UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES

INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

TESIS

"SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR RUTA QUÍMICA PARA SU INFILTRACIÓN EN SILICIO POROSO"

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA

CRISTIAN MITCHEL PÉREZ LÓPEZ

DIRECTORES DE TESIS

DR. HÉBER VILCHIS BRAVO

DR. FRANCISCO SEBASTIAN RAMÍREZ GÓNZALEZ

TUXTLA GÚTIERREZ, CHIAPAS 15 OCTUBRE DE 2024

Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas
Dirección de Servicios Escolares
Departamento de Certificación Escolar
Autorización de impresión

SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD

Lugar: Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
Fecha: 10 de octubre de 2024

C. Cristian Mitchel Pérez López

Pasante del Programa Educativo de: Ingeniería en Energías Renovables

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:
"Síntesis de Óxido de Grafeno por ruta Química para su Infiltración en Silicio Poroso"

En la modalidad de: Tesis Profesional

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE

Revisores	**Firmas:**
Dr Jorge Evaristo Conde Díaz	
Dr César Augusto Camas Flores	
Dr Francisco Sebastian Ramírez González	
Dr Héber Vilchis Bravo	

Ccp. Expediente

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi mamá, quien con su esfuerzo incansable y los valores que me inculcó, ha sido mi motor para seguir adelante con mis estudios. Gracias por enseñarme la importancia de la perseverancia, el respeto y el amor, los cuales han sido pilares fundamentales en este camino.

A mi papá, a mis hermanos y a mi abuelito, les agradezco de todo corazón por su apoyo incondicional durante mi estancia universitaria. Su comprensión, aliento y confianza en mí me dieron la fuerza para superar los desafíos y seguir adelante.

Asimismo, extiendo mi agradecimiento al Dr. Francisco Sebastian Ramírez González, mi asesor de tesis, por compartir sus amplios conocimientos, por su dedicación y por la paciencia que siempre me brindó durante este proceso. Su guía ha sido invaluable para la culminación de este trabajo.

También quiero agradecer al Dr. Héber Vilchis Bravo por brindarme un espacio como investigador y permitirme ser parte de muchos proyectos que él lideraba. Gracias a su liderazgo, he podido obtener mayores conocimientos, habilidades y conexiones, que han sido cruciales para mi desarrollo profesional.

Finalmente, a mis compañeros estudiantes e investigadores, les agradezco por el apoyo, los consejos y la paciencia al compartir sus aprendizajes. Su colaboración y camaradería han sido fundamentales en mi crecimiento académico y personal.

Resumen

Este trabajo presenta la síntesis de óxido de grafeno (OG) mediante el método de Hummers modificado y su infiltración en silicio poroso (SP), con el fin de crear una heteroestructura OG/SP para aplicaciones en almacenamiento de energía. El OG, con sus propiedades de alta conductividad y resistencia, y el SP, con su porosidad controlable y alta superficie, se combinan para mejorar el rendimiento en dispositivos energéticos. El estudio establece las condiciones experimentales óptimas para la síntesis y caracterización de la heteroestructura, mostrando resultados prometedores en el campo de la energía.

Abstract

This work presents the synthesis of graphene oxide (GO) using the modified Hummers method and its infiltration into porous silicon (PS) to create a GO/PS heterostructure for energy storage applications. GO's high conductivity and strength, combined with PS's controllable porosity and large surface area, enhance device performance. The study establishes optimal experimental conditions for the synthesis and characterization of the heterostructure, showing promising results in the energy field.

Índice general

Agradecimientos I
Resumen II
Índice general III
Índice de figuras IV
Abreviaturas VI
Capítulo 1. Antecedentes 1
1.1. Introducción 2
1.2. Planteamiento del problema 3
1.3. Objetivo 4
1.3.1 Objetivos específicos 4
1.4. Hipótesis 5
1.5. Estado del Arte 5
1.5.1. Óxido de grafeno 5
1.5.2. Silicio poroso 6
1.5.3. Electrodepósito 8
Capítulo 2. Marco teórico 9
2.1. Alótropos de carbono 10
2.1.1. Grafito 10
2.1.2. Diamante 11
2.1.3. Fullerenos 11
2.1.4. Nanotubos de carbono 12
2.1.5. Grafeno 12
2.1.6. Carbono amorfo 13
2.1.7. Carbino 13
2.2. Óxido de grafeno 14
2.2.1. Propiedades del óxido de grafeno 15
2.2.2. Métodos de síntesis del OG 16
2.2.3. Aplicaciones 22

2.3. Silicio Poroso 23
2.3.1 Fabricación de silicio poroso 23
2.3.2 Porcentaje de porosidad y espesor de capa porosa 25
2.3.3 Morfología 27
2.3.4 Clasificación de la porosidad 27
2.3.5 Formación de los poros 28
2.3.6 Propiedades de silicio poroso 30
2.3.7 Aplicaciones 32
Capítulo 3. Desarrollo experimental 43
3.1 Metodología 44
3.2 Síntesis del óxido de grafeno 44
3.3 Fabricación de silicio poroso 46
3.3.1 Limpieza de Silicio cristalino (c-Si) 47
3.3.2 Ataque Electroquímico y Gravimetría 48
3.3.3 Fabricación de las muestras 50
Capítulo 4. Resultados y Discusión 52
4.1. Resultados de Gravimetría 53
4.2 Resultados de la síntesis de óxido de grafeno 54
4.3 Resultados de las muestras de SP infiltardas 57
Capítulo 5. Conclusiones 72
Conclusiones 73
Trabajo a Futuro 74
Bibliografía 75

Índice de figuras

Figura 2.1. Esquema de Grafito compuesto por capas de grafeno. Obtenido de (Karume, 2023) 10
Figura 2.2. Esquema de la estructura de diamante. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020) 11
Figura 2.3. Esquema de la estructura de fullereno. Obtenido de (Karume, 2023). 12
Figura 2.4. Esquema de la estructura de nanotubo de carbono. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020). 12

Figura 2.5. Esquema de la estructura del grafeno. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020).....12

Figura 2.6. Esquema de carbón amorfo. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020). 13

Figura 2.7. Alótropo de carbono sintético esquivo, sp-carbino unidimensional. 13

Figura 2.8. Diagrama general de método Hummers. 21

Figura 2.9. Esquema de una celda electroquímica. (Gózalez, 2011) 25

Figura 2.10. Ilustración esquemática de la típica morfología porosa del silicio. a) n+ orientación (100) oblea anodizada en la oscuridad, b) n- orientación (110), c) n+ orientación (100) con iluminación trasera, d) p+ oblea con HF diluido. e) n+ oblea con solución acuosa concentrada de HF. Obtenido de (Colin Becerril, 2022). 27

Figura 2.11. Representación esquemática de la formación del silicio poroso. Proceso de disolución química obtenido de la referencia 30

Figura 3.1. Fotografías del proceso de síntesis del óxido de grafeno. a) midiendo los reactivos b) colocando para centrifugar c) agregando reactivos d) mezclando reactivos e) detención de reacción del $KMnO_4$ f) reposo de un día. 46

Figura 3.2. Fotografías de a) la celda electrolítica y b) las conexiones. Esto hace alusión a la conexión a la celda electrolítica de tal manera que la terminal positiva de la fuente se conecte a la lámina de debajo de la celda y la terminal negativa a un filamento de tungsteno. 47

Figura 3.4. limpieza del c-Si en baño ultrasónico. 48

Figura 3.5. imágenes del ataque electroquímico. 48

Figura 4.1. Resultados de la gravimetría a) porcentaje de porosidad y b) espesor de capa porosa, ambas en función de la densidad de corriente aplicada.....53

Figura 4.2. Tamaño promedio de partícula de OG porcentaje del volumen o volumen acumulativo. 54

Figura 4.3. Patrones DRX de a) grafito y b) OG. 56

Figura 4.4. Topografía de la superficie de a) la muestra de referencia rSP y b) de la muestra OGSP2. 57

Figura 4.5. Patrones DRX a) muestra de referencia rSP, b) muestra OGSP1, c) muestra OGSP2, d) muestra OGSP3 y e) muestra GFSP. Las flechas indican picos de difracción del silicio y el ensanchamiento so debido a la presencia del composito. 60

Figura 4.6. Patrones DRX a) muestra de referencia rSP, b) muestra OGSP1, c) muestra OGSP2, d) muestra OGSP3 y e) muestra GFSP. 62

Figura 4.7. Mapas EDS tomados transversalmente, los átomos de Si, C, y O están mapeados de izquierda a derecha. a) rSP, b) OGSP1, c) OGSP2, d) OGSP3, y e) GFSP. 65

Figura 4.8. Espectros Raman tomados perpendicularmente a la superficie de las muestras. a) Espectros Raman de 200-2400 cm^{-1}, la banda a ~ 303 cm^{-1} corresponde al modo 2TA del Si. b

Raman espectros de 200 700 cm^{-1}, la etiqueta rSP corresponde a la muestra de referencia de silicio poroso, donde la banda a 520 cm^{-1} es relacionado con el modo TO de Si 68

Figura 4.9. Mapa EDS de la superficie de la muestra OGSP2. Se observa que átomos de C y O rodean aglomerados de Si.....70

Figura 4.10. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras. Las líneas discontinuas se utilizan como referencia para marcar el desplazamiento de los picos de emisión con respecto a la muestra rSP.....71

Índice de tablas

Tabla 2.1. Clasificación de porosidades con aplicaciones. (Domingo, 2019). 28

Tabla 2.2. Aplicaciones del silicio poroso por área. (Lauerhaas & Sailor, 1993). 32

Tabla 3.1. Muestras de silicio poroso fabricadas.....51

Tabla 4.1. muestras mapeadas por EDS con porcentaje de porosidad. 66

Abreviaturas

- OG - Óxido de Grafeno
- SP - Silicio Poroso
- GO - Graphene Oxide (Óxido de Grafeno en inglés)
- c-Si - Silicio Cristalino
- HF - Ácido Fluorhídrico
- EtOH - Etanol
- KOH - Hidróxido de Potasio
- H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico
- H_3PO_4 - Ácido Fosfórico
- $KMnO_4$ - Permanganato de Potasio
- H_2O_2 - Peróxido de Hidrógeno
- DRX - Difracción de Rayos X
- EDS - Espectroscopía de Dispersión de Energía
- Raman - Espectroscopía Raman
- LEDs - Diodos Emisores de Luz (Light Emitting Diodes)
- UV - Ultravioleta
- PCS - Espectroscopía de Correlación de Fotones

- J - Densidad de Corriente
- rSP - Silicio Poroso de Referencia
- OGSP - Óxido de Grafeno Infiltrado en Silicio Poroso
- GFSP - Grafito Infiltrado en Silicio Poroso
- TO - Modo Transversal Óptico (en espectroscopía)
- 2TA - Modo Bimagnónico (Two Acoustic Mode)
- CVD - Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition)

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Introducción

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar óxido de grafeno (OG) mediante una ruta química y establecer los parámetros experimentales necesarios para su infiltración en silicio poroso (SP). En los últimos años, ha habido un creciente interés en el estudio del OG debido a sus propiedades excepcionales, como su alta conductividad eléctrica, resistencia mecánica y flexibilidad. Estas características hacen del OG un material prometedor para una amplia gama de aplicaciones tecnológicas avanzadas, incluidas la electrónica, sensores, baterías de ion litio, supercapacitores, celdas solares y dispositivos termoeléctricos. Sin embargo, la producción y el manejo del OG presentan desafíos significativos, como la optimización de sus métodos de síntesis y su integración eficiente en dispositivos funcionales. Esto subraya la necesidad de investigaciones más profundas que permitan superar estos retos y explotar completamente el potencial de este material.

Por otra parte, el silicio poroso (SP) también ha demostrado ser un material clave para el desarrollo de tecnologías innovadoras, gracias a su alta área superficial, porosidad controlable y propiedades ajustables tanto en términos de conductividad eléctrica como óptica. Estas cualidades hacen del SP un candidato idóneo para aplicaciones en dispositivos electrónicos y sistemas de energía. No obstante, para que el SP pueda integrarse con otros materiales avanzados y maximizar su eficiencia en aplicaciones emergentes, es crucial explorar nuevas combinaciones que aprovechen sus propiedades al máximo.

La necesidad de combinar materiales como el OG y el SP surge de la búsqueda de soluciones que ofrezcan no solo mejoras en el rendimiento de dispositivos existentes, sino también el desarrollo de nuevas aplicaciones que impulsen el avance hacia tecnologías más sostenibles y eficientes. La creación de una heteroestructura OG/SP

representa una estrategia innovadora para integrar las propiedades únicas de ambos materiales, abriendo nuevas oportunidades en campos como el almacenamiento de energía y la optoelectrónica. En este sentido, este estudio no solo se enfoca en entender las propiedades de estos materiales por separado, sino también en explorar las sinergias que pueden surgir al combinarlos, con el fin de contribuir al progreso científico y tecnológico en el diseño de materiales híbridos avanzados.

1.2. Planteamiento del problema

La creciente demanda de materiales avanzados con propiedades únicas ha impulsado la investigación y el desarrollo de nuevos compuestos y técnicas de síntesis. En este contexto, el óxido de grafeno (OG) ha emergido como un material de gran interés debido a sus propiedades excepcionales, como su alta conductividad eléctrica, gran superficie específica y notable resistencia mecánica. Sin embargo, la integración eficiente del OG en estructuras de silicio poroso (SP) sigue siendo un desafío, pese a los beneficios potenciales que esta combinación podría ofrecer en diversas aplicaciones, incluyendo sensores, dispositivos electrónicos y sistemas de almacenamiento de energía.

El silicio poroso es conocido por su estructura altamente porosa y su capacidad de modulación de propiedades electrónicas y ópticas. La infiltración de OG en SP podría mejorar significativamente las propiedades del material compuesto resultante, creando sinergias que potencien su desempeño en aplicaciones tecnológicas avanzadas. No obstante, la síntesis controlada y reproducible de OG y su posterior infiltración en SP mediante métodos químicos efectivos presenta diversos retos. Entre ellos, se encuentran la uniformidad en la distribución del OG, la preservación de las propiedades intrínsecas del material y la compatibilidad química entre el OG y el SP. Ya que usualmente la infiltración de OG se realiza en un segundo proceso por alguna técnica de depósito como spray pirolisis, spin coating o técnicas CVD

A pesar de los avances en la síntesis del OG y en la fabricación de SP, las técnicas de infiltración de materiales en el SP siguen bajo estudio, existe una necesidad crítica de optimizar estos procesos para obtener materiales compuestos de alta calidad. La falta de un método estandarizado y eficiente para la infiltración de OG en SP limita el desarrollo y la aplicación de estos materiales en el ámbito tecnológico.

En vista de lo anterior, el problema central que aborda esta investigación es el desarrollo de un método químico, optimizado para la síntesis de óxido de grafeno y su efectiva infiltración en silicio poroso, con el objetivo de mejorar las propiedades del material compuesto resultante. Esta tesis se propone explorar y perfeccionar las condiciones de síntesis y las técnicas de infiltración para superar los desafíos actuales y abrir nuevas posibilidades en la aplicación de estos materiales en tecnologías avanzadas. De manera puntal, la intención es determinar las condiciones experimentales para infiltrar el óxido semiconductor durante el proceso ataque electroquímico, para hacer la infiltración al tiempo que se realiza la fabricación del SP.

1.3. Objetivo

Estudiar la posible infiltración de silicio poroso (SP) con óxido de grafeno (OG) para la obtención de heteroestructuras OG/SP, por lo que se plantean los objetivos específicos.

1.3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno empleando el método de Hummers.
- Verificar las propiedades estructurales del óxido de grafeno sintetizado mediante difracción de rayos x.

- Fabricar silicio poroso con un porcentaje de porosidad y espesor de capa porosa controlados.
- Determinar las condiciones de densidad de corriente y tiempo de ataque para fabricar silicio poroso con un porcentaje de porosidad de ~75% y espesor de capa porosa de ~20 *μm*.
- Determinar las condiciones experimentales que permitan la infiltración de óxido de grafeno en silicio poroso, que produzcan la heteroestructura OG/SP.
- Verificar las propiedades estructurales, composicionales y morfológicas de las heteroestructuras OG/SP.
- Analizar las propiedades estructurales, morfológicas y composicionales del sistema OG/SP.

1.4. Hipótesis

La combinación del óxido de grafeno (OG) y el silicio poroso (SP) en una heteroestructura permitirá integrar las propiedades complementarias de ambos materiales, mejorando su rendimiento y eficiencia en aplicaciones de almacenamiento de energía, lo que podría significar dispositivos de alta capacidad y bajo peso.

1.5. Estado del Arte

1.5.1. Óxido de grafeno

El método de reducción química involucra la oxidación del grafito, el óxido de grafeno puede ser reducido químicamente para obtener grafeno reducido. Esto se puede lograr utilizando agentes reductores como hidracina, ácido ascórbico o borohidruro de

sodio. Este método permite la reducción de los grupos funcionales oxigenados y la restauración parcial de la estructura del grafeno (Zhu, 2020).

El método de exfoliación química implica la dispersión del grafito en un solvente adecuado y la posterior oxidación utilizando agentes químicos como ácido perclórico ($HClO_4$) o ácido clorosulfónico (HSO_3Cl). Este método puede producir láminas de óxido de grafeno con tamaños controlados (Li Z. Y., 2021).

La síntesis de óxido de grafeno ha sido objeto de investigación durante varios años y ha dado lugar a diversas técnicas y métodos. El método de Hummers, desarrollado por Hummers y Offeman en 1958, es uno de los más comunes para la síntesis de óxido de grafeno a partir de grafito. Implica la oxidación del grafito utilizando una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y permanganato de potasio ($KMnO_4$). Este método produce óxido de grafeno funcionalizado con grupos oxigenados en la superficie del material (Wang Y. Z., 2019).

Estos son solo algunos ejemplos de métodos comunes utilizados para la síntesis de óxido de grafeno. La investigación en este campo continúa desarrollando nuevas técnicas y mejorando los métodos existentes para obtener óxido de grafeno con propiedades específicas para diversas aplicaciones.

1.5.2. Silicio poroso

Arthur Uhlir es el primero en reportar la fabricación del silicio poroso (SP) en la década de los 50, mientras laboraba para Bell Labs (Kumar, 2020). En el reporte se menciona que sobre la superficie del silicio se observa la formación de una mancha marrón-negra, después de someter a la muestra a métodos electroquímicos; la coloración se atribuyó a la precipitación en la disolución electroquímica sobre el silicio. El trabajo de Uhlir trascendió hasta en la década de los 90, cuando Leigh Canham reportó que el silicio poroso (SP) podía emitir luz (fotoluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente. El descubrimiento despertó el interés científico y tecnológico de los

investigadores, pues el estudio del SP podría aportar en el desarrollo de dispositivos semiconductores capaces de combinar la tecnología del silicio con dispositivos ópticos (Wang Y. &., 2021).

El silicio poroso (SP) se caracteriza por su estructura porosa, que tiene un impacto significativo en sus propiedades físicas y químicas. La profundidad y el área superficial de los poros son dos parámetros clave que determinan el comportamiento del material en diversas aplicaciones. lo que abre diversas posibilidades en campos como la medicina, la óptica y la electrónica (Xu, 2022). Al incorporar compuestos o elementos en su matriz porosa, se pueden desarrollar aplicaciones innovadoras que van desde sistemas de liberación controlada de fármacos hasta sensores avanzados y dispositivos de almacenamiento de energía.

De modo que, Los poros actúan como reservorios que pueden encapsular fármacos, facilitando su administración de manera sostenida y localizada. En el caso de los sensores la superficie del SP con elementos específicos puede permitir la detección de biomarcadores, gases o contaminantes, ampliando su uso en diagnósticos médicos y monitorización ambiental. Los dispositivos de almacenamiento de energía se logran usando el área superficial del SP para la adsorción de electrolitos, sino que también permite una rápida difusión de iones, lo que resulta en un rendimiento mejorado (Li W. e., 2021).

Uno de los retos a vencer, para implementar al SP en dispositivos ópticos, es controlar el corrimiento de las longitudes de onda debido al cambio de la superficie en el SP. La respuesta óptica de los dispositivos basados en SP sufre variaciones, debido a que la superficie es susceptible a formar enlaces con oxígeno e hidrógeno, lo que modifica la respuesta óptica del material (Khan, 2020).

1.5.3. Electrodepósito

La deposición electroquímica de materiales semiconductores ha sido objeto de investigación desde la década de 1970, con un enfoque inicial en materiales como el óxido de estaño y el seleniuro de cadmio (Zhang Q. &., 2022). A lo largo del tiempo, esta técnica ha evolucionado, permitiendo la deposición controlada de una mayor variedad de semiconductores, incluidos silicio, silicio nanocristalino, selenio, selenio de plomo, entre otros, lo que ha abierto nuevas oportunidades para aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos avanzados (Li J. &., 2021).

En los últimos años, se ha propuesto el electrodepositado como un método rentable y eficiente para la fabricación de nanomateriales y películas delgadas con propiedades eléctricas y ópticas ajustables, ideales para tecnologías como celdas solares, sensores y dispositivos de almacenamiento de energía. Por ejemplo, se ha investigado el uso de esta técnica para la fabricación de perovskitas y dispositivos fotovoltaicos de película delgada, mejorando su eficiencia y estabilidad (García, 2023).

Además, el electrodepositado se ha explorado para la creación de nanoestructuras de alta precisión, como nanotubos y nanohilos, que son clave para aplicaciones en transistores de alta velocidad y dispositivos flexibles. Esta versatilidad ha posicionado al método electroquímico como una herramienta fundamental en la investigación y desarrollo de nuevos semiconductores avanzados, con un enfoque en mejorar el rendimiento, la eficiencia energética y la sostenibilidad de los dispositivos electrónicos.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Alótropos de carbono

Los alótropos de carbono son formas diferentes en las que el carbono puede existir, debido a su capacidad para formar estructuras con diferentes configuraciones de enlace. Los principales alótropos del carbono se presentan en las subsecciones siguientes.

2.1.1. Grafito

El grafito es una forma de carbono en la que los átomos están dispuestos en capas planas de estructuras hexagonales. Cada átomo de carbono está unido a tres otros átomos de carbono en el mismo plano, formando hojas de grafeno apiladas una sobre la otra. Estas capas están débilmente unidas por fuerzas de Van der Waals, lo que permite que se deslicen fácilmente unas sobre otras (Karume, 2023)

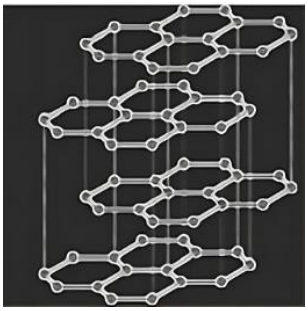


Figura 2.1. *Esquema de Grafito compuesto por capas de grafeno. Obtenido de (Karume, 2023)*

2.1.2. Diamante

En el diamante, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos de carbono en una estructura tetraédrica, formando una red tridimensional muy rígida y fuerte. Esta estructura le confiere al diamante su extrema dureza. (Frías, 2015).

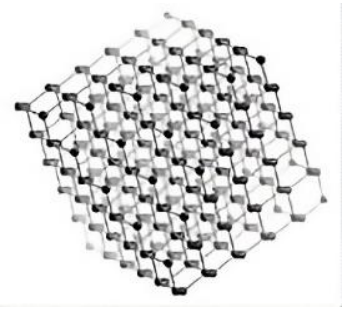


Figura 2.2. *Esquema de la estructura de diamante. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020) .*

2.1.3. Fullerenos

Los fullerenos son estructuras moleculares de carbono en forma de esferas, elipsoides o tubos. La más conocida es el buckminsterfullereno o 'buckyball' (C_{60}), que tiene la forma de un icosaedro truncado, similar a un balón de fútbol. Estas moléculas destacan por su alta estabilidad, capacidad para encapsular otras moléculas y sus propiedades semiconductoras, lo que ha permitido su aplicación en diversos campos como la medicina y la electrónica. Investigaciones recientes continúan explorando su potencial en nanotecnología y materiales avanzados (Karume, 2023).

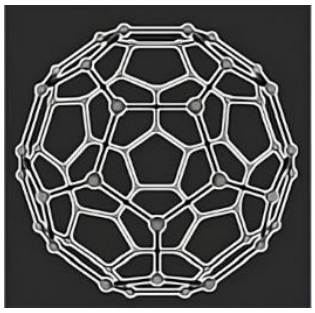


Figura 2.3. *Esquema de la estructura de fullereno. Obtenido de (Karume, 2023).*

2.1.4. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas de átomos de carbono. Se pueden considerar como hojas de grafeno enrolladas en un cilindro. Los nanotubos pueden ser de pared simple o de múltiples paredes. Tiene altas propiedades resistencia mecánica, eléctricas y térmicas (Cruz-Navarro, 2020).

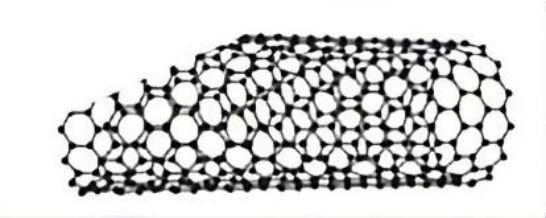


Figura 2.4. *Esquema de la estructura de nanotubo de carbono. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020).*

2.1.5. Grafeno

El grafeno es una única capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal. Es el componente fundamental del grafito, pero en el grafeno, cada capa actúa de forma independiente. Tiene propiedades de conductividad eléctrica y térmica excepcional, alta transparencia, flexibilidad y resistencia mecánica. (Cruz-Navarro, 2020).

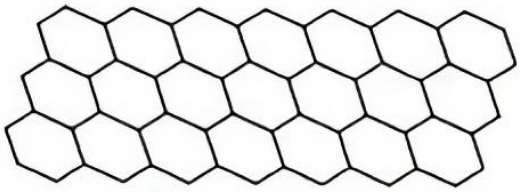


Figura 2.5. *Esquema de la estructura del grafeno. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020).*

2.1.6. Carbono amorfo

El carbono amorfo no tiene una estructura cristalina regular. Se encuentra en diversas formas como el negro de humo, el carbón vegetal y el carbón activado. Varían según el tipo de carbono amorfo, pero en general tienen baja conductividad eléctrica y son porosos. Se usa como filtros de agua y aire, pigmentos, aplicaciones en la industria de los plásticos. (Cruz-Navarro, 2020).

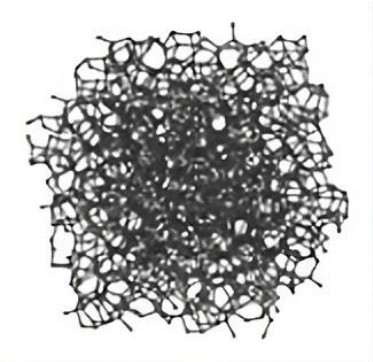


Figura 2.6. *Esquema de carbón amorfo. Obtenido de (Cruz-Navarro, 2020).*

2.1.7. Carbino

El carbino es una cadena lineal de átomos de carbono con enlaces alternantes simples y triples. Esta forma es extremadamente inestable y rara de encontrar en condiciones normales. (Hirsch, 2010).

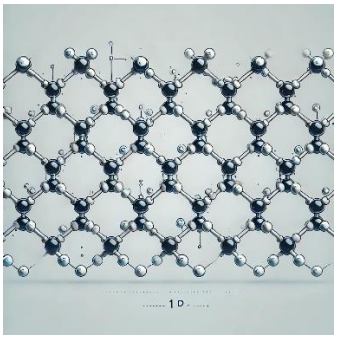


Figura 2.7. *Alótropo de carbono sintético esquivo, sp-carbino unidimensional.*

2.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (OG) es un alótropo de carbono que tiene grupos funcionales oxigenados, como epóxidos, hidroxilos y carboxilos. Las propiedades del OG están fuertemente influenciadas por la presencia de estos grupos funcionales, que cambian sus características electrónicas y físicas Este material es un derivado del grafeno, que es una capa de carbono de un solo átomo de grosor con estructura hexagonal (Ali Ammar, 2016).

El grafeno fue descubierto en 2004 por los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov en la Universidad de Manchester. Utilizaron un método conocido como "método de la cinta adhesiva" o "método de la exfoliación mecánica" para aislar capas individuales de grafito (Manchester, s.f.). En este proceso, usaron cinta adhesiva para separar una capa de un solo átomo de carbono del grafito, obteniendo así el grafeno. Este descubrimiento revolucionó el campo de la ciencia de los materiales debido a las propiedades excepcionales del grafeno, como su alta conductividad eléctrica y térmica, su gran resistencia mecánica, su flexibilidad y su transparencia. Por este trabajo, Geim y Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física en 2010 (The Nobel Prize in Physics 2010, 2024).

El óxido de grafeno (OG) tiene una historia de investigación que se remonta mucho antes que el grafeno. En 1859, Benjamin Brodie fue el primero en reportar la oxidación del grafito para producir una forma de óxido de grafito, que es el precursor del OG. A lo largo del siglo XX, el óxido de grafeno se estudió principalmente en el contexto de la química del grafito. Sin embargo, con el descubrimiento del grafeno y el renovado interés en los materiales bidimensionales, el OG comenzó a recibir mucha atención. (Gupta, 2018)

El OG se obtiene por diferentes medios, físicos y químicos, uno de los más usados es el llamado método de Tour o método de Hummers modificado. El método implica la oxidación grafito usando ácidos fuertes y agentes oxidantes como el permanganato de potasio ($KMnO_4$). Este proceso produce láminas de grafeno con grupos oxígeno (hidroxilos, epóxidos, carbonilos y carboxilos), que le dan propiedades únicas como la hidrofilia y la facilidad para dispersarse en agua.

El óxido de grafeno se considera una forma derivada del grafeno debido a su método de obtención. A partir del grafito, primero se oxida para producir el OG, y luego, mediante procesos de reducción química o térmica, es posible convertir el OG en óxido de grafeno reducido (rOG), que presenta algunas de las propiedades conductivas del grafeno. Esta capacidad de transformar el OG lo hace un material versátil para diversas aplicaciones tecnológicas y científicas (Manchester, s.f.).

2.2.1. Propiedades del óxido de grafeno

El óxido de grafeno presenta características electrónicas y ópticas únicas debido a la presencia de grupos funcionales de oxígeno que alteran la estructura del grafeno. El OG es inherentemente un aislante debido a la interrupción de la red de átomos de carbono sp^2 por los grupos oxigenados (Wang Y. L., 2020). Sin embargo, mediante la reducción química o térmica, se pueden restaurar parcialmente las propiedades electrónicas del grafeno, transformándolo en un material conductor. La reducción del OG resulta en la disminución de su band gap (banda prohibida), que es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. Este ajuste en el band gap permite la sintonización de las propiedades electrónicas para aplicaciones específicas. El OG muestra una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro, que disminuye en la región visible. También exhibe una fluorescencia que varía con el grado de oxidación, lo que lo hace útil para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y sensores. Aunque no tan fuerte como el grafeno puro, el OG tiene una alta resistencia mecánica y rigidez. Por otro lado, la presencia de oxígeno mejora la interacción entre láminas, aumentando su cohesión y estabilidad. Los grupos funcionales oxigenados y la dispersión homogénea del OG contribuyen a su flexibilidad, lo que lo hace ideal para aplicaciones en materiales compuestos y revestimientos flexibles (Liu X. W., 2020).

El OG tiene una conductividad térmica significativamente menor que el grafeno debido a la dispersión de fonones causada por los grupos oxigenados. Esta propiedad puede ser ajustada mediante procesos de reducción. El OG se descompone térmicamente en un

rango de temperatura más bajo en comparación con el grafeno. Esta descomposición es crucial para su uso en aplicaciones que requieren estabilidad térmica (Farivar, 2021).

Los grupos carboxílicos, hidroxilos y epóxidos en el OG lo hacen altamente reactivo, permitiendo la funcionalización con una variedad de moléculas. Esta capacidad de funcionalización es esencial para su uso en la modificación de superficies y la integración en sistemas biológicos. El OG puede exhibir tanto propiedades hidrofílicas como hidrofóbicas dependiendo de su grado de oxidación. Esta dualidad permite su dispersión en agua y su uso en aplicaciones de separación de agua y aceite.

El OG ha mostrado un gran potencial en aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad y capacidad para interactuar con sistemas biológicos. De modo tal que el OG puede interactuar con diferentes tipos de células, promoviendo la proliferación celular o, en algunos casos, la inhibición del crecimiento celular. Estas propiedades son explotadas en aplicaciones como la administración de medicamentos y la ingeniería de tejidos. El OG posee propiedades antibacterianas que pueden ser mejoradas mediante su modificación química. Estas características son útiles en aplicaciones en la industria médica y de embalaje (Salavati Hamedani, 2022) .

2.2.2. Métodos de síntesis del OG

Existen diferentes métodos de obtención o síntesis de óxido de grafeno, en esta sección se abordan algunos aspectos generales relacionados con algunos de los métodos de síntesis más reportados. Cabe aclarar que en este trabajo nos centramos en la obtención de OG por una ruta química, llamada método de Tour o método de Hummers modificado.

2.2.2.1. Métodos Electroquímicos

De acuerdo con Toh et al., 2014, en la oxidación electroquímica utiliza una celda electroquímica para inducir la oxidación del grafeno o del grafito en presencia de un medio

electrolítico adecuado, generalmente ácido. Este método permite la introducción de grupos oxigenados en la estructura del grafeno mediante la aplicación de un potencial eléctrico. Algunos beneficios de este método son que nos permite un control preciso sobre el grado de oxidación y la estructura final del OG, no requiere el uso de reactivos químicos agresivos, reduciendo la generación de subproductos tóxicos y puede ser más eficiente y menos costoso en comparación con los métodos químicos tradicionales (Toh, Loh, Kamarudin, & Daud, 2014).

Una celda electroquímica se configura con dos electrodos, generalmente de platino o grafito, y una solución electrolítica que contiene el material de carbono a oxidar. Se aplica un potencial eléctrico entre los electrodos, lo que provoca la oxidación del grafeno o grafito en el electrodo anódico. La corriente eléctrica induce la formación de oxígeno activo en la superficie del material de carbono, resultando en la incorporación de grupos funcionales oxigenados.

2.2.2.2. Métodos Microbianos

En el trabajo reportado por Liao., 2021, se indica que los métodos microbianos implican el uso de microorganismos, como bacterias y hongos, que pueden interactuar con el grafeno o grafito para inducir su oxidación de forma natural. En este método se cultivan microorganismos en un medio adecuado que contenga grafito o grafeno. Los microorganismos se encargan de secretar enzimas y otros compuestos que reaccionan con el grafito o grafeno, oxidándolo y produciendo OG. Después del período de incubación, el OG formado se separa y se purifica del medio de cultivo. Las ventajas es que este método es ecológico y sostenible, ya que utiliza procesos biológicos naturales sin necesidad de reactivos químicos tóxicos. La oxidación ocurre bajo condiciones suaves de temperatura y presión, preservando la estructura del OG. Puede ser más económico debido a la reducción de la necesidad de reactivos caros y el manejo de residuos (Liao, 2021).

2.2.2.3. Métodos Químicos Oxidativos de Materiales Carbonáceos

Estas técnicas buscan modificar químicamente las superficies de las estructuras tridimensionales de carbono para aumentar su funcionalidad y reactividad. Para usar este método las estructuras de carbono tridimensionales se sumergen en soluciones oxidantes fuertes, como ácido nítrico, ácido sulfúrico, o permanganato de potasio. Esta reacción se lleva a cabo bajo condiciones controladas de temperatura y tiempo para asegurar una oxidación uniforme. Después de la oxidación, las estructuras se lavan repetidamente para eliminar los agentes oxidantes y los subproductos. Una ventaja es que permite la introducción de grupos funcionales oxigenados en la superficie, mejorando la dispersión y la capacidad de adsorción de las estructuras (Liu Y. e., 2023).

2.2.2.4. Métodos Oxidativos de Grafeno

Estas técnicas se centran en oxidar el grafeno para producir óxido de grafeno, manteniendo el control sobre el grado y la distribución de los grupos oxigenados. En este método el grafeno se dispersa en una solución líquida y se trata con agentes oxidantes como el permanganato de potasio o el ácido nítrico. Posteriormente se somete a una oxidación controlada mediante la aplicación de un potencial eléctrico en una solución electrolítica. Por último, se expone a gases reactivos como el ozono o el dióxido de cloro en una cámara controlada. Una gran ventaja de este método es que permite un ajuste preciso del grado de oxidación, lo que es crucial para aplicaciones que requieren propiedades específicas del OG (Liu Y. e., 2023).

2.2.2.5. Métodos CVD para Hidrocarburos

Esta técnica se utiliza para depositar capas de grafeno sobre sustratos mediante la descomposición térmica de hidrocarburos en presencia de un gas portador. Para este método se hace uso de un sustrato, como cobre o níquel, se coloca en una cámara de

reacción de CVD. En el cual se introduce un gas precursor, como el metano (CH_4) o el etileno (C_2H_4), junto con un gas portador, como el hidrógeno. De modo que, a temperaturas elevadas, los hidrocarburos se descomponen y el carbono resultante se deposita sobre el sustrato, formando capas de grafeno. Después de la deposición, el sustrato se enfría y el grafeno se transfiere a otro sustrato si es necesario. En este método se produce grafeno de alta calidad con un control preciso sobre el número de capas. Es escalable para la producción industrial de grandes áreas de grafeno (Liu Y. e., 2023).

2.2.2.6. Métodos Hidrotermales para Carbohidratos

El método implica la conversión de carbohidratos, como la glucosa o la sacarosa, en óxido de grafeno utilizando un tratamiento hidrotermal en presencia de agua. En primer lugar, se prepara una solución de carbohidratos en agua. La solución se coloca en un reactor cerrado y se somete a altas temperaturas y presiones durante un período prolongado. Durante el tratamiento, los carbohidratos se descomponen y reorganizan, formando estructuras de óxido de grafeno (Liu Y. e., 2023).

2.2.2.7. Método de Brodie

El método de Brodie es uno de los procedimientos clásicos para la síntesis de óxido de grafeno. Fue desarrollado por Benjamin C. Brodie en 1859 y, aunque ha sido superado por otros métodos en términos de eficiencia y seguridad, sigue siendo una referencia importante en la historia de la química del grafito.

Según lo reportado por Brodie (Brodie, 1859), el método de obtención inicia con un vaso de precipitado, en el que se mezclan cuidadosamente 25 *gr* de grafito en polvo con 500 *ml* de ácido nítrico concentrado. Es importante realizar esta operación en una campana de extracción debido a la generación de gases tóxicos y corrosivos durante la reacción. Se añadió lentamente 25 *gr* de clorato de potasio ($KClO_3$) a la mezcla anterior. La adición debe hacerse con precaución para evitar un aumento brusco de la temperatura y la

formación violenta de gases. Es recomendable realizar esta adición en pequeñas porciones, permitiendo que la mezcla se enfríe entre adiciones. Se calienta la mezcla a 70-80 °C y se mantiene a esta temperatura durante 8-10 horas. Durante esta etapa, la mezcla cambia de color, pasando de gris a amarillo pálido o marrón. Después del periodo de reacción, se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Posteriormente, se verte lentamente en una gran cantidad de agua destilada fría (aproximadamente 2-3 litros) para diluir el ácido y precipitar el óxido de grafeno. Esta etapa debe realizarse bajo agitación constante para evitar la formación de aglomerados. Se filtra el precipitado de óxido de grafeno utilizando un filtro de vidrio o papel de filtro. Se lava el precipitado con agua destilada varias veces para eliminar el ácido y los subproductos de la reacción. Se continua el lavado hasta que el pH del filtrado sea cercano a 7. Se seca el óxido de grafeno filtrado en un horno a baja temperatura (aproximadamente 60 °C) durante 24-48 horas o hasta obtener un polvo seco.

2.2.2.8. Método de Hummers

Era uno de los métodos más usados para obtener OG. Según lo reportado por Hummers en 1958 (Hummers & Offeman, 1958), se utilizaron 100 *gr* de grafito en polvo (Dixon's F635, malla 325) y 50 *gr* de nitrato sódico. Estos se mezclaron en un recipiente de 16 litros con 2.3 litros de ácido sulfúrico, previamente enfriado a 0 °C en un baño de hielo. Se añadieron 300 *gr* de permanganato de potasio ($KMnO_4$) a la suspensión bajo agitación vigorosa, controlando la velocidad de adición para que la temperatura no superase los 20 °C. Después de completar la adición, se retiró del baño de hielo y se calentó la mezcla a 35 °C, manteniéndola durante 30 minutos. La mezcla se volvió pastosa y de color gris parduzco. Se añadieron 4.6 litros de agua a la pasta, provocando una efervescencia violenta y aumentando la temperatura a 98 °C. La mezcla diluida adquirió un color marrón. Se mantuvo la suspensión a 98 °C durante 15 minutos. La suspensión se diluyó a 14 litros con agua caliente y se trató con peróxido de hidrógeno al 3%, lo que convirtió el permanganato residual y el dióxido de manganeso en sulfato de manganeso soluble. La mezcla se tornó amarillo brillante. Se filtró la suspensión caliente,

obteniendo n lodo para filtración de color amarillo-marrón. El lodo se lavó tres veces con un total de 14 litros de agua caliente para remover impurezas salinas. El residuo de óxido de grafito se dispersó en 32 litros de agua, alcanzando aproximadamente un 0.5% de sólidos. Se eliminaron las impurezas salinas restantes mediante tratamiento con intercambiadores de resinas aniónicas y catiónicas. El óxido de grafito se obtuvo por centrifugación y luego se deshidrató a 40 °C sobre pentóxido de fósforo en vacío, obteniendo la forma seca del óxido de grafito.

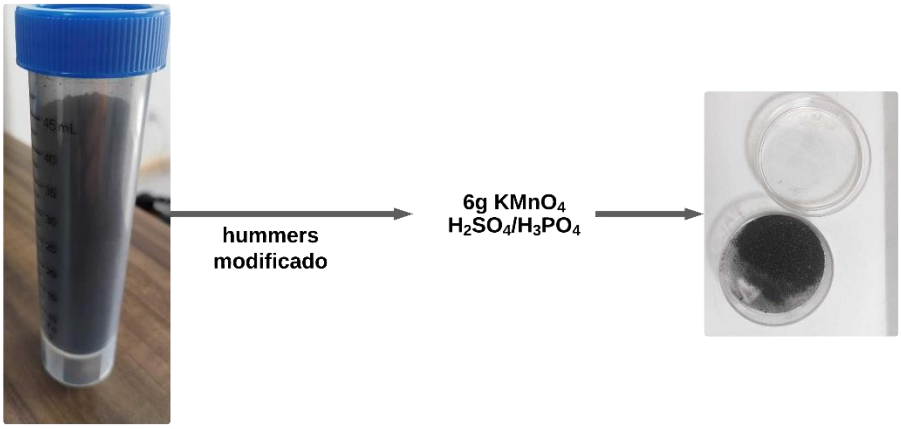


Figura 2.8. *Diagrama general de método Hummers.*

Para los fines de esta investigación, se ha optado por el método de Hummers modificado, ya que, según Marcano et al. (2010), este enfoque no solo es más amigable con el medio ambiente, sino que también ofrece un mayor rendimiento en la producción de óxido de grafeno en comparación con otros métodos disponibles.

2.2.2.9. Método de Tour

Este método también se conoce como método de Hummers modificado, con la ventaja de obtener más producto (OG) en menos tiempo (Marcano, 2010). La preparación implica la mezcla de 3 *gr* de grafito en polvo con 18 *gr* de permanganato de potasio ($KMnO_4$) en una solución que contiene 360 *ml* de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 98% y 40 *ml* de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85%. Es importante añadir estos reactivos lentamente debido a la naturaleza altamente corrosiva de los ácidos. Se calienta la mezcla resultante a 50°C y se mantiene a esta temperatura durante 12 horas bajo agitación constante. Esta

etapa facilita la oxidación del grafito, transformándolo en óxido de grafeno. Después de la reacción, se deja que la mezcla se enfríe a temperatura ambiente. Luego, se añade cuidadosamente una mezcla que contiene 3 *ml* de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% con 400 *ml* de agua. Lo anterior neutraliza los oxidantes residuales, provocando una efervescencia notable. Se filtra la mezcla para separar el sólido del líquido. Se lava el sólido varias veces con una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 10% para eliminar impurezas metálicas, seguido de lavados con agua destilada hasta que el pH sea neutral. Seca el óxido de grafeno lavado en un horno de vacío a baja temperatura para eliminar la humedad sin descomponer el material.

2.2.3. Aplicaciones

Las aplicaciones del OG (Óxido de Grafeno) son extensas y abarcan múltiples disciplinas debido a su notable versatilidad y propiedades únicas. Algunas de sus principales aplicaciones son: en materiales compuestos se usa para refuerzo de polímeros debido a que mejora sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de polímeros y resinas epoxi (Zhang F. Y., 2022). En el campo de la energía y almacenamiento se puede usar como superconductores debido a su alta área superficial y excelente conductividad eléctrica, lo que permite un almacenamiento de energía más eficiente. Además, se usa en las baterías para los ánodos de baterías de iones de litio para mejorar la capacidad de almacenamiento y la vida útil de las baterías. (López Gómez, 2023). En la biomédica se aplica en la liberación controlada de medicamentos se emplea como portador de medicamentos (Romero Correa, 2023) y en terapias fototérmicas utilizándolo en terapias contra el cáncer el OG puede ser dirigido hacia células cancerosas y, al ser irradiado, generar calor para destruirlas. Gracias a su alta sensibilidad y a la gran superficie disponible, el óxido de grafeno (OG) se convierte en un material idóneo para el desarrollo de sensores químicos y biológicos. Estos sensores pueden detectar gases, iones y biomoléculas con una precisión notable, lo que los hace extremadamente útiles en aplicaciones que requieren detección a nivel molecular y

monitoreo ambiental preciso (Mena Trillo, 2020). En el ámbito del tratamiento de agua, el OG también juega un papel crucial al utilizarse en membranas para la filtración y purificación, eliminando contaminantes como metales pesados y sustancias orgánicas. Esta efectividad se debe a sus excelentes propiedades de adsorción y barrera, lo que permite mejorar significativamente la calidad del agua tratada (Torres Valencia, 2023). Además, el óxido de grafeno se destaca en la creación de dispositivos electrónicos flexibles debido a su combinación única de conductividad eléctrica y flexibilidad mecánica. Esto permite su uso en la fabricación de circuitos y componentes que pueden adaptarse a superficies curvadas y dinámicas, siendo ideal para aplicaciones en dispositivos portátiles, donde la flexibilidad y la eficiencia energética son cruciales.

2.3. Silicio Poroso

Si bien el silicio es un material semiconductor ampliamente utilizado en electrónica y fotónica, y puede ser dopado para alterar sus propiedades eléctricas, no exhibe las propiedades fotoluminiscentes ni piezoeléctricas de manera natural. En el ataque electroquímico, para fabricar silicio poroso, se utiliza una solución corrosiva que contiene agentes químicos capaces de disolver el silicio en presencia de un potencial eléctrico aplicado (Cuevas Arteaga, 2018). Este método permite un control preciso de la composición, espesor y morfología de la capa porosa fabricada, lo que lo convierte en una técnica atractiva para diversas aplicaciones, incluyendo dispositivos electrónicos, celdas solares, sensores y más. El silicio poroso es un material semiconductor especial que ha despertado un gran interés debido a sus propiedades únicas y diversas aplicaciones en áreas como la electrónica, la óptica, la energía y la biomedicina.

2.3.1 Fabricación de silicio poroso

El SP se obtiene al someter al silicio (silicio amorfo, monocristalino, cristalino(c-Si), policristalino) a un proceso electroquímico, llamado también anodizado, ataque o grabado

(Wang Y. &., 2021). Existen diversas técnicas para la fabricación de SP, pero el proceso electroquímico básico emplea de un electrolito basado en ácido fluorhídrico (HF) y de una sustancia surfactante, usualmente etanol. Durante el proceso se emplea una fuente de energía eléctrica para disociar el electrolito y promover el ataque del silicio. Se trata de una técnica de fabricación rentable, sencilla y precisa, compatible con las tecnologías estándar de procesamiento de silicio, esto permite la integración de dispositivos nanométricos basados en SP con dispositivos fabricados con las técnicas de dispositivos semiconductores basados en silicio. La fabricación de SP permite producir una gran variedad de tamaños de poros y nano-cristales, que van desde nanómetros hasta micrómetros, las dimensiones se controlan mediante las condiciones del ataque electroquímico, entre las que se encuentran: la composición del electrolito, la densidad de corriente, la temperatura, el tiempo de ataque. El control de las condiciones del ataque permite la producción de estructuras de SP con espesores de capa porosa y porcentajes de porosidad ajustables, para producir multicapas o microcavidades (Colin Becerril, 2022).

2.3.1.1 Celda de anodizado

El ataque electroquímico se realiza en una celda electroquímica, cuyo material debe resistir la acción del ácido fluorhídrico. Suele emplearse teflón, o algún material plástico como Nylamid en la fabricación de la celda. En la Figura 2.9 se presenta un esquema de una celda de electroquímica; los elementos que la componen son: tapa inferior, contenedor del electrolito, sello O-ring, contacto posterior, contacto superior y tornillos de sujeción.

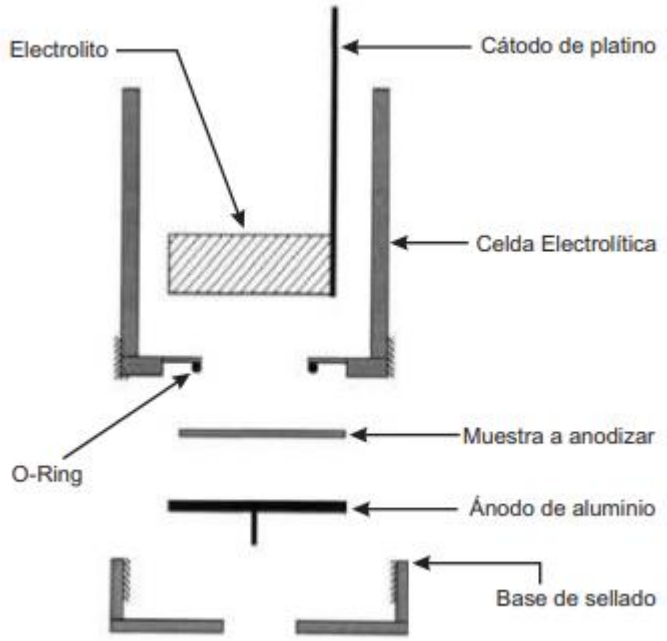


Figura 2.9. *Esquema de una celda electroquímica. (Gózalez, 2011)*

2.3.2 Porcentaje de porosidad y espesor de capa porosa

El porcentaje de porosidad del SP se controla mediante la densidad de corriente eléctrica (J), unidad de corriente sobre unidad de área. aplicada durante la electrólisis. La J, a emplear para alcanzar un porcentaje de porosidad deseado, se determina mediante una curva experimental *densidad de corriente vs porcentaje de porosidad*. Primero se obtienen diversos puntos de la curva experimental aplicando una J conocida, determinando el porcentaje de porosidad mediante gravimetría (vea la sección "gravimetría"). Los porcentajes de porosidad experimentales se ajustan mediante una curva de segundo orden (curva teórica), en la que la variable dependiente es el porcentaje de porosidad deseado, y se soluciona la ecuación para J.

Por otro lado, el espesor de la capa porosa se determina mediante una curva experimental velocidad de ataque vs densidad de corriente. La velocidad de ataque se expresa en unidades de longitud entre unidad de tiempo, de la que se despeja el tiempo

de ataque, para alcanzar el espesor de capa porosa deseado. Dicha curva se obtiene aplicando una J conocida, determinando la velocidad de ataque mediante gravimetría (vea la sección gravimetría"). Las velocidades de ataque, obtenidas experimentalmente, se ajustan teóricamente mediante una curva de segundo orden, en la que la variable independiente es la J aplicada. Posteriormente, se sustituye J en la ecuación y se obtiene la velocidad de ataque asociada a la J aplicada. Finalmente, se determina el tiempo de ataque para alcanzar el espesor deseado (Lascaud, Defforge, Certon, Valente, & Gautier, 2017).

2.3.2.1 Gravimetría

La caracterización gravimétrica es un proceso destructivo que consiste en determinar la masa de la muestra bajo estudio en tres ocasiones. Primero se mide la masa m_1 al pesar la muestra antes del del anodizado, m_2 es la masa de la muestra después del anodizado, por último, m_3 es la masa de la muestra después de remover la capa porosa (errano Nava, 2019). La capa porosa se elimina sumergiendo la muestra de SP en una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 1% en el baño ultrasónico. En la gravimetría, la única variable experimental a cambiar es la J, para cada valor de J se determina el porcentaje de porosidad y la velocidad de ataque. El porcentaje de porosidad se determina con la ecuación (1), mientras que la ecuación (2) permite calcular la velocidad de ataque.

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \tag{2.1}$$

$$W = \frac{m_1 - m_3}{S \cdot d} \tag{2.2}$$

En la ecuación 2.1, *W* es el espesor de la capa porosa, S es la densidad del silicio y del área expuesta al anodizado.

2.3.3 Morfología

En el SP, la morfología de los poros se ve afectada por diferentes parámetros como la cristalinidad del silicio, la orientación cristalográfica, la composición del electrolito, el potencial o corriente, campos magnéticos externos, la temperatura, las condiciones de iluminación, entre otros. Al interior del material poroso, la morfología tiene similitud con una esponja. El diámetro de los poros u “hoyos”, se relaciona con la J empleada en el anodizado, mientras que la profundidad con el tiempo de anodizado. En la Figura 2.10 se representa un esquema de un corte lateral para representar la morfología del SP obtenido con diferentes condiciones de anodizado (Colin Becerril, 2022).

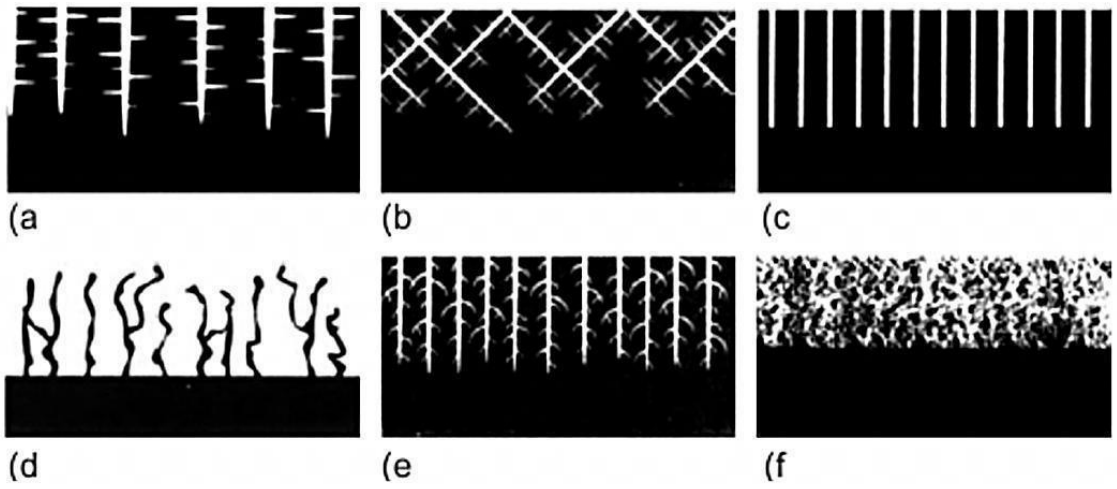


Figura 2.10. *Ilustración esquemática de la típica morfología porosa del silicio. a) n+ orientación (100) oblea anodizada en la oscuridad, b) n- orientación (110), c) n+ orientación (100) con iluminación trasera, d) p+ oblea con HF diluido. e) n+ oblea con solución acuosa concentrada de HF. Obtenido de (Colin Becerril, 2022).*

2.3.4 Clasificación de la porosidad

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, por sus siglas en inglés) ha clasificado a los materiales

porosos en tres categorías, con base al tamaño promedio de los poros (Domingo, 2019). En la Tabla 2.1 se presenta dicha clasificación. El tamaño de los poros determina gran parte de las propiedades de adsorción del material, y por lo tanto es de gran importancia en las áreas de aplicación, como el desarrollo de sensores, filtración y catálisis.

Tabla 2.1. *Clasificación de porosidades con aplicaciones. (Domingo, 2019).*

Tamaño de poro (*nm*)	**Tipo de poro**	**Porcentaje de porosidad (%)**	**Vacío (%)**	**Posibles aplicaciones**
2	Micro	Bajo	0-30	Microcapacitores, área médica
2-50	Meso	Medio	30-70	Micromaquinado y sensores
> 50	Macro	Alto	70-100	LED's, óptica no lineal

2.3.5 Formación de los poros

El ataque electroquímico, electrólisis o anodizado, es un proceso empleado para separar un compuesto en los elementos que lo conforman, usando para ello la electricidad. El proceso según (Ge, 2022) se aplica una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica, los electrodos se sumergen en la solución electrolítica. El electrodo conectado al polo negativo se conoce como cátodo, y el conectado al positivo como ánodo.

a. Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones negativos, o aniones, son atraídos y se desplazan hacia el ánodo (electrodo positivo),

mientras que los iones positivos, o cationes, son atraídos y se desplazan hacia el cátodo (electrodo negativo) comenzando el ataque electroquímico.

b. La energía necesaria para separar a los iones e incrementar su concentración en los electrodos es aportada por la fuente de alimentación eléctrica. En el caso de substratos tipo-n suele emplearse una fuente de luz energética para generar huecos.

c. En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre éstos y los iones, produciéndose nuevas sustancias. Los iones negativos o aniones ceden electrones al ánodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo (-).

d. En ausencia de huecos, el hidrógeno satura la superficie del silicio, la cual está prácticamente libre del ataque de los iones de flúor del electrolito. La polarización inducida entre el hidrógeno y los átomos de silicio es baja, debido a la afinidad electrónica del hidrógeno respecto al silicio (Figura 2.10a).

e. La superficie del c-Si puede considerarse como enlaces Si-H o Si-Si, si un hueco alcanza la superficie, ocurre un ataque nucleofílico sobre un enlace Si-H por un ion fluoruro y se puede formar un enlace Si-F. El enlace Si-H es la zona relativamente más débil, la debilidad se presenta cuando el hueco se encuentra cerca de la zona de interacción con el enlace (Figura 2.10b).

f. Como efecto de la polarización se genera un enlace Si-F, lo que permite a un segundo ion de flúor atacar y sustituir los enlaces de hidrógeno restante. Entonces dos átomos de hidrógeno pueden combinarse, inyectando así un electrón en el sustrato (Figura 2.10c).

g. La polarización inducida por los enlaces Si-F reduce la densidad electrónica de los enlaces Si-Si haciéndolo más susceptible a los ataques de HF de tal forma

que el resto de los átomos de silicio en la superficie, se enlazan a los átomos de hidrógeno (Figura 2.10d).

h. En este paso se forma el poro, debido a que el Si es removido como tetrafluoruro de silicio SiF4 que a su vez reacciona con 2HF formado ácido fluorsilico (2H++SiF6) una molécula muy estable (Figura 2.10e).

El estado de la superficie vuelve a ser "neutral" hasta que otro hueco quede disponible, el ataque continúa de la misma forma hacia la siguiente línea de Si profundizando los poros.

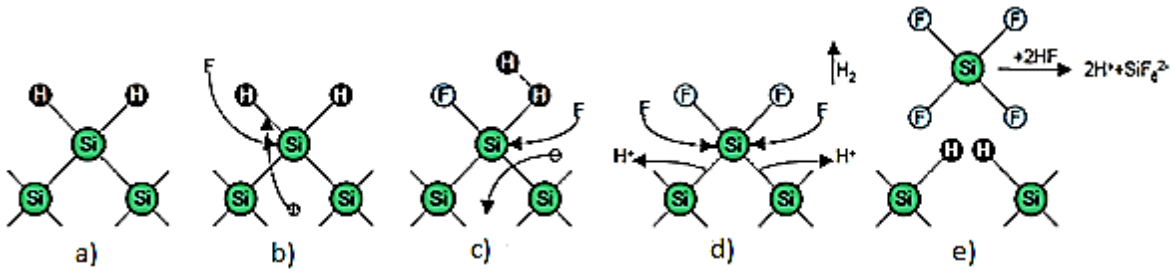


Figura 2.11. *Representación esquemática de la formación del silicio poroso. Proceso de disolución química obtenido de la referencia* (Ospina de la Cruz, 2021).

Lo que sucede durante el proceso de formación del SP, se relaciona con una serie de reacciones de oxidación-reducción, en el que la fuente de alimentación eléctrica se encarga de aportar la energía necesaria para la generación de poros en el material (remoción de átomos de SI), obteniendo así el silicio poroso.

2.3.6 Propiedades de silicio poroso

El SP tiene propiedades únicas, entre las que destaca: 1) Porosidad controlable, la estructura porosa se puede controlar mediante la manipulación de factores como el tiempo de ataque, la concentración y elementos del electrolito, la temperatura, la orientación cristalográfica del silicio a atacar, la densidad de corriente, el control de estos

factores permite obtener una amplia gama de tamaños y formas de poros (Jia, 2020); 2) Alta área superficial específica, debido a su estructura altamente porosa, lo que lo convierte en un material ideal para aplicaciones en las que se requiera una interfaz extensa, como en detección de gases, la adsorción de moléculas y la catálisis (Fedorov, 2022); 3) Peso ligero y alta relación superficie-volumen, la estructura porosa confiere al SP una alta relación entre su área superficial y su volumen, lo que lo convierte en un material ligero y eficiente en términos de utilización de material (Fedorov, 2022); 4) Conductividad eléctrica modificable, la conductividad eléctrica del silicio poroso puede ser ajustada alterando la concentración y distribución de poros en la estructura, lo que es fundamental en aplicaciones electrónicas y electroquímicas, como baterías, supercapacitores y sensores electroquímicos (Balaguer, 2020); 5) Capacidad de encapsulación y carga controlada, la matriz porosa del SP permite la encapsulación de diferentes materiales en el interior de los poros, como medicamentos, moléculas biológicas y nanopartículas, con un control preciso sobre la carga y su liberación (Xiang, 2021); 6) Bio-compatibilidad, el SP es biocompatible y se ha utilizado en aplicaciones biomédicas, incluyendo la liberación controlada de fármacos, la ingeniería de tejidos y la detección de biomoléculas (Hernandez, 2022); 7) Propiedades ópticas y de absorción, las propiedades ópticas del SP pueden ser modificadas ajustando su porosidad y tamaño de poro, estas condiciones pueden modificarse en profundidad, fabricando capas con diferentes condiciones de porcentaje de porosidad y tamaño de poro. Estos ajustes pueden afectar la absorción de luz y las propiedades de emisión, lo que lo hace útil en aplicaciones ópticas. La fotoluminiscencia del SP es un fenómeno óptico fundamental y fascinante que se produce cuando este material es iluminado con luz UV y luego emite luz en el espectro visible, en respuesta a la excitación. Este proceso se ha convertido en un área de investigación clave en la nanotecnología y la óptica, ya que tiene aplicaciones en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, fotodetectores, celdas solares, LEDs y láseres, entre otros (Gentsar, 2019).

2.3.7 Aplicaciones

El silicio poroso se utiliza en dispositivos electrónicos como celdas solares (Toral, 2023), capacitores (Semenova, 2020), diodos emisores de luz (LEDs) (Ramírez Porras, 2005) y transistores (Nogal, et al., 2023). La alta área superficial y la estructura porosa hacen que sea eficaz para aumentar la eficiencia y la funcionalidad de estos dispositivos. Debido a su sensibilidad a cambios en la superficie, el silicio poroso se aplica en la fabricación de sensores altamente sensibles para detectar gases (González Ramos, 2019), biomoléculas (Castrejón Martínez, 2024), y otros parámetros físico-químicos. El material también tiene aplicaciones ópticas, como guías de ondas, espejos antirreflejantes (Praveenkumar, 2019), y filtros de luz (Jiménez-Vivanco, 2020), debido a su alta reflectancia y capacidad de modificar selectivamente el índice de refracción. En el ámbito de la energía, el silicio poroso se investiga para su uso en baterías (Carbonó de la Rosa, 2023) y supercapacitores (Sepúlveda Recendez, 2022) debido a su alta capacidad de almacenamiento de energía y rápida transferencia de electrones. Además, se ha explorado para aplicaciones biomédicas (Ríos, 2020), como vehículos de liberación de fármacos, plataformas de cultivo celular y sistemas de detección de biomoléculas, debido a su biocompatibilidad y capacidad de cargar y liberar moléculas bioactivas. En la Tabla 2.2 se presentan algunas de las áreas de aplicación del SP y la propiedad relacionada (Park, 2019).

Tabla 2.2. Aplicaciones del silicio poroso por área. *(Lauerhaas & Sailor, 1993)*.

Área de aplicación	**Role del SP**	**Propiedad aplicada**
Optoelectrónica	LED’s Guía de onda Emisores de campo Memorias ópticas	Electroluminiscencia efectiva Modulación del índice de refracción Emisión de portadores calientes Propiedades no lineales
Micro-óptica	Filtros Fabry-Perot	Modulación del índice de refracción

	Estructuras Fotónicas Interruptores ópticos	Arreglo regular macroporoso Propiedades no lineales
Conversión de Energía	Superficie antireflejantes Celdas Fotoelectroquímicas	Bajos índices de refracción Fotocorrosión de celdas
Medioambiente	Sensor de gas	Propiedades sensitivas al ambiente
Microelectrónica	Micro-capacitores Capas aislantes Materiales Low-k	Gran superficie específica Alta resistencia Propiedades eléctricas
Tecnología de oblea Micromaquinado	Búfer capa heteroepitaxial Obleas SOI Eliminación de capas gruesas	Variación de los parámetros de red Alta selectividad de anodizado Alto control de variación de anodizado
Biotecnología	Vinculación de tejidos Biosensores	Reactividad química modulable Inmovilización de enzimas

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1 Metodología

Este trabajo de tesis es primordialmente experimental, el diseño de los experimentos obedece a una investigación bibliográfica previa. Todos los experimentos se realizaron en el Laboratorio 2, del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER). Los objetivos se fueron cumpliendo hasta comprobar la hipótesis con base en los resultados experimentales, siguiendo el siguiente desarrollo metodológico.

La sección se ha dividido para facilitar la lectura, se inicia presentado el método de síntesis del óxido de grafeno, después se presenta el método de fabricación de silicio poroso, para finalizar con el procedimiento empleado para fabricar las heteroestructuras OG/SP.

3.2 Síntesis del óxido de grafeno

Pare realizar la síntesis del óxido de grafeno se aplicó el método de Tour, conocido también como método de Hummers mejorado. El proceso de síntesis se describe a continuación:

- Se colocó un matraz de 200 *ml* dentro de un recipiente de aluminio, el cual contenía hielo, para mantener la temperatura de las reacciones químicas por debajo de los 40 °C. El recipiente se colocó sobre una parrilla termomagnética.
- En el matraz se vertieron 30 *ml* de ácido sulfúrico (H_2SO_4, Fermont, 97%) y 3.3 *ml* de ácido fosfórico (H_3PO_4, Meyer, 85%), y se mezclaron empleando un agitador magnético (400rpm) durante 30 minutos.
- Pasado los 30 minutos, aun en agitación, se agregó 1 *gr* de polvo grafito sigma-Aldrich, < 20 *μm*, sintético, poco a poco, con ayuda de una espátula.
- Al terminar de agregar el grafito, se agregaron 6 gr de permanganato de potasio ($KMnO_4$, Meyer, 99%), la agregación se hace lentamente, tratando de controlar la reacción exotérmica de los químicos, es recomendable esperar de 4 a 6 segundos

para agregar el $KMnO_4$ en cucharadas pequeñas, (la mezcla se volvió de color morado).

- Al terminar de agregar el $KMnO_4$, la mezcla se dejó en agitación por 30 minutos. La mezcla pasa de color morado a color verde pastoso. Pasado el tiempo, el matraz fue retirado de la vasija con hielos.
- El matraz se colocó directamente sobre la parrilla termomagnética con agitación magnética a 35 °C por 2 horas, la mezcla pasó de color verde pastoso a café oscuro.
- Se preparó una solución de 100 *ml* de agua desionizada con 10 *ml* de peróxido de hidrógeno (H_2O_2, Fermont, 30.4%). La solución se agregó lentamente a la mezcla (con agitación continua), dentro del matraz, con el objetivo de detener la reacción del $KMnO_4$. Se debe tener precaución, pues ocurre una reacción exotérmica.
- El matraz se retiró de la parrilla, la mezcla se dejó reposar una noche, tapando con una campana hecha con aluminio para que no se contamine, pero permita la salida los vapores de la mezcla.
- Al día siguiente se eliminó el líquido por decantación, dejando el lodo (óxido de grafeno). El lodo se colocó en tubos de ensayo para centrifugar por 30 minutos a 4000 rpm.
- Se preparó una mezcla de 25 *ml* de ácido clorhídrico con 250 *ml* de agua desionizada (HC:DI) con la que se enjuago el material previamente centrifugado y decantado.
- El material fue nuevamente colocado en tubos de ensayo y centrifugado por 30 minutos.
- El material obtenido finalmente fue el óxido de grafeno.

Finalmente, se preparó una suspensión coloidal de óxido de grafeno, consistente en la dispersión de 0.1 *gr* de OG en 50 *ml* de etanol.

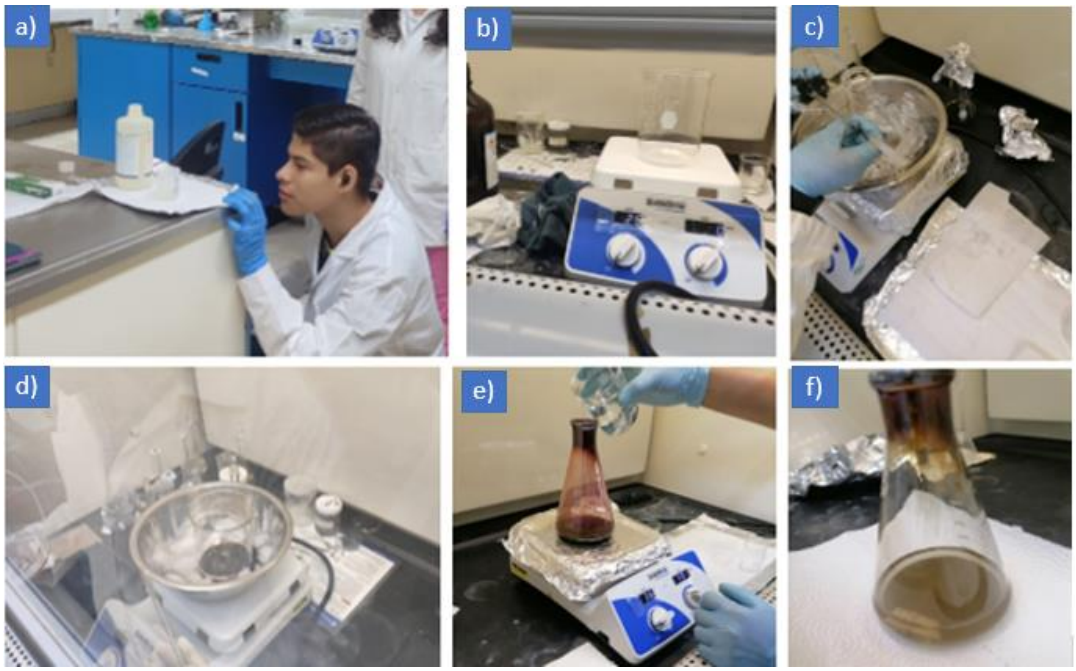
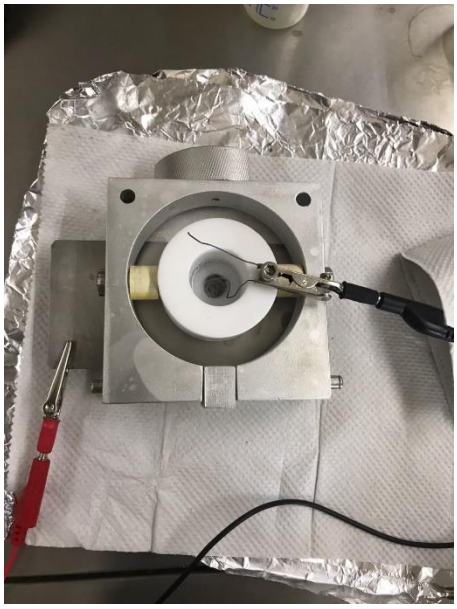


Figura 3.1. *Fotografías del proceso de síntesis del óxido de grafeno. a) midiendo los reactivos b) colocando para centrifugar c) agregando reactivos d) mezclando reactivos e) detención de reacción del $KMnO_4$ f) reposo de un día.*

3.3 Fabricación de silicio poroso

Las muestras de silicio poroso se fabricaron empleando silicio cristalino (c-Si) tipo p, con resistividad de 5 – 10 Ω·cm. El electrolito empleado fue una mezcla de ácido fluorhídrico (HF, EMSURE, 48%) y Etanol (EtOH, Fermont, 99.98%) en porporción 1:1 (10:10 *ml*). El proceso se realiza empleando una celda electroquímica de teflón, en la fotografía de la Figura 3.3A se presenta la celda empleada, las conexiones se pueden observar en la fotografía de la Figura 3.3B. Se utiliza una fuente de corriente marca Keithley, modelo 2231A-30-3, como cátodo se empleó un filamento de tungsteno y una base de aluminio como ánodo. Previo al ataque electroquímico se realizó la limpieza de las muestras de c-Si.

a)



b)

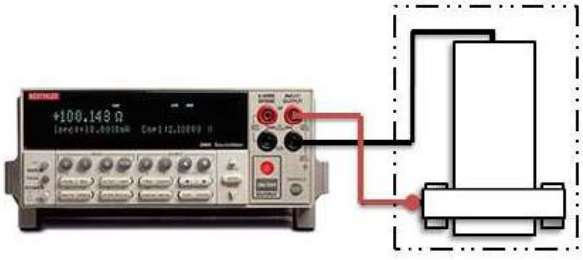


Figura 3.2. *Fotografías de a) la celda electrolítica y b) las conexiones. Esto hace alusión a la conexión a la celda electrolítica de tal manera que la terminal positiva de la fuente se conecte a la lámina de debajo de la celda y la terminal negativa a un filamento de tungsteno.*

3.3.1 Limpieza de Silicio cristalino (c-Si)

- Primero se sumerge la muestra de c-Si en xileno, dentro de un vaso de precipitado, el vaso se coloca dentro del baño ultrasónico por 5 minutos.
- Posteriormente, la muestra de c-Si se sumerge en acetona, dentro de un vaso de precipitado, el vaso se coloca dentro del baño ultrasónico por 5 minutos.
- Después, la muestra de c-Si se sumerge en metanol, dentro de un vaso de precipitado, el vaso se coloca dentro del baño ultrasónico por 5 minutos.
- Finalmente, la muestra de c-Si se deja secar al medio ambiente.

El objetivo de la limpieza es la remoción de contaminantes organicos sobre la superficie del cSi a atacar. Con las muestras limpias se procede a realizar la fabricación del SP mediante el ataque electroquímico.

Figura 3.4. *limpieza del c-Si en baño ultrasónico.*

3.3.2 Ataque Electroquímico y Gravimetría

Figura 3.5. *imágenes del ataque electroquímico.*

La gravimetría permite determinar las condiciones experimentales del ataque electroquímico (corriente de ataque y tiempo de ataque) para fabricar silicio poroso con porcentaje de porosidad y espesor de la capa porosa controlados, como se indicó en la sección 2.3.2. El método aplicado se resume de la siguiente forma:

1. Se determina el peso de la muestra de cSi, previa limpieza, etiquetando el valor como m1.

2. Se coloca el cSi sobre la placa en la celda electroquímica y se cierra.
3. Se realiza una revisión para prevenir fugas en la celda electroquímica, agregando alcohol dentro de ella, si no hay fugas proseguimos, en caso de tener fugas recolocar el c-Si.
4. Se agrega el electrolito (HF:EtOH, 1:1) y se coloca el filamento de tungsteno (cátodo), verificando que haga contacto con el electrolito para asegurar el cierre del circuito eléctrico.
5. Preparar una solución de ácido fluorhídrico: Etanol (HF:EtOH) 1:1 y agregarlo a la celda electrolítica (3 *ml*).
6. Colocar el filamento de tungsteno, de tal modo que haga contacto con el electrolito y el tornillo de la celda. Su función es actuar como cátodo.
7. Se conectan las terminales de la fuente de alimentación a la celda electrolítica. El electrodo negativo (negro) va al tornillo y el electrodo positivo (rojo) a la placa de metal que está en contacto con el c-Si.
8. Se ajusta la densidad de corriente continua (*mA/cm*^{2}) en la fuente de alimentación, la cual se varió en 10, 20, 30 y 40 (*mA/cm*^{2}), cada una durante 30 minutos.
9. Una vez terminado el tiempo, se retira el cátodo y se sustrae el electrolito con ayuda de una pipeta.
10. Se hicieron dos enjuagues con etanol para eliminar el HF, antes de abrir la celda.
11. Se abre la celda y se retira el silicio ahora poroso con ayuda de unas pinzas, y se deja secar a temperatura ambiente.
12. Se realiza una segunda medición de masa, etiquetando el valor como m2.
13. Se prepara una solución de Hidróxido de sodio (KOH, Fermont, 87.5%) 2.81 *gr* y 50 *ml* de agua desionizada.
14. Se agrega en un vaso de precipitado el KOH para el proceso de decapado donde metemos nuestro silicio poroso y se deja por 5 minutos.
15. Se realiza una tercera medición de masa, etiquetando el valor como m3.

La gravimetría se realiza para una muestra atacada con cada densidad de corriente, empleando la fórmula 2.1, en la que los valores m1, m2 y m3 corresponderán a la muestra bajo ataque. Por otro lado, se calcula el espesor atacado empleando la fórmula 2.2. En

nuestro caso, el tipo y concentración del electrolito, las condiciones de iluminación y temperatura, el tipo de oblea y el tiempo de ataque fue el mismo para todas las muestras procesadas, la única variable fue la densidad de corriente de ataque. La gravimetría comprende los pasos 1 al 15. Los resultados de la gravimetría permiten construir gráficas de porcentaje de porosidad en función de la densidad de corriente de ataque, y velocidad de ataque en función de la densidad de corriente de ataque, ambas gráficas son usadas para controlar experimentalmente tanto el porcentaje de porosidad, como el espesor de la capara porosa de las muestras de SP.

3.3.3 Fabricación de las muestras

A partir de los resultados de gravimetría, se determinó que una densidad de corriente de 77.38 mA/cm^2, aplicada durante 60 min, permite obtener muestras de silicio poroso con un porcentaje de porosidad de ~ 75%, y un espesor de capa porosa de ~19.4μm. Con estos datos se procedió a diseñar los experimentos para infiltrar óxido de grafeno en el silicio poroso durante la fabricación. Los experimentos se hicieron, todos con una densidad de corriente de 77.38 mA/cm^2, con las siguientes variaciones:

1. Se fabricó una muestra de SP de referencia, etiquetada como rSP.
2. Se fabricó una muestra en la que al electrolito se agregó OG, en proporción 1:1:0.2 (HF:EtOH:OG), procediendo al ataque; la nuestra se etiquetó como OGSP1.
3. Se fabricó una muestra en la que se atacó al c-Si con un electrolito HF:EtOH (1:1) por 30 min, posteriormente se agregaron 2 *ml* de la suspensión de OG (obtenida según lo descrito en el inciso 3.2), continuando el ataque (sin haber sido detenido) durante otros 30 minutos. La muestra se etiqueto como OGSP2.
4. Se fabricó una muestra en la que se atacó al c-Si con un electrolito HF:EtOH (1:1) por 30 min, posteriormente se agregaron 2 *ml* de un mezcla suspensión preparada (obtenida según lo descrito en el inciso 3.2), continuando el ataque (sin haber sido detenido) durante otros 30 minutos. La muestra se etiqueto como OGSP2.

5. Se fabricó una muestra de SP durante de 30 min, la muestra se enjuagó con EtOH y se dejó secar, sin sacar de la celda electrolítica. Posteriormente, se agregaron 2 *ml* de la suspensión de OG, se dejó secar y se retiró de la celda. La muestra se etiquetó como OGSP3.
6. Se fabricó una muestra en la que se atacó al c-Si con un electrolito HF:EtOH (1:1) por 30 min, posteriormente se agregaron 2 *ml* de una suspensión preparada con polvo de grafito, el ataque continuó (sin haber sido detenido) durante otros 30 minutos. La suspensión usada consiste en la dispersión de 0.1 gr de polvo de grafito en 50 *ml* de etanol. La muestra se etiqueto como GFSP.

A los procesos en los que se agrega el OG durante la fabricación del silicio poroso les hemos denominado in situ. Por otro lado, cuando se agrega el OG después de que el ataque electrolítico fue detenido, como en el caso de la muestra OGSP3, se considera ex situ. En la tabla 3.1 se enlistan las muestras fabricadas especificando la composición del electrolito con el tiempo de ataque respectivo.

Tabla 3.1. *Muestras de silicio poroso fabricadas.*

Muestra	Electrolito	Fabricación	Tiempo (min)
r-SP	HF:EtOH	In situ	60
OGSP1	HF:EtOH/OG	In situ	60
OGSP2	HF:EtOH + HF:EtOH/OG	In situ	30 + 30
OGSP3	HF:EtOH	Ex situ	30
GFSP	HF:EtOH + EtOH/GF	In situ	30 + 30

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Este capítulo inicia con los resultados de gravimetría, posteriormente se presentan los resultados de la síntesis de óxido de grafeno. La combinación de los resultados anteriores permitió proponer los experimentos necesarios para llevar a cabo la infiltración de OG en SP, cuyos resultados y caracterizaciones se presentan al final del capítulo.

4.1. Resultados de Gravimetría

De la gravimetría de SP se obtienen las gráficas de porcentaje de porosidad en función de la densidad de corriente (Figura 4.1A) y espesor de capa porosa en función de la densidad de corriente (Figura 4.1B. Cada punto indicado en la gráfica corresponde a un proceso de ataque electrolítico, aplicado a una muestra se c-Si, durante 60 min con HF-EtOH (1:1) con las J indicadas en la gráfica.

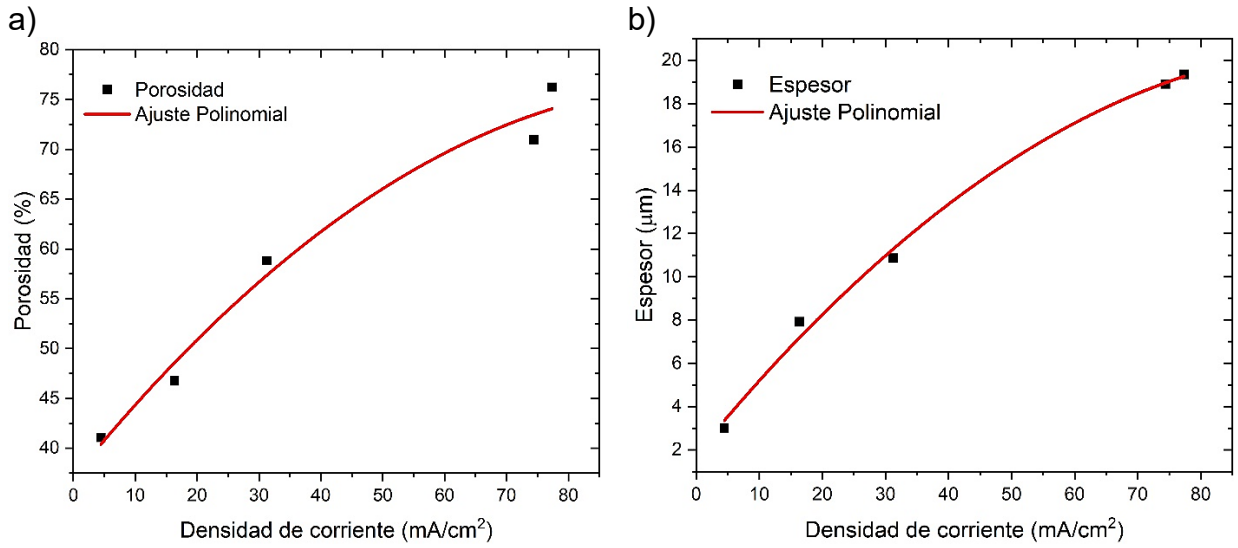


Figura 4.1. *Resultados de la gravimetría a) porcentaje de porosidad y b) espesor de capa porosa, ambas en función de la densidad de corriente aplicada.*

Las líneas rojas en las gráficas de la Figura 4.1 corresponden a un ajuste polinómico de segundo orden, con la ecuación es posible calcular la densidad de corriente (J) necesaria para obtener un porcentaje de porosidad deseado. Con la J calculada, se determina el espesor atacado con el ajuste polinómico correspondiente. Mediante estos cálculos se

determinó que, con el tipo de oblea de silicio empleada, la corriente necesaria para obtener un porcentaje de porosidad de ~75% es de 77.38 *mA/cm*^{2} y que el espesor atacado en 60 min es de 19.4 *μm*. Estos resultados permitieron establecer la J a aplicar en los experimentos relacionados con la infiltración de OG en SP.

4.2 Resultados de la síntesis de óxido de grafeno

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a al polvo de óxido de grafeno, obtenido mediante el método de Hummers mejorado. El tamaño de partícula de OG se midió mediante una espectroscopía de correlación de fotones (PCS) con un equipo Nanopulus-3 con un diodo láser de 600 *nm*. Los resultados se muestran en la Figura 4.2, los resultados indican que los tamaños promedio de partículas son ~1 *μm* y ~20 *μm*.

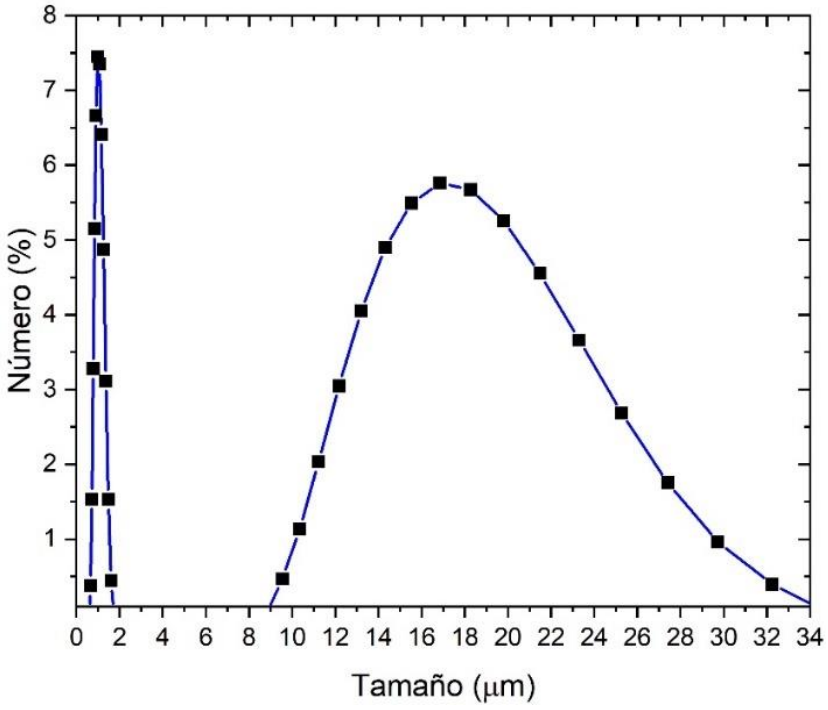
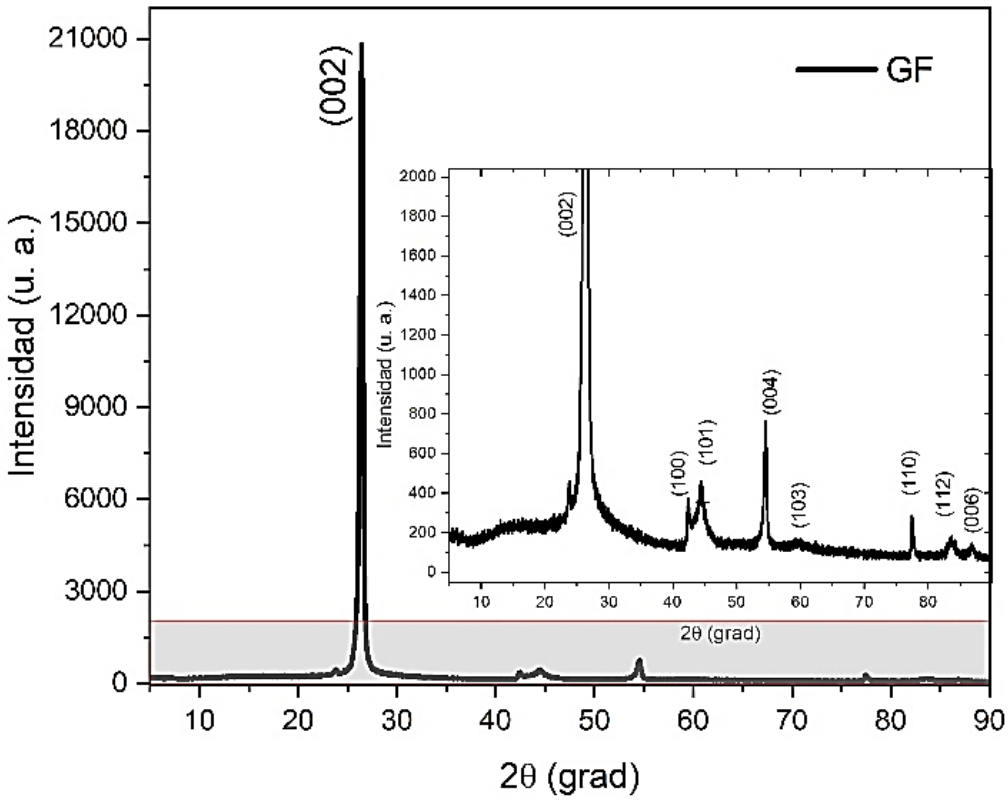


Figura 4.2. *Tamaño promedio de partícula de OG porcentaje del volumen o volumen acumulativo.*

Se realizó una caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) al polvo de grafito empleado como precursor en la síntesis, y se compara con el patrón de DRX del material obtenido. El patrón DRX del grafito comercial se presenta en la Figura 4.3a y el del OG se muestra en la parte la Figura 4.3b, etiquetados como GF y OG, respectivamente.

a)



b)

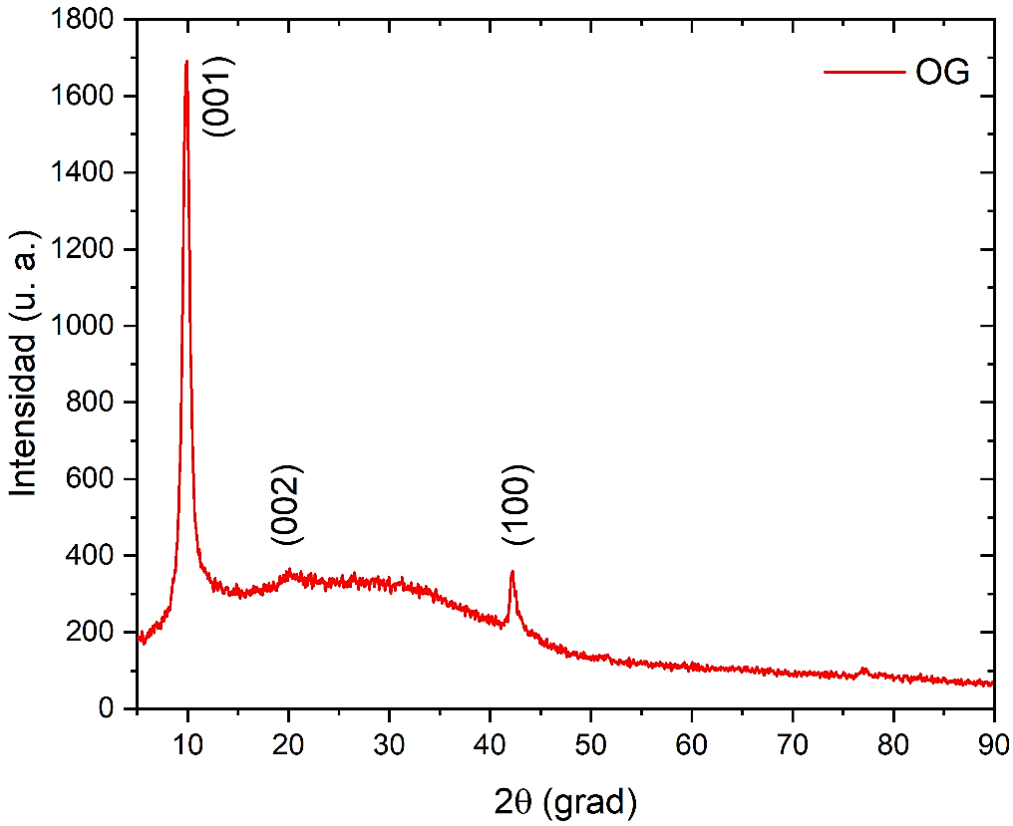


Figura 4.3. *Patrones DRX de a) grafito y b) OG.*

En la Figura 4.3a se observan picos de difracción en 26.4°, 42.3°, 44.5°, 54.3°, 59.4°, 77.4°, 83.5° y 86.8° corresponden a los planos cristalográficos (002), (100), (101), (004), (103), (110), (112) y (006) de grafito, identificados con la ficha PDF 00-003-041. Por otro lado, en el patrón de la Figura 4.3b se observan dos picos de difracción en 9.82° y ~20°, correspondientes a los planos (001) y (002) de óxido de grafeno, identificados con la ficha PDF 00-065-1528, con un pico remanente relacionado con grafito. Este resultado indica que el material obtenido es preferentemente óxido de grafeno. Se empleó la ecuación de Scherrer con el pico de difracción en 9.86° y un valor de k = 0.89 para calcular la altura promedio de las capas apiladas, resultando en un valor de 8 *nm*. Empleando la ley de Bragg se encontró que el espaciado entre capas es de 1 *nm*.

4.3 Resultados de las muestras de SP infiltardas

Se fabricó una muestra de referencia (rSP), con las condiciones indicadas en la Tabla 3.1, para ser comparada con las muestras de SP en las que se utilizó OG para la infiltración. En la Figura 4.4 se presentan imágenes de la topografía de las muestras de rSP y OGSP2, obtenidas con un equipo AFM. Las imágenes fueron obtenidas en modo no contacto, en un área de medición de 10 × 10 *μm*. Las imágenes AFM permiten observar la presencia de poros, antes y después de la infiltración, lo que indica que los poros no se cubren, solo reducen su diámetro promedio.

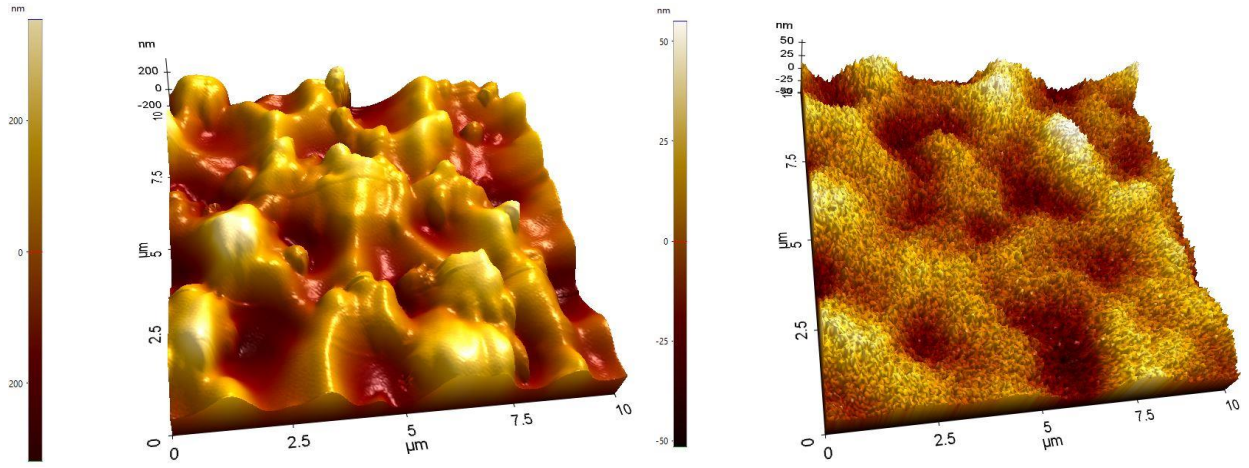


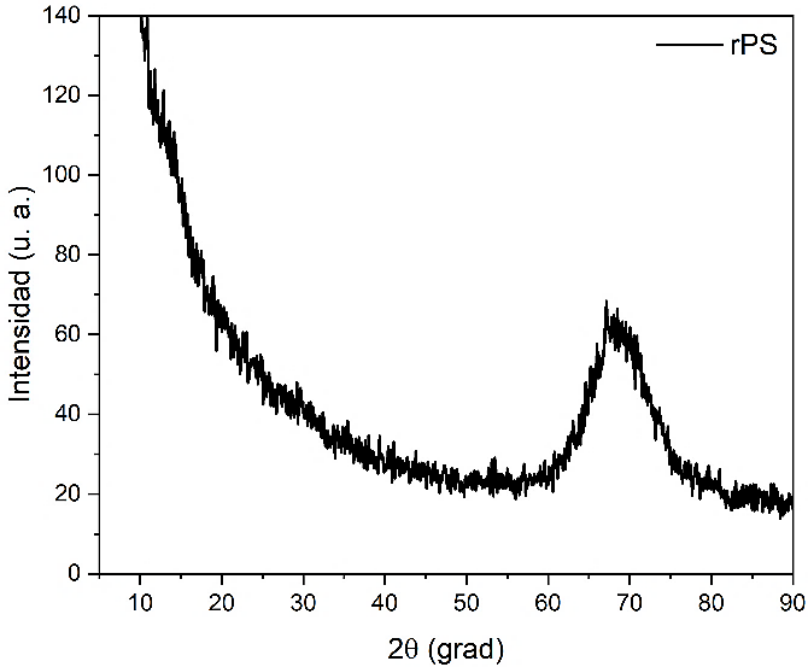
Figura 4.4. *Topografía de la superficie de a) la muestra de referencia rSP y b) de la muestra OGSP2.*

En la Figura 4.5 se presentan los patrones DRX de las muestras indicadas en la Tabla 3.1. El patrón DRX de la muestra de referencia se presenta en la Figura 4.5a, el pico de difracción ubicado alrededor de 69° corresponde a silicio, el ensanchamiento de este pico está relacionado con la formación de los poros.

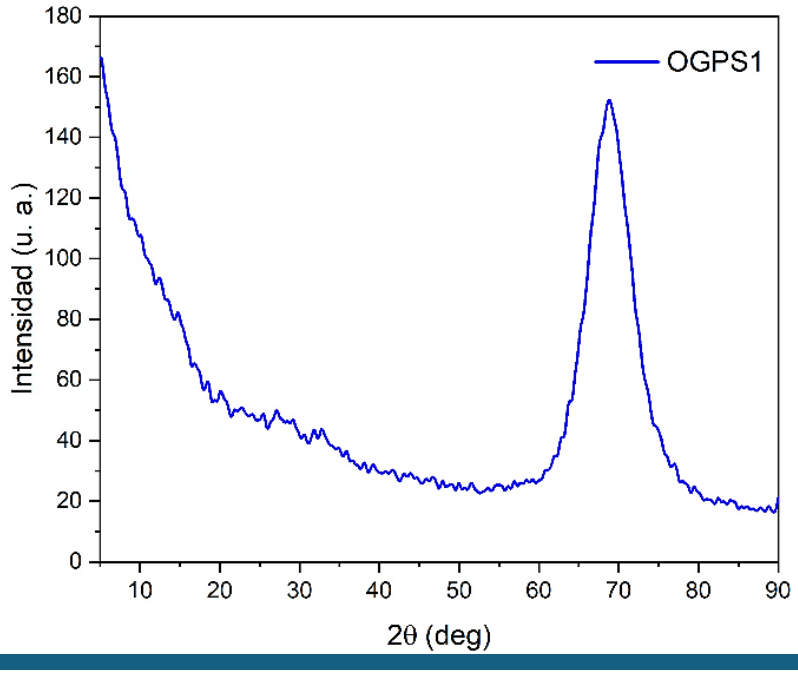
En el patrón DRX de la muestra OGSP1, Figura 4.5b, solo el pico relacionado con SP es visible ~69°. El resultado indica que el SP también se forma cuando se utiliza óxido de grafeno en el electrolito durante el ataque electroquímico. Sin embargo, la presencia picos de difracción relacionados con el compuesto de carbono (OG) aunados al del-silicio poroso no son observable.

La Figura 4.5a corresponde al patrón DRX de la muestra OGSP2, se observa el pico de SP en 69°, junto con tres picos en 28.3°, 47.3° y 56.1° (marcados como ↓). El punto medio de estos picos corresponde al patrón DRX del silicio cristalino, con orientaciones (111), (220) y (311), respectivamente. Se ha reportado que el ensanchamiento de los picos mencionados está relacionado con la infiltración del silicio poroso (J. Saint, 2007), en nuestro caso la infiltración produce un composito de carbono-silicio.

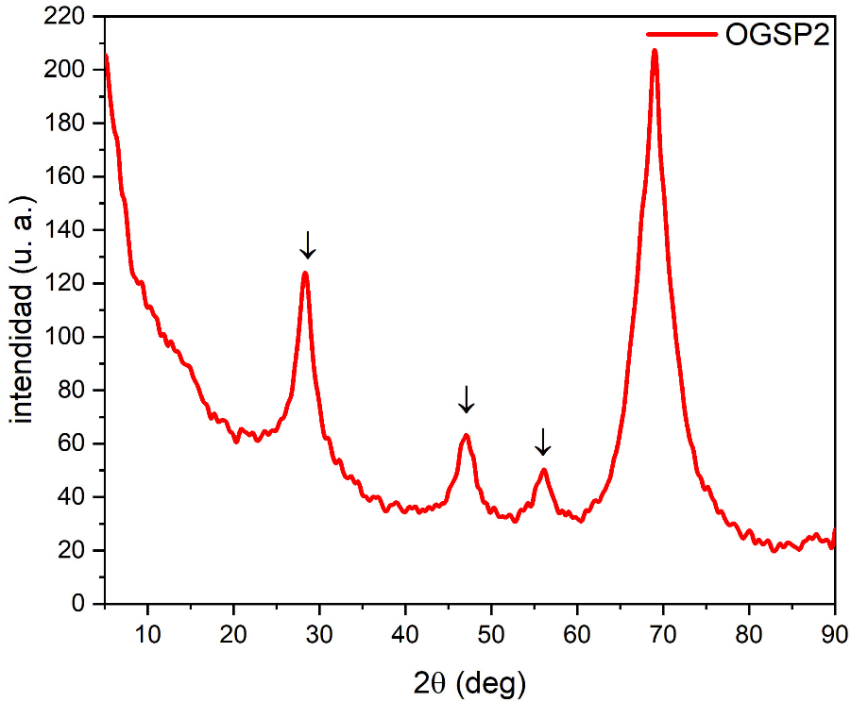
a)



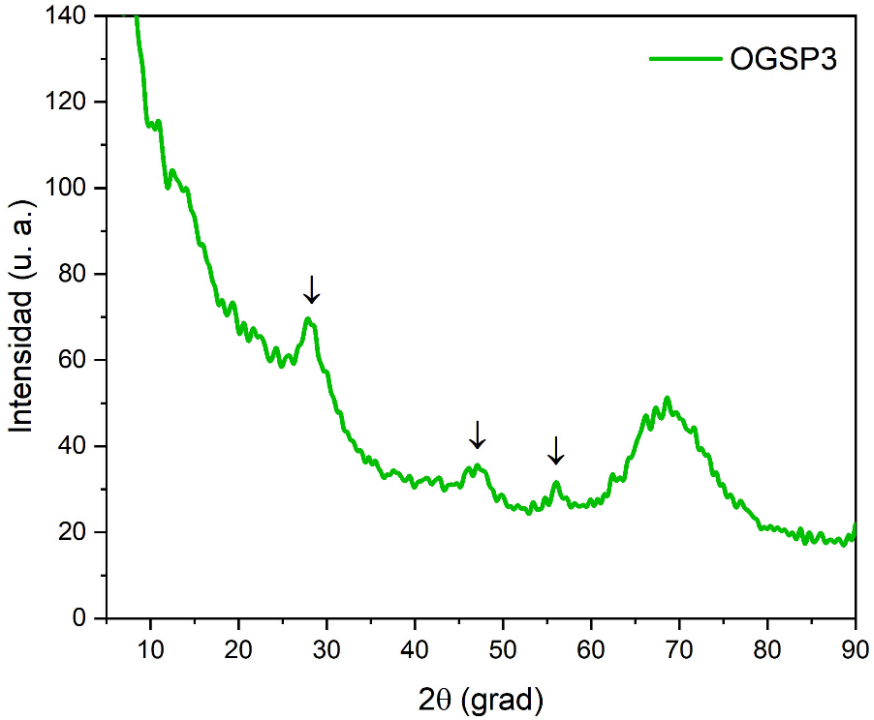
b)



c)


OGSP2
intendidad (u. a.)
2θ (deg)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
10
20
30
40
50
60
70
80
90

d)


OGSP3
Intensidad (u. a.)
2θ (grad)
0
20
40
60
80
100
120
140
10
20
30
40
50
60
70
80
90

e)

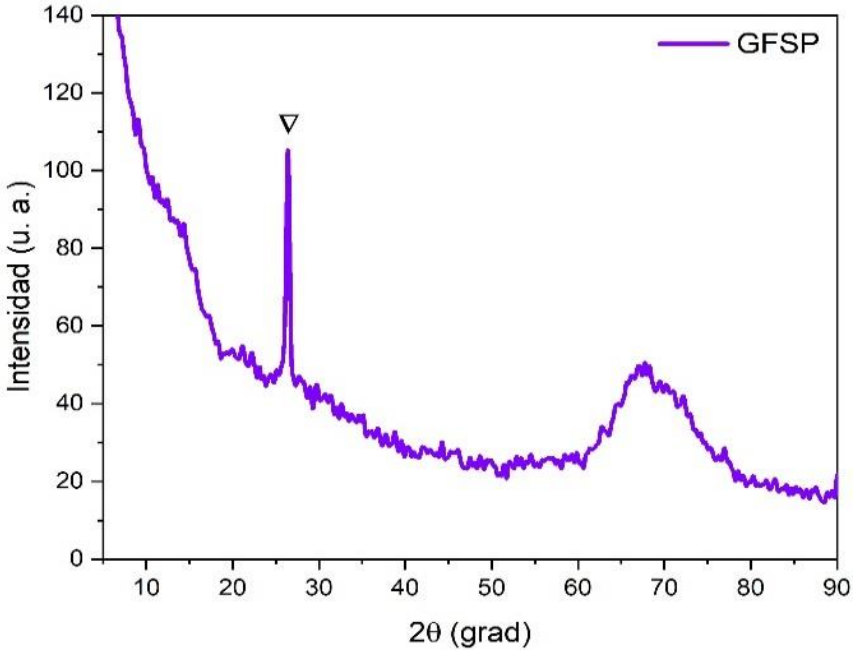


Figura 4.5. *Patrones DRX a) muestra de referencia rSP, b) muestra OGSP1, c) muestra OGSP2, d) muestra OGSP3 y e) muestra GFSP. Las flechas indican picos de difracción del silicio y el ensanchamiento so debido a la presencia del composito.*

El composito es un aglomerado de silicio cubierto por carbono, sin que se forme el compuesto carburo de silicio, pues el carbono solo recubre, semejante a una estructura tipo core-shell (Pan, 2022). Este argumento se sustenta en correlación con los resultados de mapeo elemental por EDS. Se empleó la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño promedio de los cristalitos. La Ecuación de Scherrer $D = K\lambda/Bcos\theta$, donde B es el ancho medio del pico, θ es el ángulo de difracción, λ la longitud de onda de rayos x, K es una constante. En este caso, se emplearon los tres picos de difracción (28.3°, 47.3° y 56.1°) y k = 0.89, resultando en 8.5 *nm*.

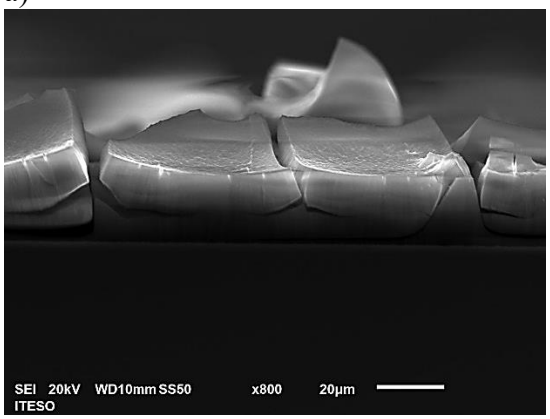
La morfología es estudiada mediante micrografías SEM, tomadas perpendiculares a la superficie de las muestras, la capa porosa se ubica superior de las imágenes conjuntadas en la Figura 4.6, las estimaciones del espesor de la capa se hicieron promediando los valores medidos durante las mediciones. La micrografía de la muestra de referencia se muestra en la Figura 4.6a, el espesor de la capa de SP es ~ 19.8 *μm*, valor que concuerda con la estimación gravimétrica (19.4 *μm*).

La micrografía de la muestra OGSP1 se presenta en la Figura 4.6b. El espesor de la capa porosa es ~ 40 *μm*, estimado en la micrografía, lo que corresponde al doble del espesor de la capa porosa del rSP; se asume que la adición de OG en el electrolito aumenta la velocidad de ataque.

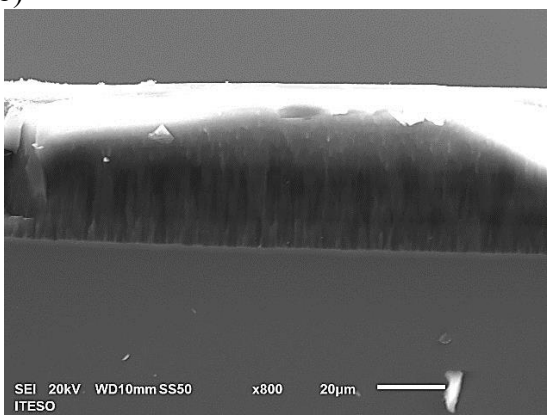
La micrografía de la Figura 4.6c corresponde a la muestra OGSP2, a la que se añadió OG, in situ, después de 30 minutos de iniciado el proceso de anodizado, y el proceso continuó durante otros 30 minutos. El espesor de la capa porosa estimado es de ~16.2 *μm*, ~3 *μm* menos que rSP. Se observó que el proceso de anodizado continúa al agregar OG al electrolito, pero la velocidad de ataque disminuye. En correlación con los resultados de XRD, EDS y Raman se observó que al interior de los poros se obtiene un composito de carbono-silicio, en el que el carbono cubre aglomerados de silicio.

La Figura 4.6d corresponde a la micrografía de la muestra OGSP3, en la que el OG se goteó, ex situ, sobre el SP. Se observa que una capa de óxido de grafeno se forma sobre la superficie del SP cubriendo los poros, esto se correlaciona con los resultados de EDS y Raman.

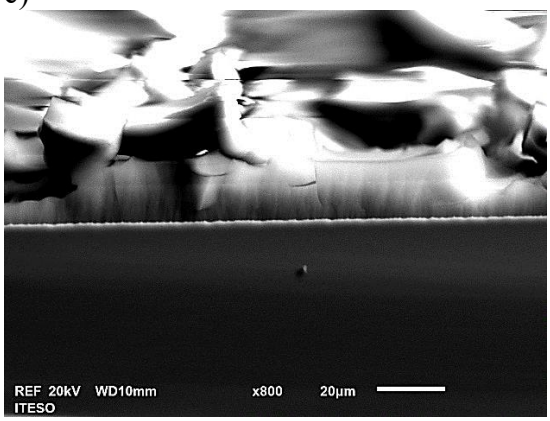
a)



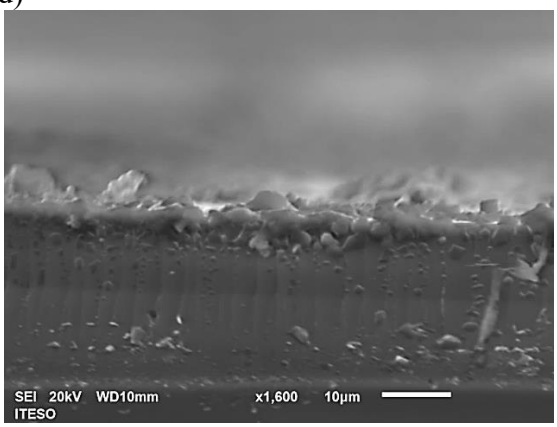
b)



c)



d)



e)

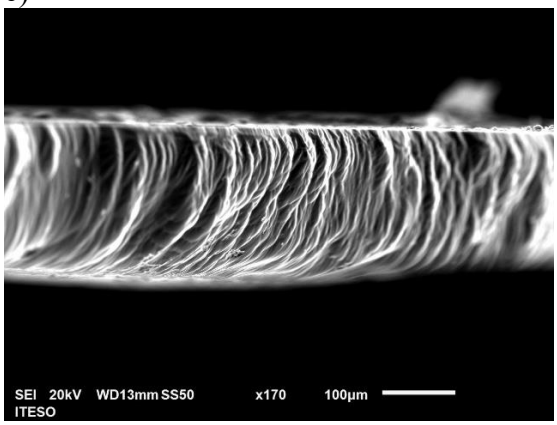


Figura 4.6. *Patrones DRX a) muestra de referencia rSP, b) muestra OGSP1, c) muestra OGSP2, d) muestra OGSP3 y e) muestra GFSP.*

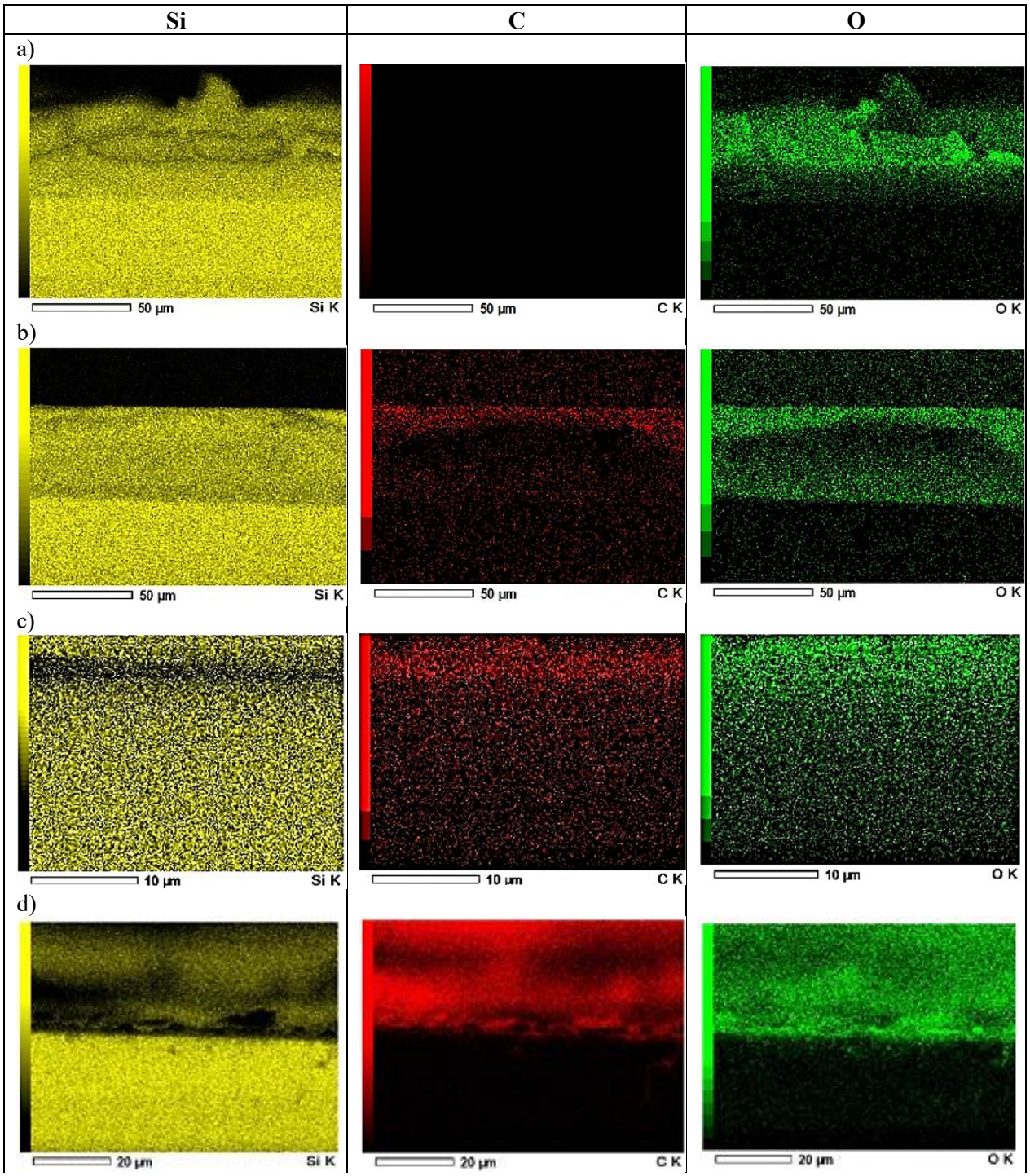
En la Figura 4.6e se presenta una micrografía de la muestra de GFSP, muestra que fue fabricada usando polvo de grafito en el electrolito. El espesor estimado de la capa porosa es ~160 *µm*, se observa que el espesor de la capa porosa aumenta cuando se utiliza polvo de grafito en el electrolito con respecto a la muestra de referencia rSP.

Los resultados indican que el SP se puede fabricar utilizando polvo de grafito en el electrolito, y que esta modificación aumenta la velocidad de ataque. Se propone que la capa porosa superior podría formarse durante los primeros 30 minutos del proceso, usando el electrolito sin modificar, y la velocidad de ataque aumenta al agregar polvo de grafito en el electrolito, al mismo tiempo, se propone que se forman compuestos de

carbono-silicio que se infiltren a medida que el ataque avanza hacia el bulk de silicio, correlacionando SEM con los resultados de XRD y EDS (presentados hacia adelante). Finalmente, cuando se detiene el proceso de grabado, las estructuras observadas sobre la capa porosa podrían depositarse debido a la precipitación de las especies en el electrolito.

Se utilizó espectroscopía de dispersión de energía (EDS), durante las mediciones SEM, para mapear átomos de Si, C y O en las muestras, organizados en columnas; los resultados se muestran en la Figura 4.7, en el que las muestras están organizadas en filas. El mapeo EDS se realizó perpendicular a la superficie de las muestras; en todos los casos, la superficie (nivel de vacío) está en la parte superior de las imágenes. La Figura 4.7a muestra el mapeo EDS de la muestra de referencia rSP, se observa que en la superficie predominan átomos de O, y que no contiene C. El mapeo EDS de la muestra OGSP1 se muestra en la Figura 4.7b, se observa una diferencia de densidad de Si, los que permite diferenciar a la capa porosa, identificado como el área de menor densidad, del bulk de Si, donde la densidad es mayor debido al volumen de Si. La presencia de C y O son distinguibles, con una mayor densidad en la superficie, formando un composito de carbono-silicio sobre la superficie, preferentemente, en correlación con los resultados de DRX y Raman.

El mapeo EDS de la muestra OGSP2 se muestra en la Figura 4.7c, la presencia de Si, C y O es observable a lo largo de la vertical, donde C y O se infiltran en la matriz de SP, esto se atribuye a que dentro de la capa de SP se forma y deposita un composito de carbono-silicio durante el proceso de fabricación, pero con una densidad baja, por estas razones, no es detectable en las caracterizaciones de rayos X y Raman (el Raman fue tomado en la superficie de las muestras).


Si
C
O
a)
50 µm
Si K
50 µm
C K
50 µm
O K
b)
50 µm
Si K
50 µm
C K
50 µm
O K
c)
10 µm
Si K
10 µm
C K
10 µm
O K
d)
20 µm
Si K
20 µm
C K
20 µm
O K

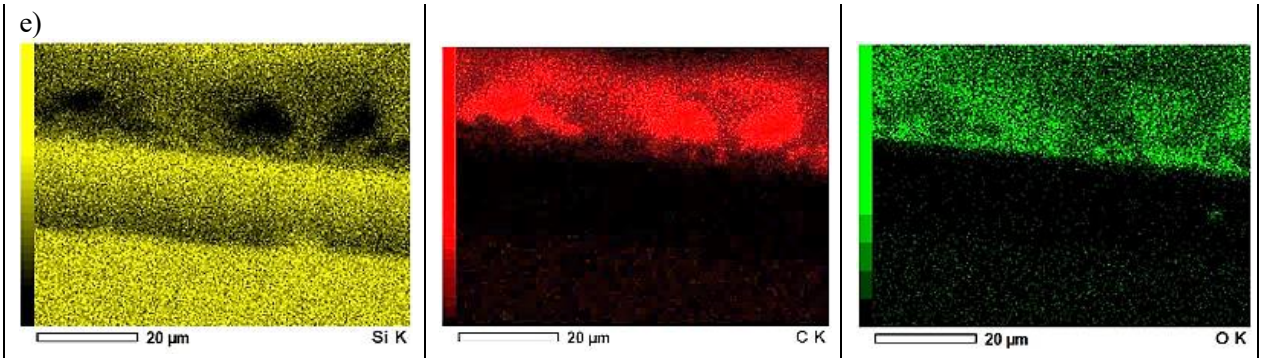


Figura 4.7. *Mapas EDS tomados transversalmente, los átomos de Si, C, y O están mapeados de izquierda a derecha. a) rSP, b) OGSP1, c) OGSP2, d) OGSP3, y e) GFSP.*

El mapeo EDS de la muestra OGSP3 se muestra en la Fig. 4.7d. La línea oscura en el mapa de Si marca la superficie de la muestra. Debajo de esta línea, la densidad de Si corresponde a la matriz de SP. El mapeo de C y O indica que el C no se ha introducido, en su lugar se forma una capa de óxido de grafeno en la superficie (correlacionado con los resultados Raman) sobre la capa de SP. En la interfaz, entre la capa de OG y la matriz de SP, podría formarse el compuesto carbono-silicio (donde el diámetro de los poros es mayor), acorde con los resultados de DRX.

La Figura 4.7e muestra el mapa EDS de la muestra GFSP. En el mapeo de Si es posible apreciar tres zonas. En la zona superior se observan estructuras sobre la superficie de la muestra, la zona intermedia corresponde a una capa porosa (capa porosa superior), la zona inferior corresponde a una segunda capa porosa (capa porosa inferior), que crece en dirección del bulk de Si. La densidad de átomos de Si, C y O en el mapeo de la zona superior indica que las estructuras están compuestas de C y O. El mapeo en la zona media, capa porosa superior, muestra la presencia de O, pero la ausencia de C, por lo que se asume que el composito carbono-silicio no está presente. En la tercera zona, capa porosa inferior, se observa que la formación de una capa porosa gruesa. La presencia de átomos de C y O, en la capa porosa inferior, es detectable, como muestra el mapeo. Se asume que el compuesto de carbono-silicio se forma y se infiltra a medida que el ataque avanza hacia el bulk de Si cuando se agrega polvo de grafito en el electrolito. Por otro

lado, las estructuras en la superficie de la muestra podrían depositarse debido a la precipitación de las especies en el electrolito cuando se detiene el grabado.

En la Tabla 4.1 se presenta el porcentaje atómico de la composición elemental de las muestras. Los resultados indican que no existen diferencias significativas entre las muestras OGSP1 y OGSP2 con respecto al porcentaje de C. La diferencia en porcentajes entre Si y C se relaciona con diferencias en espesor de capa porosa, según el análisis y los resultados de SEM. La cantidad de C en la muestra OGSP3 se atribuye al método de fabricación, en el que el OG se goteo sobre la superficie de la muestra, formando una capa de óxido de grafeno sobre ella, lo que se puede observar en el mapeo EDS y en los resultados de Raman, como se muestra más adelante. La muestra GFSP contiene un mayor porcentaje de C, como se mostró, la muestra tiene un pico DRX remanente en 26.4° (200), perteneciente al grafito, además de una capa porosa más gruesa, acorde con DRX y SEM, respectivamente. Así, el mayor contenido es el de C, cuyos átomos están presentes no sólo en el SP, también en la superficie como muestra.

Tabla 4.1. *muestras mapeadas por EDS con porcentaje de porosidad.*

muestra	Si (%)	C (%)	O (%)
rSP	87.35	4.39	8.26
OGSP1	57.36	29.48	13.16
OGSP2	59.53	29.70	10.77
OGSP3	13.60	54.31	32.09
GFSP	20.11	67.33	12.56

La composición química se estudió mediante espectroscopía Raman, obtenida a temperatura ambiente, Figura 4.8. Los espectros se obtuvieron realizando mediciones en la superficie de las muestras y se utilizan para determinar si el composito de carbono-

silicio forma una capa en la superficie. Los resultados se muestran en la Figura 4.8a. La banda a ~520 cm^{-1} corresponde una rama óptica transversal (TO) del tipo Stokes de primer orden de Si. Se propone que el monohidruro de silicio (3/4 SiH) se forma sobre la superficie porosa del silicio durante al proceso de anodizado (G.S. Higashi, 1990). En los espectros Raman de la Figura 4.8b, el efecto de los modos Si-H es visible mediante como un ensanchamiento de la banda TO del Si a números de onda más bajos (200-500 cm^{-1}) (Gebavi, 2019). En el espectro Raman de una muestra de Si, los modos Si-O-Si son observables a 400-700 cm^{-1}. Se observa una banda en los espectros Raman de OGSP1 y OGSP2 a ~520 cm^{-1}, que es asimétrica (más ancha a la izquierda), con respecto al espectro Raman de la muestra rSP, atribuida a modos vibracionales de Si-H y Si-O-Si. Este efecto no es observable en la muestra GFSP, en donde el modo relacionado con Si se ha desplazado hacia la derecha (~529 cm^{-1}) y es simétrico con un ancho total en la mitad del máximo (FWHM) de 12.2 cm^{-1}. Se ha reportado que el ensanchamiento de la banda es debido a los modos Si-H y podría usarse para evaluar la homogeneidad en la superficie del silicio (Gebavi, 2019). Suponemos que el grafito, que se utiliza in situ junto con la formación de SP, cambia la superficie del SP, evitando la formación de Si-H y Si-O-Si. Los modos Raman Si son sensibles a la tensión, el tamaño y la cristalinidad, y el efecto de esto es observable en la posición, forma y FWHM del pico.

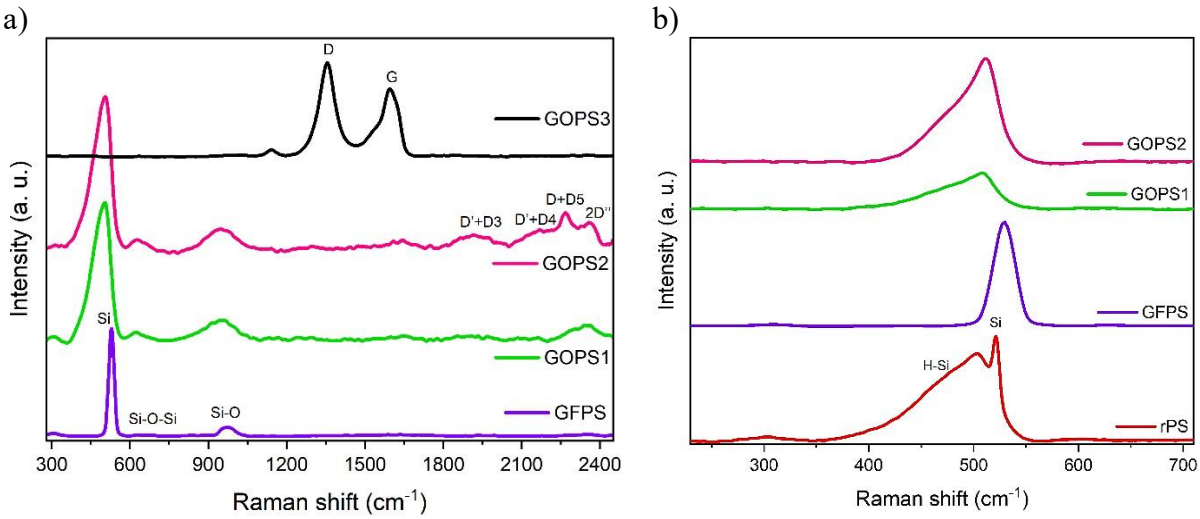


Figura 4.8. *Espectros Raman tomados perpendicularmente a la superficie de las muestras. a) Espectros Raman de 200-2400 cm⁻¹, la banda a ~ 303 cm⁻¹ corresponde al modo 2TA del Si. b Raman espectros de 200 700 cm⁻¹, la etiqueta rSP corresponde a la muestra de referencia de silicio poroso, donde la banda a 520 cm⁻¹ es relacionado con el modo TO de Si*

El espectro de segundo orden (2TO) para Si ~1050 cm^{-1} es más débil (Figura 4.8a). El efecto del ensanchamiento de la banda también es detectable en los espectros pertenecientes a las muestras GFSP, OGSP y OGSP2, pero estos son modos Si-O. Los modos Si-O son observables en el espectro Raman de Si en 850-1060 cm^{-1}. El espectro Raman de primer orden (stokes) a ~1580 cm^{-1} (llamada banda G) que está relacionado con el enlace C-C es demasiado débil para ser discernible en los espectros Raman de las muestras que se fabricaron in situ (GFSP, OGSP1, OGSP2). Sin embargo, la presencia de C es detectable en las mediciones de EDS, para estas mismas muestras y sus patrones de XRD están alterados. Esto es más notable en la muestra GFSP, donde el pico de difracción del grafito está presente en 26.4° (002). La penetración del haz en Raman es de alrededor de 3 *μm*, cuando se usa una longitud de onda de excitación de 632 *nm*, pero el área superficial de las muestras es alta debido a la porosidad, y la intensidad de los modos relacionados con el carbono, es débil con respecto a la intensidad de las bandas de Si. La determinación fiable del alótropo de carbono no es posible, debido a la pequeña cantidad del composito en la superficie, y la baja intensidad de las bandas Raman. Se asume que el composito no forma una capa sobre la superficie de la muestra, sino que se forma en el interior del SP. La banda D ubicada ~ 1350 cm^{-1} (banda de desorden de carbono) y la banda G son detectables solo en la muestra OGSP3 (Figura 4.8a) cuando el OG se gotea sobre la superficie de SP, posterior al proceso de fabricación, formando una capa. Las bandas D y G no son detectables en las otras muestras (GFSP, OGSP1, OGSP2) porque en esos casos el compuesto de carbono-silicio se forma dentro de la matriz de SP. En la muestra OGSP3, las bandas D y G son visibles con una relación de intensidad I_D/I_G de 1.19, lo que se puede asociar con un depósito superficial de óxido de grafeno.

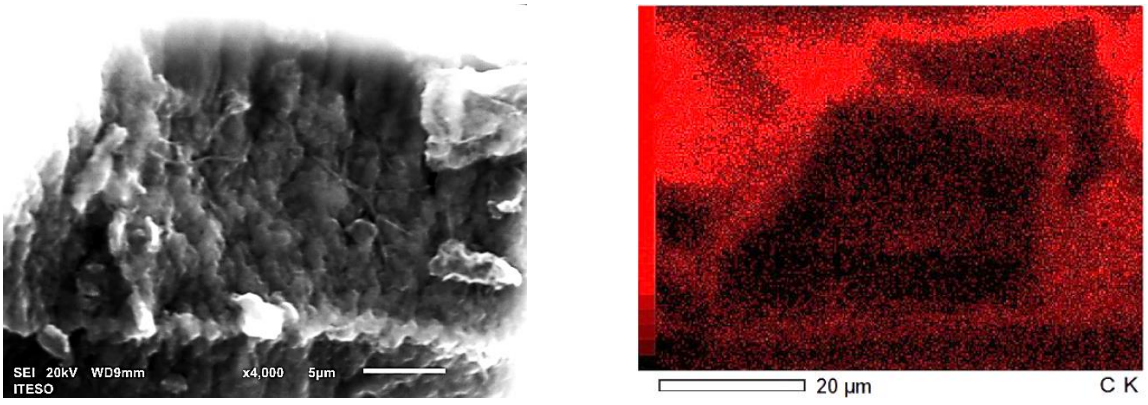
Zólyomi, 2011, reportó el calculó de un espectro Raman para grafeno en el rango de 1700-2300 cm^{-1}, lo que atribuye a las bandas de doble resonancia, que se producen para combinaciones de fonones acústicos y/u ópticos (Zólyomi, 2011). La intensidad de las

bandas D'+D3(~1900 cm^{-1}), D'+D4 (~2160 cm^{-1}), D+D5 (2260 cm^{-1}) y 2D'' (~2360 cm^{-1}) son de intensidad menor que la intensidad de la banda G. En nuestro caso, estas bandas podrían estar relacionadas con el contenido de carbono en el composito, que se forma durante el proceso de electrólisis, pero esto necesita ser estudiado con más profundidad.

La morfología superficial del SP es diferente de la de la superficie del silicio cristalino, debido a las características a nanoescala del SP. Se han propuesto diversas reacciones químicas para la formación de SP, pero en general, se acepta que los átomos de Si producen iones de hexafluorosilano (SiF_6^{-2}) durante el amodizado; por lo que se propone que cuando se agrega OG al electrolito, in situ, podrían aparecer iones C, H y O debido a la disolución de OG. Los iones C podrían interactuar con los enlaces Si-Si (Si-Si 215-250 kJ mol^{-1}) y Si-H (Si-H 323 kJ mol^{-1}), formando el composito carbono-silicio. Este efecto es más observable en la muestra GFSP, donde la banda TO es simétrica porque se los modos de los enlaces Si-H se observan disminuidos.

Composito carbono-silicio

El mapeo EDS, que se muestra en la Figura 4.9, corresponde a la muestra OGSP2. Se puede apreciar que átomos de C forman una capa sobre aglomerados de silicio, en las paredes de SP. Los compositos de carbono-silicio generalmente se presentan como estructuras de core-shell (M.X. Ren, 2022), (W. Jie, 2022), en este caso, el núcleo es de aglomerados de silicio recubiertos por un alótropo de carbono, obtenidos al usar óxido de grafeno en el electrolito. Correlacionando los resultados XRD, Raman y EDS se descarta la formación de carburo de silicio.



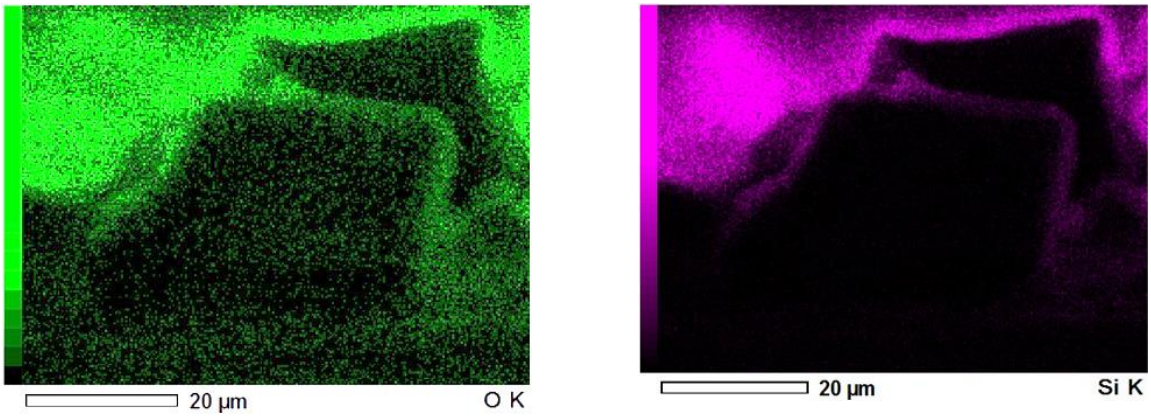


Figura 4.9. *Mapa EDS de la superficie de la muestra OGSP2. Se observa que átomos de C y O rodean aglomerados de Si.*

Se obtuvieron espectros de fotoluminiscencia (PL), a temperatura ambiente, de las muestras se muestran, los resultados se presentan en la Figura 4.10. Las muestras OGSP1 y OGSP2 presentaron PL visibles a temperatura ambiente, lo que se muestra en las fotografías de la figura 4.11. La emisión de PL de la muestra rSP está relacionada con el grado de confinamiento cuántico y el estado químico en su superficie. Los picos de emisión que se observan a 698 *nm* y 628 *nm* y están marcados con líneas discontinuas para utilizarse como referencia. La posición de los picos de PL de la muestra OGSP1 es la misma que la de la muestra de rSP pero con mayor intensidad. En este caso no se observó ningún efecto relacionado con la incorporación de OG al electrolito.

Esto se correlacionó con DRX, donde el difractograma parecía pertenecer a una muestra donde solo está presente SP.

Por otro lado, las caracterizaciones XRD, EDS y Raman, indican la presencia de un composito de carbono-silicio en las muestras OGSP2 y OGSP3 en el interior de los poros del SP. Observando el espectro PL de las muestras OGSP2 y OGSP3, se propone que el compuesto de carbono-silicio modificó el estado químico de la superficie del SP. Esto cambió la emisión de PL de 12 *meV* y 25.8 *meV* a energías más altas en las muestras OGSP2 y OGSP3, respectivamente; en comparación a la emisión de 698 *nm* de la muestra rSP. La intensidad y el cambio de posición de los picos de PL se atribuyen a los grupos carbonilo dentro del SP, donde la recombinación radiactiva de pares de

electrones-huecos interactúa con la superficie del SP, aumentando así el proceso de recombinación radiactiva (H.T. Hussein, 2019).

En el espectro de la muestra GFSP se presenta una banda ancha ~611 *nm* , se sugiere que esta banda cambió a mayor energía debido a que el composito carbono-silicio modifica la superficie química del SP, formando grupos carbonilo, aniquilando la emisión de PL (J. Wu, 2021). En correlación con Raman, se propone que, cuando se utiliza grafito en el electrolito, los átomos de carbono se depositan en el SP, cambiando así la superficie porosa, lo que evita la formación de Si-H y Si-O-Si, lo que provoca la extinción de la PL.

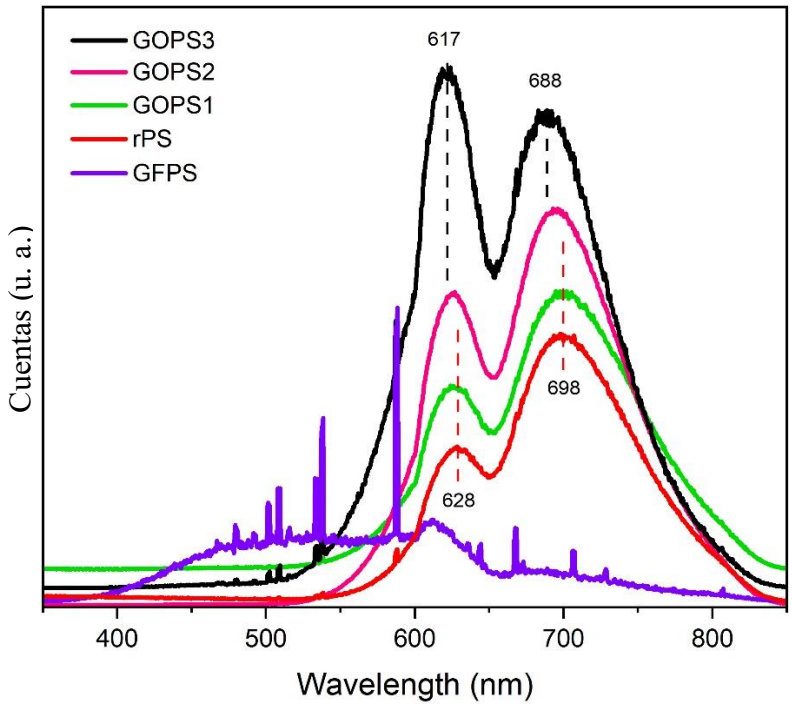


Figura 4.10. *Espectros de fotoluminiscencia de las muestras. Las líneas discontinuas se utilizan como referencia para marcar el desplazamiento de los picos de emisión con respecto a la muestra rSP*

Capítulo 5. Conclusiones

Conclusiones

A partir de los resultados del trabajo realizado se desprenden las siguientes conclusiones:

Se concluye que el método de Hummers modificado es una ruta de oxidación química efectiva, que resulta en OG a partir de polvo de grafito. En este trabajo se reprodujo el dicho método, adecuando las proporciones a las condiciones de Laboratorio. Acorde con los resultados de rayos X, el material obtenido es OG con un apilamiento de ~8 *nm* y espaciado entre capas es de ~ 1 *nm*.

Con base en los resultados de gravimetría y SEM, se concluye que los gráficos de porcentaje de porosidad y velocidad de ataque, ambos en función de la densidad de corriente, permiten estimar correctamente la densidad de corriente y el tiempo de ataque para fabricar silicio poroso con condiciones controladas. El ajuste polinómico permite determinar la J necesaria para obtener porcentajes de porosidad entre 40 y 75 % con densidades de corriente entre 5 y 80 mA/cm^2.

Las imágenes SEM de las muestras infiltradas con grafito in situ permiten concluir que, la velocidad de ataque aumenta al agregar polvo de grafito en el electrolito, durante la fabricación de silicio poroso, lo que aumenta el espesor de capar porosa, mantenido el porcentaje de porosidad.

De los resultados de la infiltración con OG in situ se concluye que, en la fabricación de silicio poroso, la incorporación de OG en el electrolito promueve la formación de un composito de carbono-silicio en las paredes de los poros del SP.

El análisis de los resultados EDS indican que el composito carbono-silicio consiste en aglomerados de silicio recubiertos por carbono.

Trabajo a Futuro

1. Se propone estudiar la concentración de OG en el electrolito, con el fin de evaluar la posibilidad de fabricar silicio poroso recubierto de manera conformal con carbono.
2. Estudiar la aplicación del OG infiltrado en silicio poroso para fabricar supercapacitores y cómo ánodo para baterías.
3. Estudiar las condiciones experimentales de fabricación de silicio poroso con grafito, a fin de determinar la razón de cambio en la velocidad de ataque, en función de la cantidad de polvo de grafito agregado al electrolito.
4. Estudiar la biocompatibilidad del silicio poroso infiltrado con OG para sustentar organismos y compuestos orgánicos.
5. Trabajar con dinámica molecular para obtener modelos de silicio poroso infiltrados con óxidos conductores (óxido de zinc y oxido de galio).

Bibliografía

Ali Ammar, A. M.-E. (2016). Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arabian Journal of Chemistry, 9*, 274-286. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.006

Balaguer, P. (2020). Estudio de la influencia del electrodo en el proceso de fabricación de sensores fotónicos de silicio poroso. Valencia, España. doi:Universidad de Valencia

Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149*, 249-259.

Carbonó de la Rosa, M. E. (2023). *Desarrollo de un Método para la Detección Temprana de Fallas en Baterías de Ion de Litio.* Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Energías Renovables.

Castrejón Martínez, J. P. (2024). *Desarrollo de un inmunosensor óptico basado en silicio poroso funcionalizado para la detección de biomarcadores de COVID-19.* Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Morelos: Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Colin Becerril, N. (2022). Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso. *Tesis de maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*.

Cruz-Navarro, J. H.-G. (2020). Novel applications of metal-organic frameworks (MOFs) as redox-active materials for elaboration of carbon-based electrodes with electroanalytical uses. *Coordination Chemistry Reviews, 412*. doi:10.1016/j.ccr.2020.213263

Cuevas Arteaga, C. (. (2018). Caracterización electroquímica, mecánica y fotocatalítica de películas nanotubulares de TiO_2 fabricadas mediante oxidación anódica. *Universidad Autónoma del Estado de México*. Obtenido de http://riaa.uaem.mx/handle/20.500.12055/620

Domingo, C. L. (2019). Method for obtaining a graphene oxide aerogel. *Patente, ICMAB*. Retrieved from http://hdl.handle.net/10261/243983

errano Nava, M. E. (2019). Síntesis y caracterización de la aleación NiAl+Cu por aleado mecánico, para posibles aplicaciones en energías. *Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Morelos*. Obtenido de http://riaa.uaem.mx/handle/20.500.12055/856

Farivar, F. Y. (2021). Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. *MDPI journals, 7*(2). Obtenido de https://doi.org/10.3390/c7020041

Fedorov, A. S. (2022). Thermal properties of porous silicon nanomaterials. *Materials, 15*(23). Obtenido de https://doi.org/10.3390/ma15238678

Frías, E. V. (2015). El fascinante mundo de los diamantes. *Academia de Ciencias de Morelos*.

G.S. Higashi, Y. C. (1990). Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface. *Appl. Phys. Lett., 56*, 656–658. Obtenido de https://doi.org/10.1063/1.102728

García, L. P. (2023). Emerging Trends in Electrodeposition for Optoelectronic Devices. *Materials Today, 78*(9), 1124-1138.

Ge, D. R. (2022). Investigación experimental sobre los límites de daño y formación en materiales de silicio poroso mediante el método de grabado electroquímico. *Journal of Materials Research , 39*(4), 876–886.

Gebavi, H. R. (2019). Nanocables de silicio como material sensorial para espectroscopia Raman de superficie mejorada. *Silicon , 11*, 1151–1157. Obtenido de https://doi.org/10.1007/s12633-018-9906-0

Gentsar, P. V. (2019). Optical Properties of Porous Silicon p-Si (100). *Physics and Chemistry of Solid State, 20*(13), 264–268. Obtenido de https://doi.org/10.15330/pcss.20.3.264-268

González Ramos, D. M. (2019). *Estudio de sensado de CO2 con estructuras de óxido de estaño-silicio poroso modificado con Pt/Pd.* Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas. Morelos: Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

Gózalez, F. S. (2011). *Estudio de Sensor de Gas Basado en Silicio Poroso Tipo-n y Tipo-p, Expuesto a Etanol y Acetona.* Benemerita Universidad Autonoma de Puebla, Facultad de Ciencias de la Electrónica, PUEBLA.

Guo, H. &. (2020). Recent Advances in Graphene and Graphite: Properties and Applications. *Materials Today Physics, 14*, 694-698. doi:https://doi.org/10.1016/j.mtphy.2020.100309

Gupta, T. (2018). Graphene. In Carbon. *Springer International Publishing.*, 197-223. Obtenido de https://doi.org/10.1007/978-3-319-66405-7_7

H.T. Hussein, U. N. (2019). Synthesis of graphene on porous silicon for vapor organic sensor by using photoluminescence. *Optik (Stuttg), 180*, 61–70. Obtenido de http s://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.222

Hernandez, J. L. (2022). Medical applications of porous biomaterials: Features of porosity and tissue-specific implications for biocompatibility. *Advanced Healthcare Materials, 11*(9). Obtenido de https://doi.org/10.1002/adhm.202102087

Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature Materials, 9*(11), 868-871. doi:10.1038/nmat2885

Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society, 80*(6), 1339.

J. Saint, M. M. (2007). Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composites. *Adv. Funct. Mater, 17*, 1765–1774. Obtenido de https://doi.org/10.1002/ADFM.200600937

J. Wu, W. X. (2021). Solid-state photoluminescent silicone-carbon dots/dendrimer composites for highly efficient luminescent solar concentrators. *Chem. Eng J., 422*. Obtenido de https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130158

Jia, H. L. (2020). Estructuras de silicio porosas jerárquicas con una resistencia mecánica extraordinaria como ánodos de baterías de iones de litio de alto rendimiento. *Nat Commun, 11*, 1474 . Obtenido de https://doi.org/10.1038/s41467-020-15217-9

Jiménez-Vivanco, M. R. (2020). *FOTODETECTOR DE InGaN, SINTONIZADO CON FILTROS AUTOSOSTENIDOS DE Si-SiO2 EN EL UV.* Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Karume, I. B. (2023). Impact of carbonization conditions and adsorbate nature on the performance of activated carbon in water treatment. *BMC Chemistry, 17*(162). doi:https://doi.org/10.1186/s13065-023-01091-1

Khan, M. A. (2020). Advances in Surface Plasmon Resonance-Based Sensors: A Review. *Sensors, 20*(22), 6465. doi:doi:10.3390/s20226465

Kumar, P. &. (2020). Recent Advances in Porous Silicon: Synthesis, Properties, and Applications. *Materials Today, 34*, 12-24. doi: https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.08.003

Lascaud, J., Defforge, T., Certon, D., Valente, D., & Gautier, G. (2017). In-depth porosity control of mesoporous silicon layers by an anodization current adjustment. *Journal of Applied Physics, 122*(21).

Lauerhaas, J. M., & Sailor, M. J. (1993). Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. *Science, 261*(5128), 1567-1568.

Li, J. &. (2021). Recent Advances in Electrochemical Deposition of Semiconductors for Electronics and Optoelectronics. *Advanced Functional Materials, 31*(16), 3616-3622. doi:https://doi.org/10.1002/adfm.202009567

Li, W. e. (2021). Recent progress in porous silicon for lithium-ion battery applications. *Nano Energy, 80*. Obtenido de https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105491

Li, Z. Y. (2021). A review on the chemical exfoliation of graphene and its derivatives. *Carbon, 175*, 165-182. doi:doi:10.1016/j.carbon.2020.12.011

Liao, Y. L. (2021). The promotion and inhibition effect of graphene oxide on the process of microbial denitrification at low temperature. *Bioresource Technology, 340*. Obtenido de https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125636

Liu, X. W. (2020). Effects of graphene oxide on microstructure and mechanical properties of graphene oxide-geopolymer composites. *Construction and Building Materials*, 247. Obtenido de https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118544

Liu, Y. e. (2023). Recent Advances in the Chemical Functionalization of Carbon Materials: Synthesis and Applications. *Materials Today Chemistry, 28*. doi:10.1016/j.mtchem.2023.100941

López Gómez, F. A.-M.-M. (2023). Procedimiento de obtención de grafeno/óxido de grafeno reducido a partir de la masa negra de baterías de ion litio desechadas de automóviles eléctricos o híbridos. *(CENIM) Patentes*.

M.X. Ren, C. H. (2022). Mesoporous silicon nanocubes coated by nitrogen-doped carbon shell and wrap ped by graphene for high performance lithium-ion battery anodes. *Ceram. Int, 48*, 4812–4820. Obtenido de https://doi.org/10. 1016/J.CERAMINT.2021.11

Manchester, T. U. (s.f.). *Discovery of Graphene*. Obtenido de Graphene: https://www.graphene.manchester.ac.uk/learn/discovery-of-graphene/

Marcano, D. C. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4806-4814.

Mena Trillo, M. J. (2020). Preparación mediante electrospray de sensores de grafeno para la detección a temperatura ambiente de contaminantes atmosféricos. *Universidad Politécnica de Madrid*. Obtenido de https://orcid.org/0000-0002-8743-6514

N.A. Nismy, K. J. (2011). Photoluminescence quenching in carbon nan otube-polymer/fullerene films: carbon nanotubes as exciton dissociation centres in organic photovoltaics. *Adv. Mater, 23*, 3796–3800.

Nogal, U., Sánchez-Nájera, J. C., Hernández-Oliva, N., Luviano, L., Rojas, A., Hernández-Wong, J., . . . Calderón, A. (2023). Silicio poroso, elaboración, formación y aplicaciones. *Lat. Am. J. Phys. Educ, 17*(2).

Nogal, U., Sánchez-Nájera, J. C., Hernández-Oliva, N., Luviano, L., Rojas, A., Hernández-Wong, J., . . . Calderón, A. (2023). Silicio poroso, elaboración, formación y aplicaciones. (n. P. Nacional, Ed.) *Latin American Journal of Physics Education, 17*(2).

Novoselov, K. S. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science, 306*(5696), 666-669. doi:10.1126/science.1102896

Ospina de la Cruz, C. A. (2021). Modelo analítico para la síntesis de estructuras de silicio poroso con gradientes laterales. *Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Morelos*.

Pan, Q. (2022). Comparing the electrochemical performance of silicon/N-rich carbon composite-based anode material preparedby hot- drying and freeze-drying methods. . *Int. J. Electrochem. Sci, 17*, 220446 . Obtenido de https://doi.org/10.20964/2022.04.01

Park, Y. Y.-H. (2019). Photoluminescent and biodegradable porous silicon nanoparticles for biomedical imaging. *Journal of Materials Chemistry, 7*(41). Obtenido de https://doi.org/10.1039/C9TB01042D

Praveenkumar, S. L. (2019). An experimental study of optoelectronic properties of porous silicon for solar cell application. *Optik, 178*, 216-223. Obtenido de https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.09.176

Ramírez Porras, A. (2005). *Aplicación del análisis de ruido flicker para la optimización estructural del silicio poroso como material básico en la producción de nuevos sensores y diodos emisores de luz.* (S. d. Eléctrica, Ed.) Costa Rica: Universidad de Costa Rica.

Ríos, E. A.-B. (2020). SILICON NANOSTRUCTURES IN BIOMEDICINE AND BIOTECHNOLOGY. *Momento, 60*(18), 18-33. doi:10.15446/mo.n60.78272

Romero Correa, J. O. (2023). Evaluación de scaffolds de PCL y óxido de grafeno para aplicaciones biomédicas. *Trabajo de grado, Universidad Autónoma de Occidente*. Obtenido de https://red.uao.edu.co/entities/publication/c4f30e4d-a046-4217-9cf9-e91a8ce99d3f

Salavati Hamedani, M. R. (2022). Optimization of antibacterial, physical and mechanical properties of novel chitosan/olibanum gum film for food packaging application. *Polymers, 14*(19). Obtenido de https://doi.org/10.3390/polym14193960

Semenova, O. P. (2020). Porous Silicon Capacitor Structures with Embedded Barium Strontium Titanates. *Theor Found Chem Eng, 54*, 1014–1019. Obtenido de https://doi.org/10.1134/S0040579520050218

Sepúlveda Recendez, V. (2022). *Preparación de carbón activado utilizando un carbón hidrotermal a partir de cáscara de nuez pecana para supercapacitores con diseño asimétrico.* Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas.

The Nobel Prize in Physics 2010. (19 de 06 de 2024). *NobelPrize.org*. Obtenido de Nobel Prize Outreach AB 2024: https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary

Toh, S. Y., Loh, K. S., Kamarudin, S. K., & Daud, W. R. (2014). Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal, 251*, 422-434.

Toral, G. M. (2023). *Caracterización de películas de silicio poroso como película antirreflejante en celdas solares obtenida por reacción química.* Ciudad de México: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

Torres Valencia, D. D. (2023). Síntesis y caracterización de compuestos de zeolita con óxido de grafeno reducido para la remoción de metales pesados. *Escuela Superior Politécnica de Chimborazo*. Obtenido de http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/20316

W. Jie, G. C. (2022). Carbon-coated mesoporous silicon shell-encapsulated silicon nano-grains for high performance lithium-ion batteries anode. *Carbon , 192*, 277–284. Obtenido de https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.0 2.063

Wang, Y. &. (2021). Recent Developments in Porous Silicon Photonics: Properties, Fabrication, and Applications. *Advanced Optical Materials, 9*(1). doi:https://doi.org/10.1002/adom.202001664

Wang, Y. L. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC Advances, 10*, 15328-15345. Obtenido de https://doi.org/10.1039/D0RA01068E

Wang, Y. Z. (2019). A review of the Hummers method: The effects of oxidation conditions on the structure and properties of graphene oxide. *Journal of Materials Science, 54*(4), 2378-2395. doi:doi:10.1007/s10853-018-03288-2

Xiang, B. A. (2021). Graphene-encapsulated blackberry-like porous silicon nanospheres prepared by modest magnesiothermic reduction for high-performance lithium-ion battery anode. *Rare Met, 40*, 383-392. Retrieved from https://doi.org/10.1007/s12598-020-01528-9

Xu, Y. e. (2022). Porous silicon-based materials for biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics, 211*. Obtenido de https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114365

Zhang, F. Y. (2022). Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications. *Composites A: Applied Science and Manufacturing, 151*, 1079-1085. Obtenido de https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107051

Zhang, Q. &. (2022). Recent Advances in Electrochemical Deposition of Semiconductor Materials: Challenges and Perspectives. *Journal of Materials Science, 57*(5), 1872-1895. doi:https://doi.org/10.1007/s10853-021-05875-2

Zhang, Y. (2021). Recent developments in carbon nanotube research: Properties and applications. *Carbon Materials Science, 43*(3), 415-429.

Zhou, X. (2020). Recent advances in fullerene chemistry and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20*(8), 1256-1268.

Zhu, Y. M. (2020). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials, 32*(22), 3210-3228. doi:doi:10.1002/adma.201901748.

Zólyomi, V. &. (2011). Phonon bands in graphene: A study of phonon dispersion and Raman spectrum. *Physical Review B, 84*(11). Obtenido de https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.113406