el plasma de descarga de arco dentro de la cámara del reactor, se suministró un voltaje pico de 33.5 V, una corriente

pico de 95 A (Figura 3.3b), la caída de la corriente suministrada por la fuente se debió al cambio de impedancia al iniciar la descarga, debido al voltaje de rompimiento del gas Ar, la corriente pico se redujo de 105 a 95 A y el voltaje pico disminuyó de 35 V a 33.5 V. La potencia instantánea suministrada por la fuente al inicio y durante la descarga de arco fue de 3.9 kW y de 3.3 kW, respectivamente. Asimismo, la demanda de energía para mantener una descarga estable fue de 2.3 kW/h.

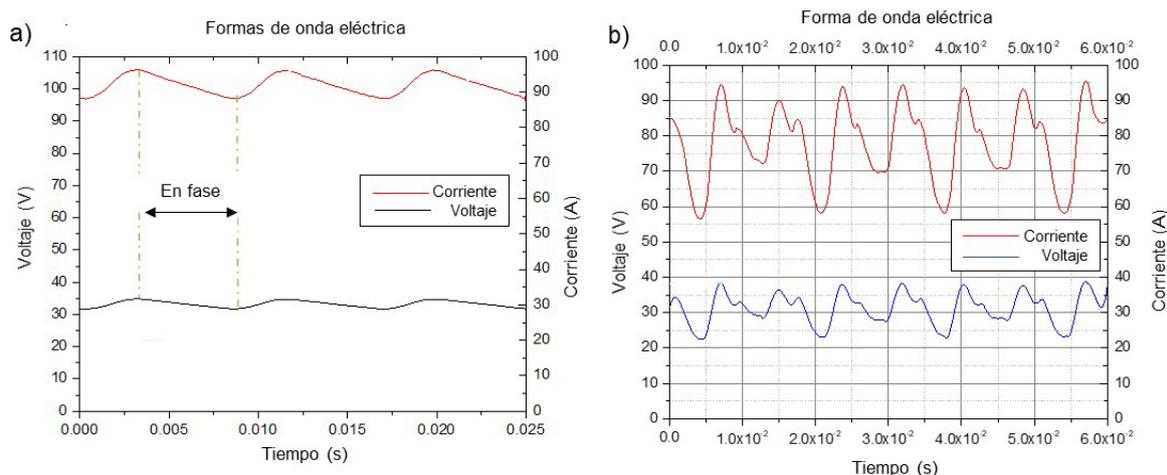


Figura 3.3 Formas de onda de voltaje y corriente a) al iniciar la descarga de arco, b) durante la descarga de arco.

3.2 Evaporación de electrodos de grafito

Las condiciones de síntesis de CNTs en ausencia de catalizador se realizaron a un voltaje de 33.5 V y corriente de 95 A. En presencia de catalizador el voltaje fue de 32.5 V, debido a un aumento de la impedancia del vapor de carbono manteniéndose la corriente a 95 A. El flujo de gas Ar fue de 1.43 cm³/min y la presión de 42 kPa. Se observó en el cátodo poco depósito de polvo con CNTs (Figura 3.4a), en el ánodo se formaron películas sobre la superficie y la presencia de un collar característico de lo CNTs sobre el extremo del electrodo (Figura 3.4b). Durante la descarga, la pared interna de la cámara del reactor presentó oscurecimiento, por la evaporación de los electrodos que provocaron la formación de polvo con CNTs (Figura 3.4c). La formación de un collar alrededor del electrodo-ánodo contiene polvo con CNTs (Figura 3.4d) concordando con lo reportado por [27].

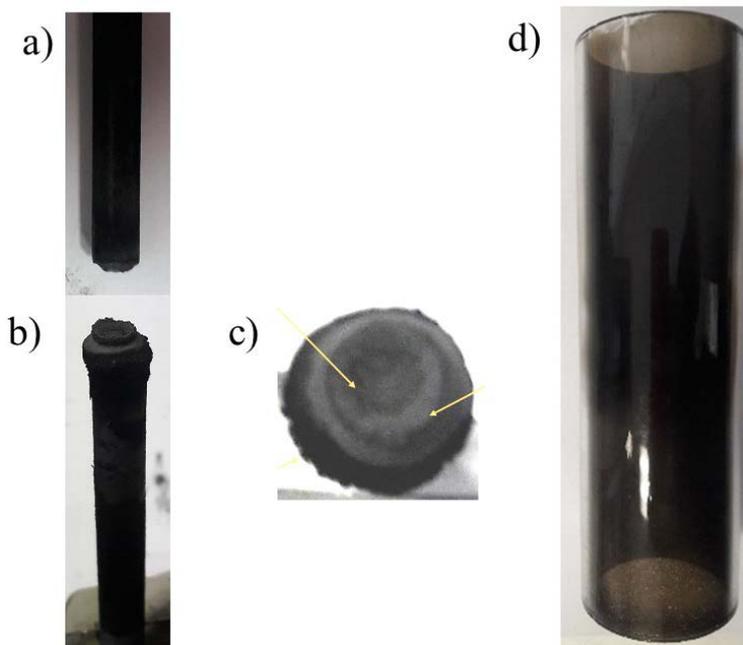


Figura 3.4 Electrodes después de la descarga a) cátodo, b) ánodo, c) borde del ánodo, d) oscurecimiento de pared del reactor.

3.3 Caracterización de nanotubos de carbono y películas de polipirrol dopadas con nanotubos

Se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia FT-IR y espectroscopia UV-Vis para determinar la caracterización de la morfología, identificación de grupos funcionales y absorción electromagnética de polvo con CNTs, películas de PPy sin dopaje y películas de PPy dopadas con CNTs.

3.3.1 Caracterización morfológica por SEM y composición elemental por EDS de nanotubos de carbono

La caracterización morfológica por SEM se determinó con un voltaje de 15 kV para el grafito sin tratamiento y 20 kV para el resto de las muestras de polvo con CNTs. Se analizó la morfología superficial de polvo extraído de la superficie de una barra de

grafito, para compararlo con polvos con CNTs obtenidos de la evaporación de grafito por descarga de arco. En la micrografía del polvo de grafito (Figura 3.5) se observó la presencia de láminas desordenadas, lo que concuerda con lo reportado Bo y colaboradores [20].

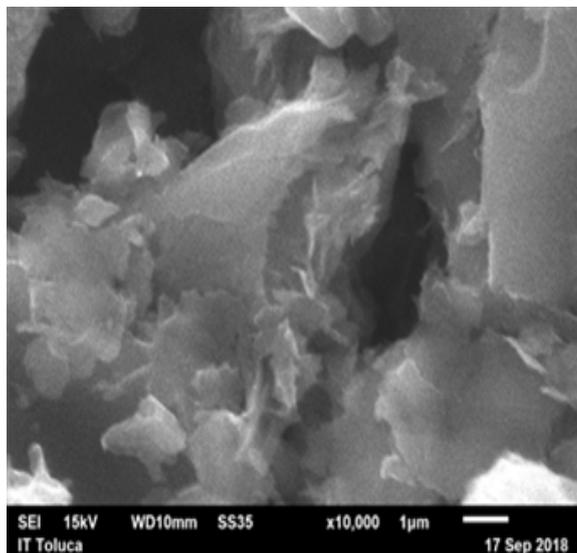


Figura 3.5 Morfología de grafito sin vaporizar.

Se estudió la morfología de grafito vaporizado sin catalizadores y en presencia de Ni y una mezcla de Y-Ni aplicando el método de descarga de arco seguido de un tratamiento químico con HCl a 1 M. La síntesis de CNTs se realizó en una atmósfera inerte con flujo de Ar de $1.43 \text{ cm}^3/\text{min}$ y presión de 42 kPa, siendo estas condiciones las que permitieron generar un plasma estable dentro de la cámara. En la Figura 3.6a, se presenta la morfología del polvo obtenido de la evaporación de los electrodos de grafito en ausencia de catalizador. Se observan aglomerados de nanopartículas (NPs) de aspecto redondeado sin la presencia de CNTs.

La morfología del polvo sintetizado en presencia de Ni en proporción de 5% en peso (Figura 3.6b) mostró estructuras tubulares alargadas y rectas adheridas a nanopartículas amorfas de carbono, esto nos indica la presencia de CNTs con diámetros de 24 nm, longitudes de 690 a 1680 nm y densidad de $1.14 \times 10^8 \text{ CNT}/\text{cm}^2$. Se determinó que el Ni utilizado como catalizador permite la formación de CNTs, estructuras similares son reportadas en [4,48,49].

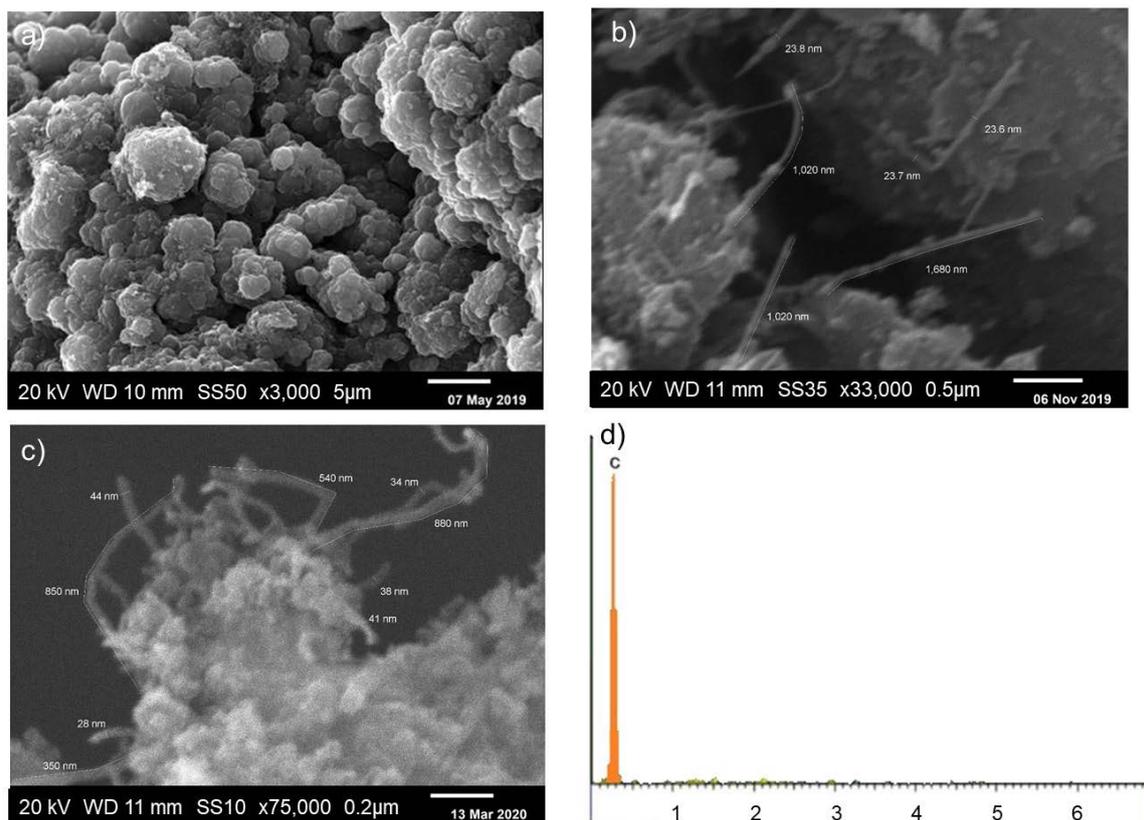


Figura 3.6. Morfología de polvo con CNTs a) sin catalizador, b) Ni, c) Y-Ni.
d) Composición elemental de polvo con CNTs con catalizador Y-Ni.

Por otro lado, la morfología del polvo sintetizado en presencia de Y-Ni en proporción 2%:4% en peso como catalizador (Figura 3.6c) mostró CNTs cortos y curvos adheridos a aglomerados de CNPs [4]. La morfología observada es característica de nanotubos sintetizados por el método de descarga de arco [23,50]. Asimismo, se determina que el tratamiento con HCl eliminó gran parte de los aglomerados de CNPs; estructuras similares son reportadas por Levchenko y colaboradores [25]. Realizando la medición de los diámetros de los CNTs (Figura 3.6c), se identificó un diámetro promedio de 34 nm, longitudes de 350 y 880 nm y una densidad de 2.14×10^8 CNT/cm², medidas similares fueron reportadas en [4,48,49], observando la influencia de la mezcla de Y-Ni como catalizador durante la síntesis de CNTs. En general, la morfología observada en polvo de CNTs sintetizado en presencia de catalizador, Ni o mezcla de Y-Ni, correspondió al comportamiento característico de CNTs sintetizados mediante el método de descarga de arco.

El espectro EDS de los CNTs (Figura 3.6d) indicó un pico a 0.3 keV indicando que la composición elemental fue de 100% carbono indicando que aplicando el tratamiento con HCl a los nanotubos se eliminaron los residuos del catalizador; estructuras similares son reportadas por [23]. El polvo sintetizado en presencia de Y-Ni presentó un incremento en la producción de nanotubos respecto al sintetizado en presencia únicamente de Ni. Por lo que fue seleccionado para identificar la morfología por TEM, grupos funcionales y absorción electromagnética.

3.3.2 Caracterización morfológica por TEM de nanotubos de carbono

La morfología obtenida por la técnica TEM (Figura 3.7a-d) de polvo con CNTs sintetizadas en presencia de una mezcla de Y-Ni en proporción 2%:4% en peso reveló CNTs con gran número de paredes, confirmando la presencia de nanotubos de pared múltiples (MWCNTs) con nanopartículas amorfas de carbono adheridas a la superficie de los nanotubos [5,6]. En las Figuras 3.7a-c se localizaron núcleos huecos característicos de los CNTs. En la Figura 3.7a se observaron MWCNTs que presentaron un diámetro promedio externo de 24.6 nm, además, se detectaron nanopartículas de carbono que fueron atrapadas en el interior de los MWCNTs por efecto de la descarga de arco [6]. Por otro lado, dos nanotubos cercanos a una nanopartícula amorfa de carbono (Figura 3.7b) mostraron un diámetro promedio externo de 23.24 nm. Adicionalmente, dos nanotubos con nanopartículas de carbono adheridas a una de ellas (Figura 3.7c) presentaron un diámetro promedio externo de 19 nm. El diámetro promedio interno obtenido en diferentes secciones de MWCNTs (Figura 3.7a-c) fue de 5 nm [6,8,10]. La distancia promedio entre paredes de los MWCNTs (Figura 3.7d) fue de 0.4 nm [4,8]. Finalmente, la morfología de los MWCNTs obtenida por TEM y SEM identificó que los diámetros de los MWCNTs se encuentran en escala nanométrica.

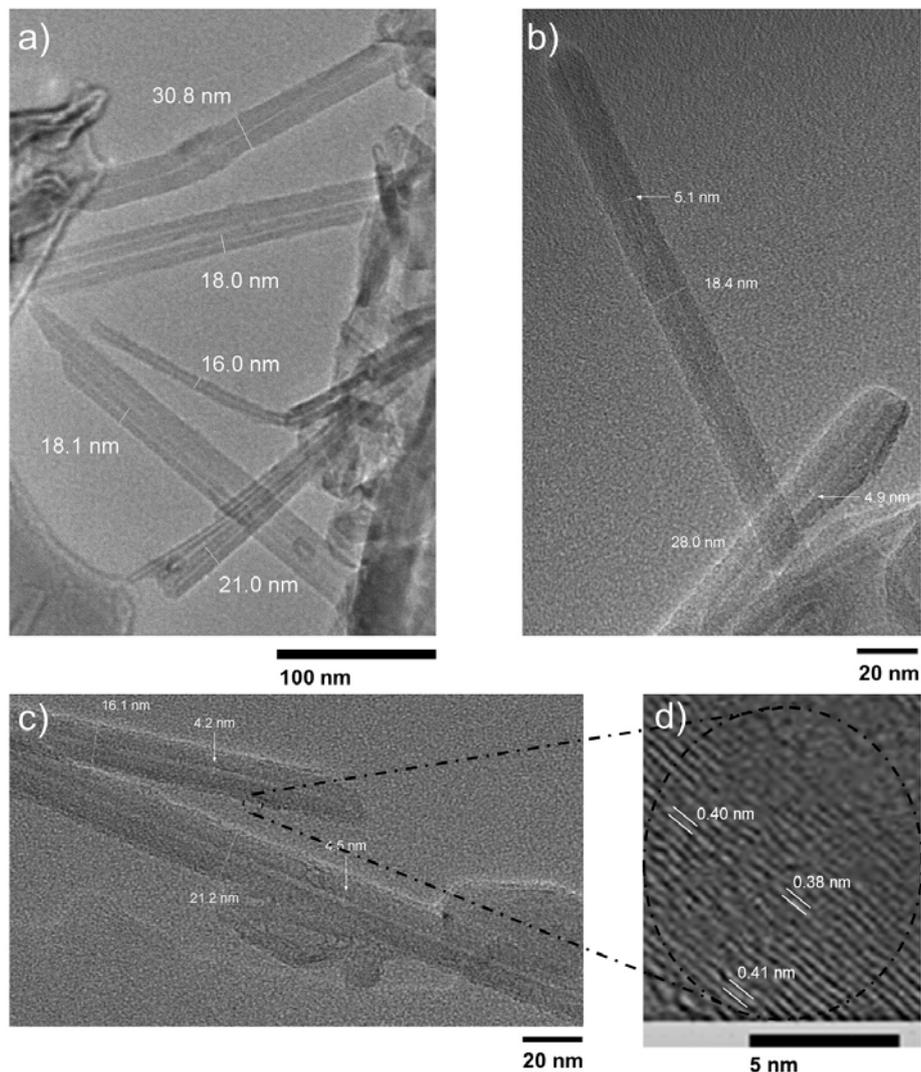


Figura 3.7 Morfología de nanotubos de carbono a) aglomerados, b) CNTs adheridos a una CNP, c) CNTs inmersos en CNPs, d) distancia entre paredes.

3.3.3 Caracterización morfológica por SEM y composición elemental por EDS de películas de polipirrol dopadas con nanotubos

La caracterización morfológica de películas de PPy sin dopaje y dopadas con CNTs se realizó por la técnica SEM con un voltaje de 20 kV. En la Figura 3.8a, se observa la morfología de la película de PPy sin dopaje sintetizada electroquímicamente por 120 minutos, a magnificación de x10,000, presentó una textura de aglomerados esféricos con aspecto nebuloso; similar morfología es reportado por [2,51]. En la

Figura 3.8b, el espectro EDS de la película de PPy sin dopaje indicó una composición química elemental de 64.62% de C y 21.95% de N procedente de los anillos del pirrol, de 11.35% de O procedente de la oxidación que sufre la película durante la polimerización y de 2.08% de S que procedió del Na_2SO_4 utilizado para preparar la solución electrolítica; porcentajes similares de composición elemental son reportados por [2,51].

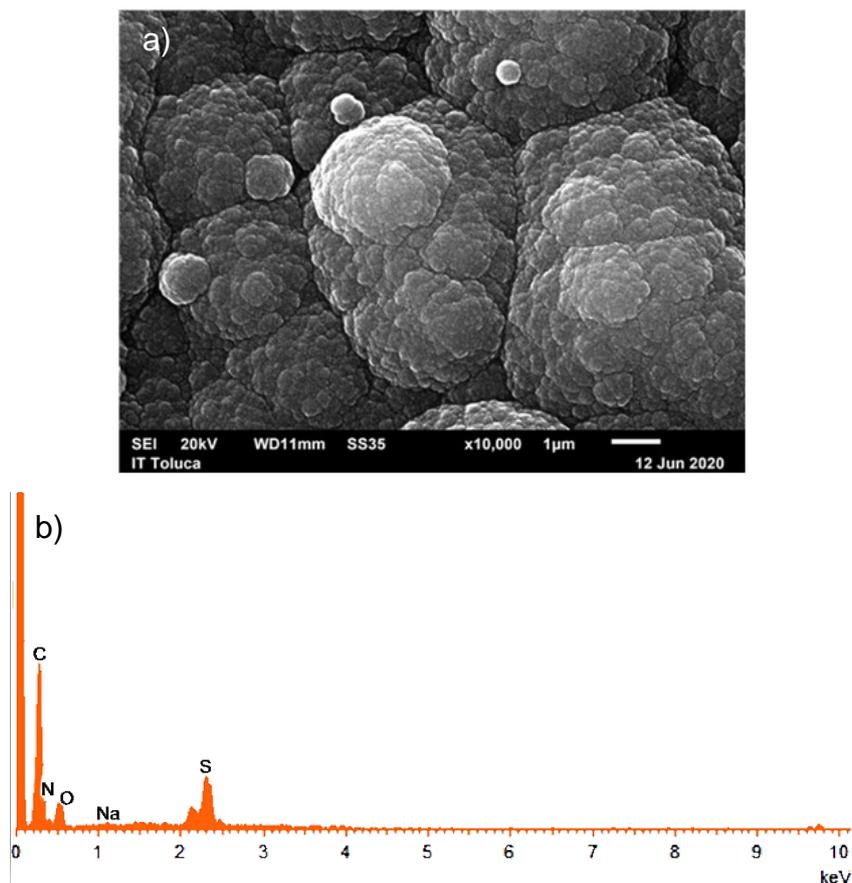


Figura 3.8 Película de PPy sintetizada sin dopaje, a) morfología, b) composición elemental.

En la Figura 3.9 se muestran la morfología de las películas de PPy dopadas con CNTs (PPy/CNT) obtenidas por ultrasonido, plasma de descarga luminiscente y electroquímico. En la Figura 3.9a, se presenta el aspecto de una película de PPy con depósitos de CNTs.

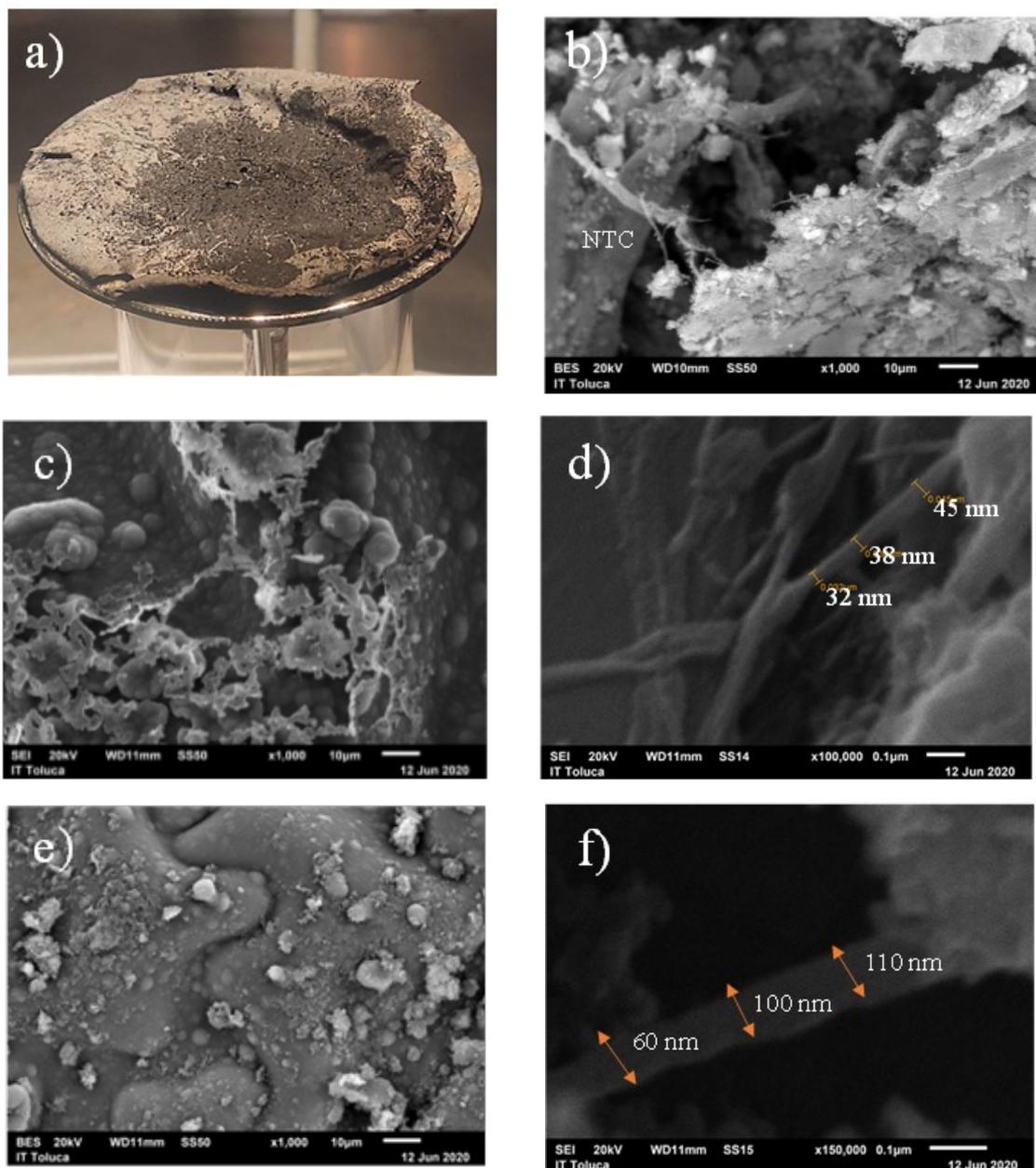


Figura 3.9 a) Película PPy/CNT, b) ultrasónico, c-d) plasma, e-f) electroquímico.

En la Figura 3.9b, se muestra la morfología de la película de PPy/CNT dopada por el método de ultrasonido donde la película de PPy presentó depósitos de CNTs con apariencia fibrosa incrustados en el material formando un compuesto; estructuras similares fueron reportadas por [52] donde realizaron el dopaje de PPy con CNTs en una solución electrolítica mediante agitación por 30 minutos. Asimismo, en la Figura 3.9c-d se presenta la morfología de la película PPy/CNT dopada por plasma de descarga luminiscente; con una magnificación de x1,000 aumentos se muestran

depósitos de aglomerados de polvo con CNTs sobre la película de PPy, sin embargo a una magnificación de x100,000 aumentos se lograron localizar CNTs incrustados o enlazados en la película con un diámetro promedio de 38 nm. Estructuras similares son observadas en los trabajos de [43,52], determinando que el método por plasma permite el dopaje de PPy con CNTs.

Asimismo, en la Figura 3.9e-f, se observa la morfología de la película de PPy/CNT dopada electroquímicamente por 120 minutos, a una magnificación de x1,000 aumentos se observaron depósitos de aglomerados de carbono granular. Por otro lado, en la Figura 3.9f con una magnificación de x150,000 aumentos se observó un CNT incrustado en la película de PPy, con diámetro promedio de 73 nm; los CNTs utilizados en este dopaje tenían un diámetro promedio de 25 nm, sin embargo el aumento en su diámetro se debe a la formación de enlaces de los CNTs con el PPy, este análisis fue reportado en [43] donde utilizaron el método electroquímico para la sintetizar y dopar simultáneamente las películas de PPy con CNTs.

El análisis porcentual de la composición elemental de las películas PPy sin dopaje, PPy/CNT dopadas por ultrasonido, por plasma y electroquímicamente, de los elementos C, N, O y S obtenidos por medio de EDS se indican en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química elemental de las películas de PPy y PPy/CNT.

Material	C (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Método de dopaje
PPy	64.62	21.95	11.35	2.08	Sin dopaje
PPy/CNT	56.01	38.67	2.02	3.30	Ultrasonido
PPy/CNT	58.78	20.43	18.60	2.19	Electroquímico
PPy/CNT	66.89	18.97	12.52	1.62	Plasma

La disminución porcentual de C en la película PPy/CNT(ultrasonido) se produjo por la disolución de parte de la película en la solución dimetil sulfóxido-etanol ($\text{CH}_3\text{SOCH}_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) que actúa como solvente orgánico. El aumento porcentual de N fue ocasionado por adsorción de este del medio ambiente. En cambio, la disminución de concentración porcentual de O se produjo por la eliminación de regiones oxidadas de



la película por efecto del baño ultrasónico. Asimismo, se produjo un aumento porcentual de S en la película procedente del electrolito dimetil sulfóxido.

Las concentraciones porcentuales de C y N de la película PPy/CNT(electroquímico) se mantuvieron similares a las obtenidas por la película PPy sin dopaje. El aumento porcentual de O se relacionó a la oxidación de la película durante los procesos síntesis-dopaje en la película. También, se presentó un aumento de S en la película procedente del Na₂SO₄. El aumento porcentual del C y el O en el primero se debe a la adición superficial de CNTs y el segundo por oxidación adicional a la película. La disminución porcentual del N y el S se produce por el efecto de los CNTs al impactarse en la superficie del PPy desprendiendo dichos elementos.

3.3.4 Identificación de grupos funcionales por FT-IR de nanotubos de carbono y películas de polipirrol dopadas con nanotubos

La identificación de grupos funcionales utilizando espectroscopía FT-IR para el grafito sin vaporización y MWCNTs obtenidos por descarga de arco en presencia de una mezcla de Y-Ni en proporción 2%:4% en peso como catalizador, seguido de un tratamiento químico con HCl al 1 M se presentan en la Figura 3.10. No se identificaron bandas de absorción significativas en el espectro IR de grafito sin vaporización (Figura 3.10a), lo cual coincide con lo reportado en [53] para este material.

En el espectro IR de los MWCNTs (Figura 3.10b) se localizaron algunos grupos funcionales característicos de la estructura de los nanotubos, se localizaron vibraciones a 3700 y 3300 cm⁻¹ que corresponden al enlace O-H generado por absorción de humedad atmosférica [8,53]. También, se identificaron bandas en 2850 y 2800 cm⁻¹ que se relacionan con la vibración C-H debido a la adhesión de grupos CH_x a la superficie de los MWCNTs durante al síntesis y el tratamiento químico con HCl [8,53]; vibración en 2350 cm⁻¹ perteneciente al enlace -C=C- que se presenta en CNTs o al enlace C=O identificado a la presencia de CO₂ del medio ambiente. Se detectó una banda de absorción a 1550 cm⁻¹ que corresponde al enlace C=C que pertenece a la estructura hexagonal de los MWCNTs [4,8,53]. La banda de absorción

en 1200 cm^{-1} correspondió a los enlaces C=C originados por la hibridación sp^2 de los átomos de C en los CNTs [53]. La banda de vibración en $1050, 1000\text{ cm}^{-1}$ se relacionó al enlace C-O que mostró una ligera oxidación de los MWCNTs debido al tratamiento químico con HCl [5,53]. Por otro lado, el polvo con CNTs presentó una vibración en 500 cm^{-1} que indicó al enlace C-C que es característico de la estructura de los CNTs [5,53].

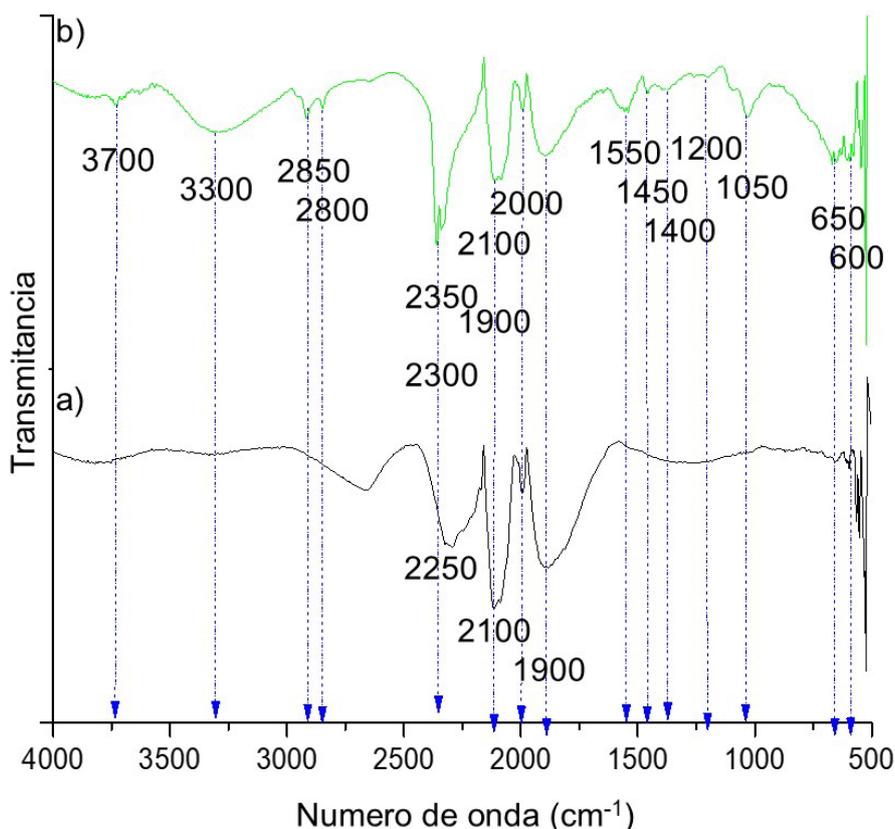


Figura 3.10 Espectro IR a) grafito, b) CNTs.

Los espectros IR de las películas PPy sin dopaje, PPy/CNT por el método de ultrasonido, por plasma y electroquímico, las vibraciones y asignaciones de enlaces característicos se observan en la Figura 3.11a-d. En la películas PPy sin dopaje y PPy/CNT se localizó una vibración en 3700 cm^{-1} , correspondiente al estrechamiento del enlace O-H por absorción de H_2O presente en el medio ambiente [54]; vibraciones en $2360, 2340\text{ cm}^{-1}$ relacionados al enlace C=O identificado generalmente a la presencia de CO_2 en el medio ambiente y al enlace -C=C- que se presenta estructuras

cíclicas; vibraciones en 1560 , 1520 cm^{-1} que correspondieron al enlace -C=C- y enlace -C-N- de la cadena de PPy [54,55]; 1020 cm^{-1} que correspondió al enlace >C=O formado por oxidación de las películas durante la polimerización [55]. Finalmente, se localizó la vibración en 670 cm^{-1} que se relacionó al enlace C-C o C-H de la estructura del PPy [54].

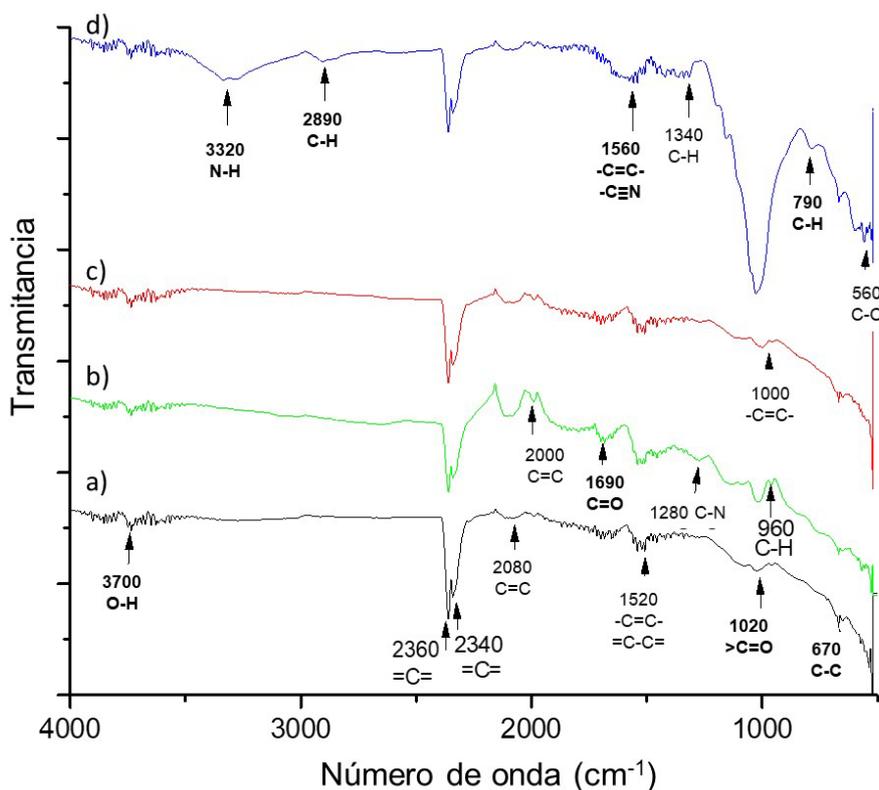


Figura 3.11 Espectro IR a) PPy sin dopaje, b) PPy/CNT(plasma), c) PPy/CNT(electroquímico), d) PPy/CNT(ultrasonido).

En cuanto a los grupos funcionales identificados en cada película PPy/CNT (Figura 3.11), en PPy/CNT(plasma) se observa una banda de vibración en 1690 cm^{-1} correspondiente al enlace C=O por oxidación de la película [55,56]. En la película PPy/CNT(ultrasonido) se observó una banda en el número de onda 3320 cm^{-1} que corresponde al enlace N-H del anillo del pirrol; en 2890 cm^{-1} relacionado con enlace C-H en la cadena del PPy [54,56], 1010 cm^{-1} correspondiente a enlace C=O por oxidación de la película [55]. Por último, se localizó una banda en el número de onda 790 cm^{-1} relativo a enlaces C-H de la película [55].

La película PPy/CNT obtenida por ultrasonido presentó grupos funcionales provenientes del PPy, MWCNTs y dimetil sulfóxido; en la obtenida electroquímicamente no se detectaron grupos funcionales diferentes a las identificadas en la película PPy sin dopaje; por plasma se localizaron enlaces C=O formados por oxidación de la película por efecto de la descarga luminiscente. La comparación de los espectros IR de las películas PPy sin dopaje y PPy/CNT dopadas por ultrasonido, electroquímico y plasma mostraron la influencia del método de dopaje en la presencia de determinados grupos funcionales.

3.3.5 Absorción electromagnética por UV-Vis de nanotubos de carbono y películas de polipirrol dopadas con nanotubos

El espectro UV-Vis del polvo con MWCNTs después del tratamiento químico con HCl a 1 M (Figura 3.12) presentó una banda de absorción en la longitud de onda de 204 nm dentro del rango UV, que corresponde a la hibridación sp^2 del C. Esta hibridación se relaciona con las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ que son propias en nanotubos de carbono. En la longitud de onda de 256 nm, perteneciente al rango UV, se localizó otra banda de absorción significativa cercana a la longitud 250 nm reportada en literatura como absorción característica de MWCNTs [57,58]. Después de estas bandas de absorción, en el espectro del polvo con MWCNTs no se detectaron bandas significativas.

Por otra parte, en el rango visible no se localizaron bandas de absorción significativa en el polvo con CNTs, manteniéndose la respuesta prácticamente constante. De los análisis anteriores se determinó que el polvo con CNTs presentó absorción significativa en el rango UV, comportamiento reportado por literatura para este tipo de nanomateriales [57]. Con los puntos de absorción detectados se determina que el tipo de hibridación que presenta el carbono en los CNTs es sp^2 .

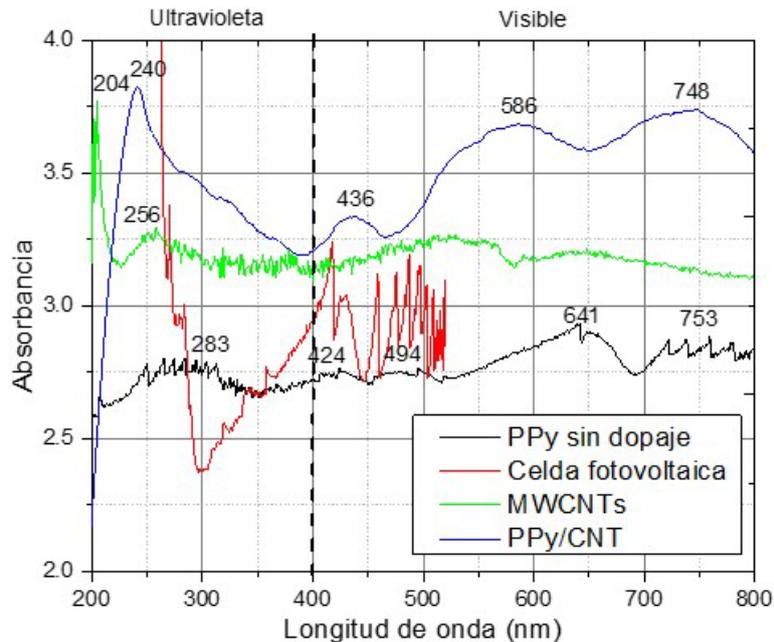


Figura 3.12 Absorbancia electromagnética de PPy sin dopaje [55], celda fotovoltaica comercial [55], MWCNTs, PPy/CNT.

El espectro UV-Vis de la película PPy/CNT (Figura 3.12) presentó una banda de absorción en la longitud de onda de 256 nm dentro del espectro UV, coincidiendo con la banda detectada en MWCNTs como es reportado por [57,58]. En el rango visible se localizaron puntos de absorción en las longitudes de onda de 436 nm, 586 nm y 748 nm, por efecto del PPy como es reportado por [55] que localizó bandas de absorbancia en 424, 494, 641 y 753 nm. La absorción electromagnética de la película PPy/CNT determinó que existe interacción entre los MWCNTs y el PPy al observar un aumento en la absorción UV-Vis con respecto a la película de PPy sin dopaje con absorbancia menor. Por otro lado, la película de PPy/CNT presentó un mayor rango absorción electromagnética que en el espectro UV-Vis de una celda fotovoltaica comercial.

CONCLUSIONES

Los MWCNTs fueron obtenidos por el método de descarga de arco suministrando un voltaje pico de 32.5 V, una corriente pico de 95 A, una demanda de energía de 2.25 kW/h, en presencia de Ni en proporción 5% en peso y una mezcla de Y-Ni en proporción 2%:4% en peso como catalizador. La morfología observada por la técnica SEM mostró MWCNTs rectos y alargados en presencia de Ni y MWCNTs cortos y curvados con la mezcla de Y-Ni; en ambos casos los MWCNTs estuvieron adheridos a nanopartículas amorfas de carbono. La eficiencia de los MWCNTs se incrementó significativamente empleando Ni o una mezcla de Y-Ni en comparación a la ausencia de catalizador, a una presión de 42 kPa bajo una atmósfera de Ar. La morfología determinada por la técnica TEM mostró MWCNTs con diámetros similares a los obtenidos por la técnica SEM, confirmando la síntesis de nanotubos. Los resultados del espectro EDS reveló que los MWCNTs sintetizados, después del tratamiento químico con HCl al 1 M, tuvieron bajo contenido de impurezas.

Los grupos funcionales detectados en el polvo de CNTs utilizando espectroscopia FT-IR mostró bandas características de los MWCNTs. Asimismo, el espectro IR mostró la funcionalización de los CNTs con diferentes grupos funcionales. La absorbancia electromagnética UV-Vis mostró que los MWCNTs sintetizados presentan hibridación sp^2 que se relaciona a las transiciones $\pi-\pi^*$ en los MWCNTs. Los resultados obtenidos de la morfología, detección de grupos funcionales y absorbancia electromagnética determinaron que los MWCNTs son factibles para formar un compósito con polímeros conductores como es el PPy, para posibles aplicaciones en dispositivos de almacenaje y conversión de energía.

La morfología por SEM de las películas de PPy/CNT obtenidas por el método de ultrasonido, electroquímico y plasma de descarga luminiscente mostraron diferentes comportamientos. El dopaje por ultrasonido formó un compósito, mientras que en el electroquímico y por plasma se formaron enlaces entre los CNTs y el PPy. Los espectros IR de las películas PPy/CNT mostraron que por ultrasonido se produjo mayor número de grupos funcionales adheridos a la película, mientras que



electroquímicamente se producen pocos grupos funcionales. El análisis de absorbancia electromagnética de UV-Vis mostró que la película PPy/CNT presenta mayor absorbancia electromagnética que la película de PPy sin dopaje, así como mayor rango de absorbancia que una celda fotovoltaica comercial. Con los resultados anteriores, se determinó que el dopaje de las películas de PPy con MWCNTs es factible para la elaboración de celdas fotovoltaicas orgánicas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Wen, B. Jong-Beom, D. Liming, “Preface”, en *Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems*, L. Wen, B. Jong-Beom, D. Liming, Eds., New Jersey, EU.: Wiley, 2015, xvii-xviii.
- [2] M. Villanueva Castañeda, “Síntesis y caracterización de la conductividad de una película de polipirrol dopada con yodo en solución acuosa mediante una descarga de plasma luminiscente”, tesis de maestría, Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, Edo. de México, México, 2016.
- [3] C. P. Bergmann, F. Machado Machado, É. C. Lima, “Introduction”, de *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, C. P. Bergmann, F. Machado Machado, É. C. Lima, Eds., Porto Alegre, Br.: Springer, 2015, 1-9.
- [4] M. Abdel Salam, R. Burk, “Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol”, *R. Arabian J. Chem.*, 10, 1, 921-927, 2017.
- [5] R. Sharma, A. K. Sharma y V. Sharma, “Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics”, *Materials Engineering*, 2, 1-10, 2015.
- [6] S. Toma, K. Asaka, M. Irita, Y. Saito, “Bulk synthesis of linear carbon chains confined inside single-wall carbon nanotubes by vacuum discharge”, *Surface and Interface Analysis*, 131-135, 2019.
- [7] R. Das, S. B. Abd Hamid y M. E. Ali, “Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future”, *Desalination*, 354, 160–179, 2014.
- [8] D. L. García-Ruiz y F. G. Granados-Martínez, “Carbon Nanostructures Synthesis from Isopropanol and Ethyl Acetate Applying Green Chemistry Principales”, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 659-671, 2019.
- [9] S. H. Lim, J. Lin, “Synthesis of Carbon Nanotubes”, de *Carbon Nanotubes and Their Applications*, Q. Zhang, Ed., Boca Raton, Fl.: Pan Stanford Publishing, 2012, 31-72.
- [10] S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia, “Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1-35, 2017.
- [11] M. S. Roslan, K. T. Chaudhary, N. Doylend, N. Doylend, “Growth of Wall-controlled MWCNTs by Magnetic Field Assisted Arc Discharge Plasma”, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23, 171–181, 2019.



- [12] G. Raniszewski, S Wiak y L. Pietrzak, “Influence of Plasma Jet Temperature Profiles in Arc Discharge Methods of Carbon Nanotubes Synthesis”, *Nanomaterials*, 7, 50, 1-12, 2017.
- [13] B. T. Yermagambet, M. K. Kazankapova y Z. M. Kassenova, “Synthesis of Carbon Nanotubes by the Electric Arc-Discharge Method”, *News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*, 5, 443, 126–133, 2020.
- [14] R. Chang, W. College, *Química General*, Cd de Mexico, Mx.: McGraw-Hill, 2002.
- [15] A. Eatemadi, H. Daraee y H. Karimkhanloo, “Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications”, *Nanoscale Research Letters*, 9, 393, 1-13, 2014.
- [16] V. Dmitriev, F. Gomes, C. Nascimento, “Nanoelectronic Devices Based on Carbon Nanotubes”, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 7, 1, 53-62, 2015.
- [17] I. Jeon, C. Delacou, A. Kaskela, “Metal-electrode-free Window-like Organic Solar Cells with p-Doped Organic Solar Cells with p-Doped Electrodes”, *Scientific Reports*, 6, 31348, 1-9, 2016.
- [18] S. Paul, B. Rajbongshi, B. Bora, “Organic photovoltaic cells using MWCNTs”, *New Carbon Materials*, 32, 1, 27-34, 2017.
- [19] C. Zhang, Y. Luo, X. Chen, “Effective Improvement of the Photovoltaic Performance of Carbon-Based Perovskite Solar Cells by Additional Solvents”, *Nano-Micro Lett.*, 8, 4, 347–357, 2016.
- [20] Z. Bo, Y. Yang, J. Chen, K. Y. Yu, “Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets”, *Nanoscale*, 5, 5180-5204, 2013.
- [21] H. Peng-Xiang, L. Chang, C. Hui-Ming, “Purification of carbon nanotubes”, *Carbon*, 46, 15, 2003–2025, 2008.
- [22] W. Lu, J.-B. Baek y L. Dai, “Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems: Advances in Materials Synthesis and Device Applications”, New Jersey, USA.: Wiley, 2015.
- [23] M. I. Mohammad, A. A. Moosa, J. H. Potgieter, “Carbon Nanotubes Synthesis via Arc Discharge with a Yttria Catalyst”, *ISRN Nanomaterials*, 2013, 1-7, 2013.
- [24] A. A. Mamun, Y. M. Ahmed y S. A. Muyibi, “Synthesis of carbon nanofibers on impregnated powdered activated carbon as cheap substrate”, *Arabian J. Chem.*, 9, 532–536., 2016.
- [25] I. Levchenko, M. Keidar, S. Xu, “Low-temperature plasmas in carbon nanostructure synthesis”, *Journal of Vacuum Science Technologie*, 31, 5, 1-16, 2013.

- [26] J. Reece Roth, *Industrial plasma engineering, volumen 1: principios*, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995.
- [27] A. G. Ostrogorsky y C. Marín, “Heat transfer during production of carbon nanotubes by the electric-arc process”, *Heat Mass Transfer*, 42, 470-477, 2006.
- [28] I. D. Kaganovich, A. Khrabry, B. Greenberg, “Root Growth of Carbon and Boron Nitride Nanotubes in Plasma of High Pressure Arc”, *ISPC24-24th International Symposium on Plasma Chemistry*, 1-4, 2019.
- [29] H. Tan, D. Wang y Y. Guo, “A Strategy to Synthesize Multilayer Graphene in Arc-Discharge Plasma in a Semi-Opened Environment”, *Materials*, 12, 2279, 1-11, 2019.
- [30] j. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, “Methods for carbon nanotubes synthesis-review”, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 15872–15884, 2011
- [31] D. Prakash, C. Amente y K. Dharamvir, “Synthesis, Purification and Microstructural Characterization of Nickel Doped Carbon Nanotubes for spintronic applications”, *Ceram. Int.*, 42, 5, 5600-5606, 2016.
- [32] J. Zhang, C. Wu y K. Hou, “Mass production of nickel@carbon nanoparticles attached on single-walled carbon nanotube networks as highly efficient water splitting electrocatalyst”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 5687- 5692, 2018.
- [33] V. Pifferi, G. Cappelletti y C. Di Bari, “Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified electrodes: Effect of purification and functionalization on the electroanalytical performances”, *Electrochim. Acta*, 146, 403–410, 2014.
- [34] P. P. D. K. Wulan, G. Permana y W. A. Putri, “The effect of optimization HCl addition to dispersibility in carbon nanotubes functionalization as drug delivery”, *AIP Conf. Proc.*, 2255, 0600141-0600146, 2020.
- [35] D. Zhang, K. Ye y Y. Yao, “Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber”, *Carbon*, 142, 278-284, 2019.
- [36] R. K. Sahu, V. Mukherjee y T. Dash, “Production of C/SiC Nanotubes by Arc Plasma Treatment”, *Materials Today: Proceedings*, 18, 575–581, 2019.
- [37] M. Sultangazina, S. Orazbayev y R. Zhumadilov, “Synthesis of nano- and microparticles using arc discharge in the liquid phase”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 31, p. 469–471, 2020.
- [38] G. Soni, K. Jain y P. Soni, “Synthesis of multiwall carbon nanotubes in presence of magnetic field using underwater arc discharge system”, *Materials Today: Proceedings*, 30, 225–228, 2020.
- [39] J. F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*, Madrid: Pearson Educación, 2010.

- [40] B. He, Q. Tang y J. Luo, “Rapid charge-transfer in polypyrrole/single wall carbon nanotube complex counter electrodes: Improved photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells”, *Journal of Power Sources*, 170-177, 2014.
- [41] T. Hosseini y N. Kouklin, “Carbon Nanotube–Polymer Composites: Device Properties and Photovoltaic Applications”, de *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*, Rijeka, Croacia, InTech, 2016, 95-123.
- [42] D. Patra, J. Lee y H. S. Bazzi, “Synthesis and Applications of Novel Ladder Polymers for Organic Solar Cells”, *Qatar Foundation Annual Research Conference Proceedings*, 2236, 1-2, 2016.
- [43] S. Chen, “Polypyrrole and a composite materials for electrochemical capacitors”, tesis doctoral, Hamilton, Ontario: McMaster University, 2015.
- [44] T. Hernández de la Cruz, C. Hernández Tenorio y M. Villanueva Castañeda, “Effects produced by sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant on polypyrrole film electrochemically synthesized and doped with glow discharge plasma”, *MRS Advances*, 2018.
- [45] J. N. Balderas Gutiérrez, “Estudio y Síntesis por Plasma-Polimerización de Películas Delgadas de Polipirrol Dopadas con Yodo”, tesis de maestría, Metepec, Edo. de México.: Instituto Tecnológico de Toluca, 2015.
- [46] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, “Principios de análisis instrumental”, Madrid: McGraw Hill, 2001.
- [47] A. Tepale Cortés, Construcción de una fuente de alto voltaje para generación de plasma para su aplicación en la interacción de especies activas con un gas y en la obtención de una nanoestructura de carbono, tesis de maestría, Metepec: Instituto Tecnológico de Toluca, 2017.
- [48] S. Xu, J. Liu y L. Q., “Mechanical properties and microstructures of multi-walled carbon-reinforced cement paste”, *Constr. Build. Mater.*, 76, 16–23, 2015.
- [49] L. Feng, K.-Z. Li y B. Xue, “Joining carbon/carbon composites with radially-aligned carbon nanotube reinforced”, *B. Mater. Lett.*, 187, 158–161, 2017.
- [50] U. Cotul, E. D. S. Parmak y C. Kaykilarli, “Development of High Purity, Few-Layer Graphene Synthesis by Electric Arc Discharge Technique”, *Acta Phys. Pol.*, 134, 1, 289-291, 2018.
- [51] T. Hernández de la Cruz, “Efecto de un surfactante en las películas de polipirrol dopadas con yodo para su posible aplicación a OLEDs”, tesis de maestría, Metepec: Instituto Tecnológico de Toluca, 2019.
- [52] E. Ghashghaei, S. Kheirjou y S. Asgari, “Nanostructured ternary composites of PPy/CNT/NiFe₂O₄ and PPy/CNT/CoFe₂O₄: Delineating and improving microwave absorption”, *Comptes Rendus Chimie*, 21, 862-871, 2018.



- [53] V. Țucureanu, A. Matei, A. M. Avram, “FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46, 6, 1547-6510, 2016.
- [54] G. M. Elkomy, S. M. Mousa y H. Abo Mostafa, “Structural and optical properties of pure PVA/PPy and cobalt chloride doped PVA/PPy films”, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1786–S1792, 2016.
- [55] M. Villanueva-Castañeda, C. Hernández-Tenorio y H. Moreno-Saavedra, “Liquid Plasma Iodine Doping of Electrochemically Synthesized Polypyrrole to Enhance the Electromagnetic Absorption”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27, 1, 1-7, 2019.
- [56] S. D. Joshi, U. A. More y K. Pansuriya, “Synthesis and molecular modeling studies of novel pyrrole analogs as antimycobacterial agents”, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 42–57, 2017.
- [57] J. Njuguna, O. A. Vanli, R. Liang, “A Review of Spectral Methods for Dispersion Characterization of Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions”, *Journal of Spectroscopy*, 2015, 1-11, 2015.
- [58] P. Alafogianni, K. Dassios, S. Farmaki, “On the efficiency of UV–vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 495, 2016, 118–124, 2016.