



Programa de Doctorado en Ciencias
Universidad Nacional de Educación a Distancia
Madrid, Septiembre de 2019

**ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN DE ESFERAS
HIDROFÓBICAS COMPUESTAS POR MATERIALES
CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS SOPORTADOS EN
 γ -ALÚMINA PARA SU APLICACIÓN COMO
CARBOCATALIZADORES.**

Feliciano Calvo Castañera

Memoria para optar al grado de
Doctor en Ciencias

Dirigida por

Dr. D Ángel Maroto Valiente
Profesor Titular de Universidad Dpto.
de Química Inorgánica y Química
Técnica (UNED)

Dr. D. Jesús Álvarez Rodríguez
Profesor Contratado Doctor
Dpto. de Química Orgánica y Química
Técnica (UNED)

Este trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) bajo la dirección del Dr. D Ángel Maroto y la subdirección del Dr. D. Jesús Álvarez, a los que quiero expresar mi agradecimiento por su dirección durante el desarrollo de esta Tesis.

También quiero expresar mi agradecimiento,

A la Universidad Nacional de Educación a Distancia por las facilidades en la utilización de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo de investigación.

A todo el personal de la Facultad de Ciencias de la UNED que me han ayudado a desarrollar esta Tesis Doctoral.

A Adrián, María, Eva y Esther, por su lado más humano y amable.

Y, sobre todo, a mi familia, por su apoyo y aliento en todo el desarrollo de esta aventura.

A Nuria

(Faro, centro de gravedad, brújula y bálsamo)

INDICE

CAPITULO I INTRODUCCIÓN.....	7
1. NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.....	8
1.1. TIPOS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.....	11
1.1.1. <i>Fullerenos.</i>	11
1.1.2. <i>Nanotubos de carbono.</i>	12
1.1.3. <i>Nanofibras de carbono.</i>	16
1.1.4. <i>Otras nanoestructuras de carbono.</i>	17
1.2. PROPIEDADES DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.	18
1.2.1. <i>Propiedades eléctricas.</i>	18
1.2.2. <i>Propiedades mecánicas.</i>	20
1.2.3. <i>Propiedades térmicas.</i>	23
1.3. APLICACIONES DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.	24
1.3.1. <i>Materiales compuestos.</i>	24
1.3.2. <i>Pinturas y recubrimientos.</i>	26
1.3.3. <i>Almacenamiento energético.</i>	26
1.3.4. <i>Microelectrónica.</i>	28
1.3.5. <i>Aplicaciones en medicina.</i>	29
1.3.6. <i>Otras Aplicaciones.</i>	30
1.4. SÍNTESIS DE NANOESPECIES DE CARBONO.	32
1.4.1. <i>Síntesis por descarga de arco eléctrico.</i>	32
1.4.2. <i>Síntesis por ablación laser.</i>	35
1.4.3. <i>Síntesis por CVD (Chemical Vapor Deposition).</i>	38
1.4.4. <i>Síntesis por llama.</i>	44
1.4.5. <i>Síntesis mediante técnica solar.</i>	45
1.4.6. <i>Electrólisis.</i>	45
1.4.7. <i>Síntesis HiPCO (High Pressure Carbon Monoxide Reaction).</i>	46
1.4.8. <i>Proceso CoMoCAT.</i>	46
1.5. MECANISMOS DE CRECIMIENTO.	47
1.5.1. <i>Mecanismos para síntesis no CVD.</i>	47
1.5.2. <i>Mecanismo para síntesis CVD.</i>	47
1.5.3. <i>Influencia del sustrato y del catalizador</i>	53
1.6. CATALIZADORES PARA CVD.	57
1.6.1. <i>Métodos de preparación.</i>	57

1.6.2. Preparación del catalizador por Impregnación a Humedad Incipiente.	60
1.6.3. Naturaleza química del catalizador: propiedades catalíticas.	61
1.6.4. Soportes.....	68
1.6.4.1. Alúmina (Al_2O_3).	69
1.6.4.2. Preparación industrial de esferas de γ -alúmina.	72
2. ACTIVIDAD CATALÍTICA. CARBOCATÁLISIS	73
1.7. REACCIONES CARBOCATALÍTICAS.....	74
3. EL DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂).	80
1.8. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL CO ₂	82
1.9. DIÓXIDO DE CARBONO COMO MATERIA PRIMA	83
1.9.1. Reacciones Inorgánicas. Carbonatación.	83
1.9.2. Reacciones Orgánicas.....	84
1.9.3. Reacción de Kolbe-Schmitt.....	92
4. OBJETIVOS	94
5. BIBLIOGRAFÍA.....	0
CAPITULO II PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
1. MATERIALES Y REACTIVOS.	28
1.1. PREPARACIÓN DE LAS ESFERAS IMPREGNADAS ($Fe/\gamma-Al_2O_3$).	28
1.2. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE HIERRO (Fe).	29
1.3. SÍNTESIS DE LOS HÍBRIDOS $C@Al_2O_3$	29
1.4. CONVERSIÓN DE FENOL CON DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) EN MEDIO ACUOSO.	29
1.5. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).	29
2. PREPARACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS HÍBRIDOS ($C@AL_2O_3$).....	32
2.1. PREPARACIÓN DE LAS ESFERAS IMPREGNADAS ($Fe/\gamma-Al_2O_3$).	32

2.2. SÍNTESIS DE LAS ESFERAS HÍBRIDAS (C@Al ₂ O ₃).....	33
2.3. CONVERSIÓN DE FENOL CON DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) EN MEDIO ACUOSO.	38
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	40
3.1. DETERMINACIÓN DE HIERRO (Fe).....	40
3.1.1. <i>Determinación de hierro (Fe) mediante método de ortofenantrolina. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).</i>	40
3.1.2. <i>Determinación de hierro (Fe) por ICP-OES.</i>	42
3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD).	44
3.3. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂	45
3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.	46
3.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO. TGA.....	50
3.5.1. <i>Análisis matemático de las curvas DTGA.</i>	55
3.5.2. <i>Análisis secuencial isoterma de las curvas DTGA.</i>	58
3.6. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.	59
3.7. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA MEDIANTE ADSORCIÓN DE N ₂	61
3.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	65
3.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).	67
3.10. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	68
3.11. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).	72
4. BIBLIOGRAFÍA.	75
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
1. SISTEMA FE/AL₂O₃ PRECURSOR DE LAS ESFERAS HÍBRIDAS.....	81
1.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	81
1.1.1. <i>Análisis termogravimétrico.</i>	81
1.1.2. <i>Topología superficial.</i>	87

1.1.3. Topología de la distribución radial del hierro.	93
1.1.4. Análisis textural.	96
1.1.5. Estructura cristalina.	100
1.1.6. Desorción a temperatura programada de CO ₂	102
1.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO.	104
1.2.1. Análisis químico.	104
1.2.2. Topología superficial.	105
1.2.3. Topología de la distribución radial del hierro.	107
1.2.4. Análisis textural.	108
1.2.5. Desorción a temperatura programada de CO ₂	112
2. ESFERAS HIBRIDAS C@AL₂O₃.	114
2.1. TEMPERATURA DE REACCIÓN.	114
2.1.1. Propiedades mecánicas.	114
2.1.2. Morfología y estructura externa.	116
2.1.2.1. Microscopía electrónica (SEM Y TEM).	116
2.1.2.2. Espectroscopía RAMAN.	126
2.1.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	129
2.1.3. Morfología y estructura interna.	131
2.1.4. Análisis textural.	136
2.1.5. Análisis termogravimétrico.	140
2.1.6. Hidrofobicidad y magnetismo.	145
2.2. CAUDAL DE ACETILENO.	149
2.2.1. Morfología y estructura externa.	149
2.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	149
2.2.1.2. Espectroscopía RAMAN.	152
2.2.2. Análisis textural.	154
2.2.3. Análisis termogravimétrico.	159
2.3. PORCENTAJE DE HIERRO EN EL PRECURSOR Fe/Al₂O₃.	165
2.3.1. Morfología y estructura externa.	165
2.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	165
2.3.1.2. Espectroscopía Raman.	174
2.3.2. Análisis textural.	176
2.3.3 Análisis termogravimétrico.	185
2.4. TIEMPO DE PREPARACIÓN DE LOS HÍBRIDOS.	191
2.4.1. Morfología y estructura externa.	191
2.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	191

2.4.1.2. Espectroscopía Raman.....	192
2.4.2. Análisis textural.....	194
2.4.3. Análisis termogravimétrico.....	199

3. CONVERSIÓN DE FENOL CON CO₂ EN MEDIO ACUOSO.....	212
3.1. PRUEBAS EN BLANCO.....	212
3.2. REACCIONES CON HÍBRIDOS SINTETIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS	213
3.3 REACCIONES CON HÍBRIDOS SINTETIZADOS CON DIFERENTES CANTIDADES DE FE.....	219
4. BIBLIOGRAFÍA	223
CAPITULO IV CONCLUSIONES	231

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

En este primer capítulo se describen las especies nanoestructuradas de carbono más comunes, sus propiedades y aplicaciones más relevantes, su mecanismo de síntesis y los factores de los cuales depende su crecimiento. El capítulo también aborda el concepto de carbocatálisis, mecanismo por el cual las especies carbonosas presentan una actividad catalítica sin la presencia de centros activos metálicos. Finalmente se aborda la utilización del dióxido de carbono (CO₂) como materia prima en síntesis química.

1. NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

La aparición de nanoestructuras ordenadas de carbono ha sido uno de los mayores descubrimientos realizados a finales del siglo XX y actualmente es una de las vías de desarrollo más prometedoras en el comienzo del presente siglo. La importancia de estas especies hoy en día es creciente, con la aparición de nuevas aplicaciones y desarrollos en muchos campos de la investigación. Su relevancia se ha visto respaldada por la concesión en 1996 del premio Nobel de química a Robert T. Curl, Harold W. Kroto y Richard E. Smalley por el descubrimiento de los fullerenos y por la concesión del premio Nobel de física en 2010 a Geim y K. Novoselov por los novedosos experimentos con el grafeno en dos dimensiones. A estos galardones podemos sumar el Premio Príncipe de Asturias de investigación científica y técnica de 2008 a Sumio Iijima por su trayectoria en el descubrimiento y desarrollo de los nanotubos de carbono.

Todas las líneas de investigación abiertas sobre las estructuras nanocarbonosas toman al átomo de carbono como base para la formación de estructuras ordenadas y cristalinas, bien sea en dos o tres dimensiones. La fortaleza y la estabilidad del enlace C-C, así como la simetría hexagonal de las redes cristalinas formadas por los átomos de carbono van a dar lugar a unas características especiales y únicas que convierte esa base estructural en el punto de partida de múltiples desarrollos posteriores.

Las características tan sobresalientes de las redes de átomos de carbono residen en el enlace hibridado sp^2 que posee este elemento y que da lugar a la lámina de grafeno. Una de las más remarcables características de esa estructura es que se repite con periodicidad en un desarrollo planar en el espacio.

El carbono posee seis electrones que se reparten en dos capas, dos de ellos se encuentran en la primera capa ocupando los orbitales 1s, mientras que los cuatro restantes se encuentran en el estado electrónico de valencia, ocupando los orbitales 2s y 2p de la segunda capa. Los dos primeros electrones están en un nivel energético interno cercano al núcleo y no participan en el enlace atómico, por lo que tienen poca influencia las propiedades físicas de los materiales carbonosos. Por otro lado, la pequeña diferencia energética entre los orbitales 2s y 2p hace que puedan combinarse entre sí formando orbitales hibridados sp^n , siendo $n = 1, 2$ o 3 . Cuando $n=1$ se obtiene una hibridación sp , que une únicamente un orbital 2s y 2p, y da lugar a cadenas lineales de átomos de carbono. En el otro extremo, cuando $n=3$ un electrón de la capa 2s y tres

de la capa 2p forman cuatro orbitales sp^3 con una geometría similar a los vértices de un tetraedro regular, uniéndose cada átomo de carbón a cuatro átomos vecinos formando la estructura del diamante.

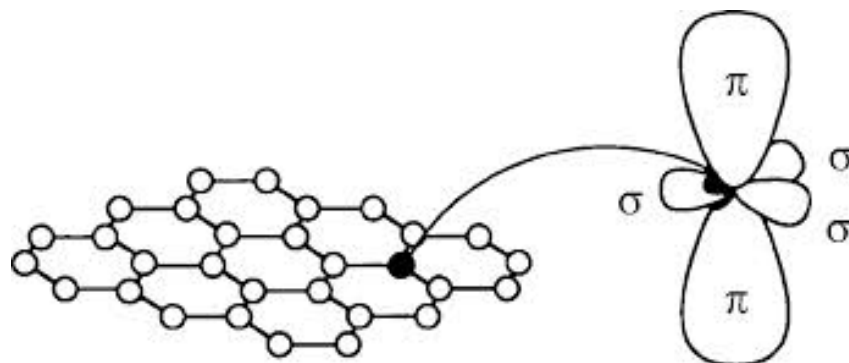


Figura 1.1. Hibridación sp^2 del átomo de carbono en la estructura hexagonal del grafeno.

En el caso de $n=2$, se obtiene una configuración sp^2 , (figura 1.1), donde el orbital 2s y dos orbitales 2p se unen para formar tres híbridos sp^2 con un ángulo de 120° entre ellos y que conforman un mismo plano (1). Cada uno de esos híbridos da lugar a un enlace- σ , que juega un papel predominante respecto a las sobresalientes propiedades mecánicas debido a la fortaleza de su enlace. Por otro lado, el enlace que queda fuera del plano, denominado enlace- π , es relativamente débil, y su acción contribuye a la interacción entre diferentes láminas, como en el caso del grafito. Por tanto, la hibridación sp^2 va a ser la causante del desarrollo planar de los enlaces de carbono dando lugar a la formación de la lámina de grafeno. El cerramiento de esta lámina mediante la unión de sus extremos va a convertir un desarrollo bidimensional en uno tridimensional, y va a transferir las propiedades estructurales de la lámina de grafeno a diferentes nuevas formas tridimensionales como los nanotubos de carbono (*Carbon nanotubes - CNT*), nanofibras de carbono (*Carbon nanofibers - CNF*), fullerenos, nanocéculas o nanocápsulas (*nanocapsules - NC* o *nanocapsules CNC*) y otras diferentes formas y estructuras.

En el desarrollo de esta tesis doctoral se han obtenido diferentes materiales híbridos compuestos por especies carbonosas fibrilares de dimensiones nanométricas, con una tipología que permite clasificarlas como nanotubos o nanofibras de carbono. A lo largo de este capítulo se hará hincapié en las particularidades de estas dos especies, dejando a las demás a título nominativo. Para referirnos a cualquiera de estas dos especies las denominaremos como nanofilamentos, nanotúbulos o nanoespecies carbonosas, tomando el nombre de nanotubo de carbono o nanofibra de carbono en aquellos casos en los que su naturaleza y morfología sea determinante.

Aunque hay aspectos singulares que diferencian a los nanotubos de carbono de las nanofibras de carbono, es posible considerar que ambas especies son derivaciones de una misma raíz. Entre los nanotubos de carbono de pared simple y las nanofibras de carbono en forma de apilada (*stacked CNF*) es fácilmente discernible las notables diferencias, tanto de morfología como de propiedades asociadas. Sin embargo, las diferencias entre algunos nanotubos de pared múltiple y las nanofibras con un crecimiento interno tipo “bamboo” son mucho más sutiles, e incluso se puede concluir que no hay una diferenciación categórica que permita llevar a un lado y a otro de una clasificación a cada una de las especies. Desde el punto de vista del escritor de esta tesis doctoral, en todos los casos estamos tratando de una única especie, con diferentes morfologías y consideraciones dependiendo de sus condiciones de síntesis. Muchos autores consideran a la lámina de grafeno como la forma base que definirá posteriormente la forma final y las características de las especies nanocarbonosas, sin embargo, en la síntesis de estas especies no se encuentran planos libres bidimensionales que puedan dar a entender que la especie matriz sea el grafeno o que las especies se desarrollen a partir de la molécula planar. Desde su nacimiento las especies surgen como redes cerradas en forma circular, con un crecimiento reticular en una única dirección. Por tanto, considerar al grafeno como la molécula precursora puede llevar a conclusiones alejadas de la realidad de este tipo de estructuras nanocarbonosas.

A pesar de la ingente documentación que existe sobre la síntesis de estas especies, principalmente aparecida a finales de los años 90 y a principios de los 2000, hay muchas preguntas que todavía la comunidad científica no ha logrado clarificar. Hoy en día se tiene una visión aproximada sobre cómo se producen las nanoespecies carbonosas, ya que las teorías ofrecen una aproximación al hecho, pero el mecanismo de síntesis y las teorías sobre la precipitación y la formación de las nanoespecies no está perfectamente identificado.

Esta tesis desarrollará un método para la síntesis de nanoespecies carbonosas en un sustrato comercial de esferas γ -alúmina. La producción sobre el sustrato con esa forma va a permitir su manejabilidad posterior, su almacenaje y su empaquetamiento, El hecho de que el sustrato presente unas características mesoporosas le va a ofrecer unas características y ventajas a la hora de utilizar las especies obtenidas en el campo de la catálisis, donde no se encuentran fácilmente sustancias gráficas que presenten dicha porosidad (2).

1.1. TIPOS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

Hasta 1985 el grafito y el diamante eran las únicas especies alotrópicas del carbono conocidas. El descubrimiento en 1985 de los fullerenos abrió un nuevo campo de posibles nuevas formas de ordenamiento del carbono. Posteriormente el desarrollo de nuevas técnicas de producción de estas moléculas alotrópicas dio lugar al descubrimiento de nuevas y variadas especies.

En el año 1991, Sumio Iijima, en un experimento para la producción de fullerenos en un reactor de arco de descarga, describió por primera vez los nanotubos de carbono (3), y los definió como pequeños túbulos o agujas. Desde entonces esta singular nanoestructura de carbono ha sido objeto de innumerables investigaciones, las cuales han demostrado las extraordinarias y sobresalientes propiedades y características de este nanomaterial. Seguido de este descubrimiento se produjeron otros muchos en los que se encontraron variedades de las especies anteriormente descubiertas. Así, especies como los nanotubos de capa simple, doble o múltiple, nanofibras con diferentes morfologías y nanocápsulas son algunas de las especies nanocarbonosas aparecidas desde entonces y sobre las que la comunidad científica ha centrado muchas de las investigaciones que se llevan a cabo hoy en día a nivel mundial.

1.1.1. Fullerenos.

Los fullerenos son moléculas compuestas únicamente por carbono y que forman estructuras cerradas como esferas huecas o estructuras abiertas en forma de tubos o elipsoides. Las estructuras cerradas están formadas por un número de carbonos que están unidos entre ellos formando hexágonos o pentágonos. Estas estructuras geométricas de los fullerenos cumplen con el teorema de Euler (4), que postula que la combinación de un pentágono y cinco hexágonos da como resultado la curvatura espacial necesaria para encerrar un volumen. Por otro lado, según la regla del pentágono aislado, la distancia entre los pentágonos en un fullereno es máxima con el fin de que la curvatura local y la tensión superficial se minimicen, dando lugar a una estructura lo más estable posible.

Los fullerenos presentan diferentes formas en función de su número de átomos de carbono, (*figura 1.1.1*), así son comunes las configuraciones C_{20} , C_{36} , C_{60} , C_{68} y C_{70} , que presentan una estabilidad energética suficiente para garantizar su existencia y abundancia (5), aunque se han descrito otras muchas configuraciones cerradas con mayor número de átomos de carbono.

Basados en aspectos puramente morfológicos, es posible considerar a las demás especies nanoestructuradas de carbono como derivaciones de los fullerenos. Así, por ejemplo, se encuentran referencias en la bibliografía que tratan a los nanotubos de carbono como extensiones longitudinales de las dos semiesferas resultantes de la división de un fullereno, aunque un mayor conocimiento de todas las especies que parten de una estructura basada en la lámina de grafeno lleva a la conclusión de que esta clasificación queda lejos de la realidad.

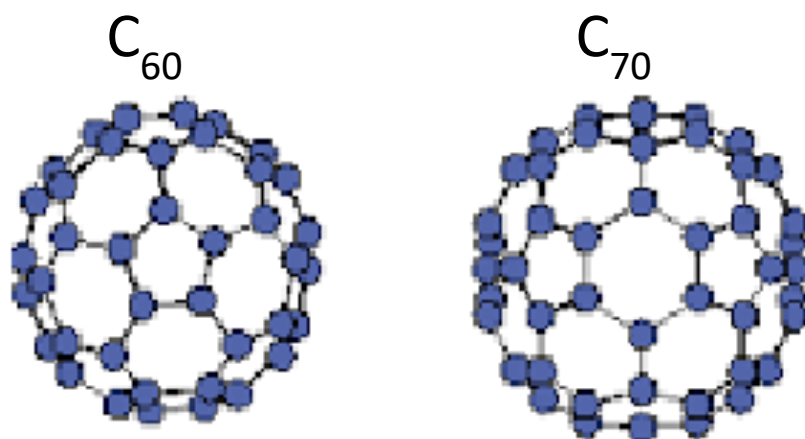


Figura 1.1.1. Estructura de fullerenos C_{60} y C_{70} .

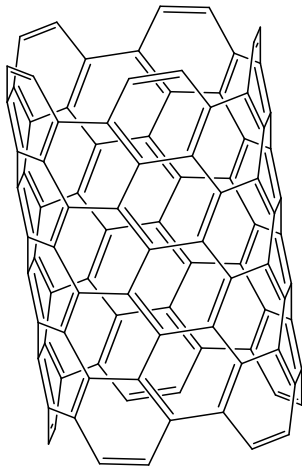
Los fullerenos, debido a sus características moleculares, son solubles en algunos disolventes orgánicos como tolueno y benzonitrilo y exhiben una alta estabilidad térmica. Debido a su estructura cerrada y a su hibridación característica, los fullerenos poseen tres orbitales π antienlazantes degenerados de baja energía, que por su geometría se presentan deformados, lo que les confiere una considerable y extraordinaria reactividad química, especialmente en aquellas reacciones tendentes a aceptar hasta 6 electrones. Por ello son más comunes las reacciones de cicloadición dipolares 3+2.

La capacidad de aceptar electrones los convierte en materiales idóneos para su utilización en celdas solares orgánicas, donde existe un polímero o colorante que, al adsorber un fotón de la radiación solar, inyecta uno o varios electrones al fullereno (6), comenzando el proceso de producción eléctrica.

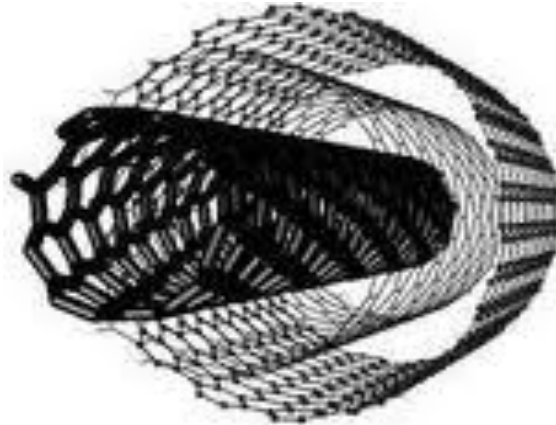
1.1.2. Nanotubos de carbono.

Desde un punto de vista morfológico, los nanotubos de carbono pueden considerarse como un cilindro formado por láminas de grafeno enrolladas sobre sí

mismas formando una estructura quasi-unidimensional (1D) con un diámetro de tamaño nanométrico y de longitud micrométrica. Debido a que la relación de aspecto longitud-diámetro de los nanotubos de carbono de pared única es de alrededor de 1000, pueden ser considerados como una estructura unidimensional.



SWCNT



MWCNT

Figura 1.1.2. Representación de nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT).

En función del número de láminas que se enrollen de forma concéntrica o de los tubos concéntricos incluidos unos dentro de otros, podemos distinguir varios tipos de nanotubos de carbono, entre los que se destacan:

- Nanotubos de carbono de pared única (“*Single Wall Carbon Nanotube - SWCNT*”) (*figura 1.1.2*), formados a partir de una única lámina de grafeno enrollada sobre sí misma.
- Nanotubos de carbono de pared doble (“*Double Wall Carbon Nanotube - DWCNT*”) formados por dos láminas de grafeno concéntricas enrolladas sobre sí mismas.
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (“*Multi Wall Carbon Nanotubes - MWCNT*”) (*figura 1.1.2*), formados cuando varias láminas de grafeno enrolladas sobre sí mismas, dando lugar a una estructura en forma de tubos concéntricos.

Se pueden considerar a los nanotubos de carbono de pared doble como un estado intermedio particular entre los nanotubos de carbono de pared única y los de pared múltiple.

Al observar con más detalle la estructura de los nanotubos de carbono se pueden distinguir dos regiones principales, aportando cada una de ellas diferentes propiedades físicas y químicas.

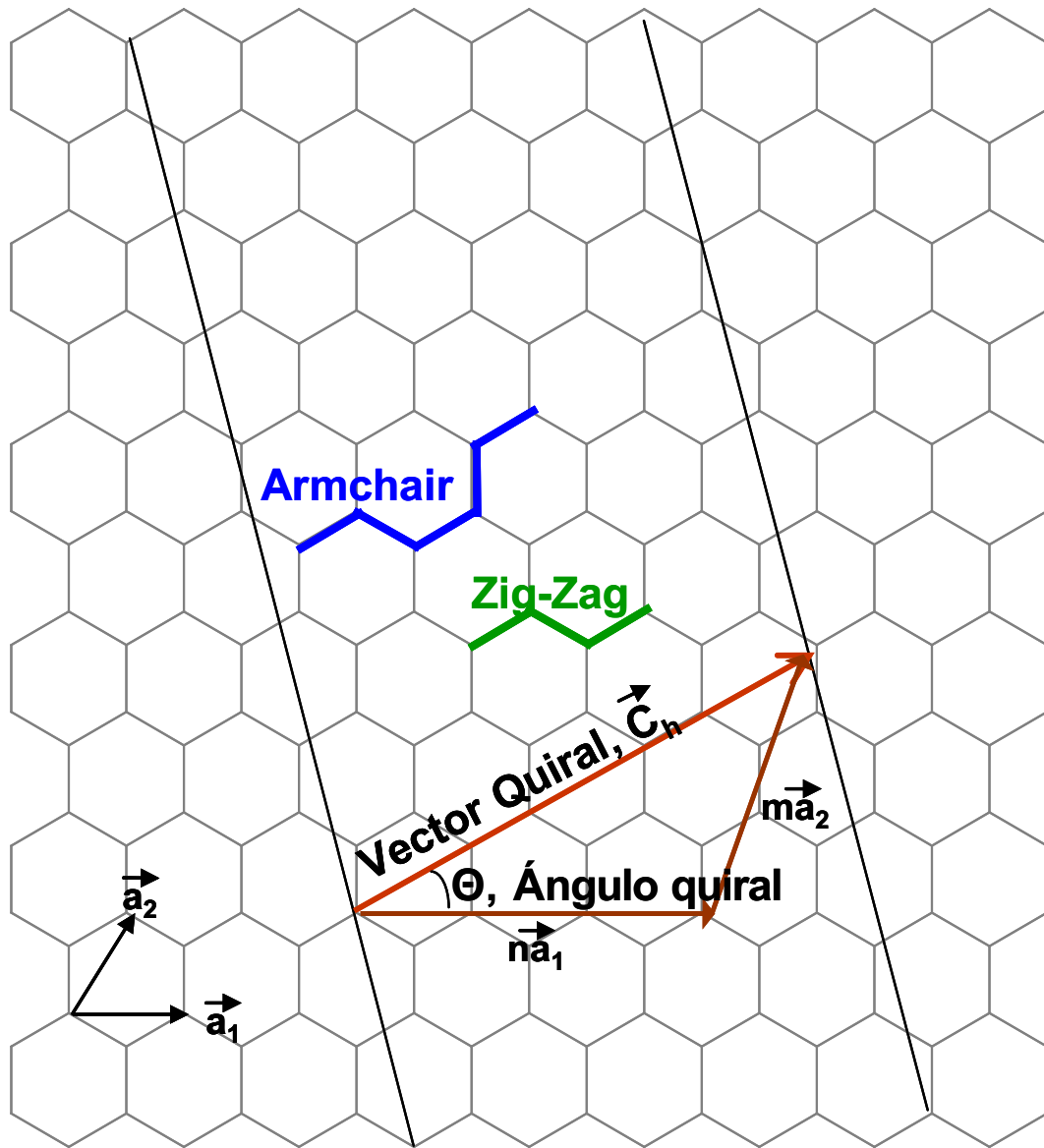


Figura 1.1.3. Esquema de enrollamiento de una lámina de grafeno para dar lugar a un nanotubo de carbono.

La primera región presente en un nanotubo es el propio cilindro formado por átomos de carbono. Podemos asimilar este cilindro a una lámina de grafeno de un tamaño determinado que se enrolla en una dirección dada. Para determinar cómo se produce el plegamiento de la lámina de grafeno se seleccionan dos átomos, uno de los cuales actúa como origen. La lámina se enrolla hasta que ambos átomos coinciden. El vector que apunta desde el primer átomo hacia el segundo se denomina vector quiral y

su longitud coincide con la circunferencia del nanotubo, siendo la dirección del eje del nanotubo perpendicular a dicho vector (*figura 1.1.3*).

Por tanto, y según lo anterior la quiralidad de los nanotubos de carbono viene definida por el denominado vector quiral, C_n ($C_n = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$), que determina la dirección de enrollamiento de la lámina de grafeno y el diámetro del tubo. A partir de los índices n y m y de los vectores de la base hexagonal a_1 y a_2 se define el ángulo quiral (θ). En función de estos tres parámetros la lámina de grafeno se pueden generar tres tipos de nanotubos distintos: los nanotubos quirales ($0 < m, 0 < n, 0^\circ < \theta < 30^\circ$) o dos tipos de nanotubos aquirales: los “zig-zag” ($m=0, n>0$) y los “armchair” ($n=m$), que se corresponden respectivamente con ángulos quirales de $\theta = 0^\circ$ y 30° (7) (*figura 1.1.4*). Así, la estructura del nanotubo y, por tanto, sus propiedades, dependen principalmente de tres factores: número de paredes, diámetro y quiralidad.

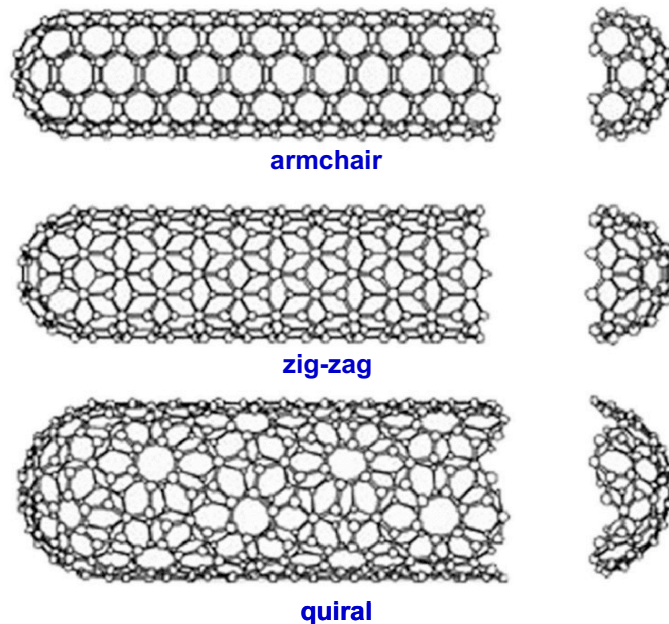


Figura 1.1.4. Diferentes estructuras de nanotubos de carbono en función de su quiralidad.

Una segunda estructura puede aparecer en los extremos de los cilindros que constituyen los nanotubos, si bien su aparición no es característica en todas las especies de nanotubos. En los extremos de los cilindros de nanotubos los átomos de carbono se disponen de tal modo que forman un cerramiento del túbulo mediante una serie de hexágonos y pentágonos, dando lugar a una estructura similar a la que presentaría la mitad de un fullereno C₆₀ (8).

1.1.3. Nanofibras de carbono.

Esencialmente las nanofibras de carbono son especies fibrilares con una estructura ordenada de átomos de carbono, similares a los nanotubos de carbono, pero que presentan singularidades específicas. La diferencia entre nanotubos de carbono y nanofibras de carbono es en algunos casos confusa, y su clasificación no está perfectamente definida. Según la literatura científica existen diferentes maneras de establecer la diferencia entre nanotubos y nanofibras. Algunos autores diferencian nanotubos y nanofibras en función exclusivamente del diámetro de la especie obtenida y consideran como nanotubos aquellas especies fibrilares de carbono ordenadas que presentan diámetros menores a los 20 nm, dejando la consideración de nanofibras a aquellas especies cuyo diámetro supera dicha cantidad. Esta clasificación en función de su tamaño no es especialmente satisfactoria a la hora de discernir entre ambas especies, ya que las singularidades en cuanto a su morfología son especialmente relevantes a la hora de establecer sus propiedades.

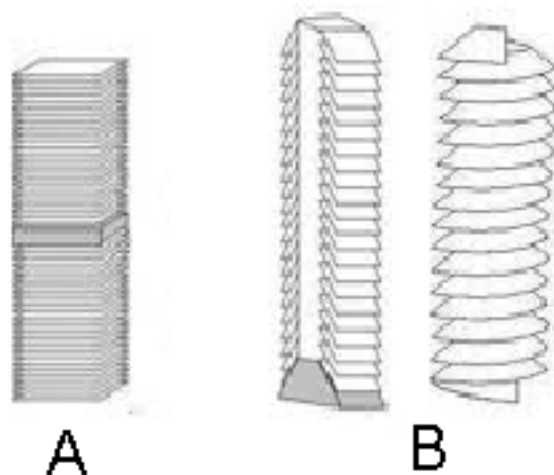


Figura 1.1.5. Estructura de las nanofibras de carbono. (A): forma apilada o "stacked". (B) forma de espiga y copas apiladas ("herringbone" y "stacked cups") [Ref? De donde has tomado estas figuras?].

La diferenciación principal entre estas nanoespecies fibrilares radica en la orientación de las láminas de grafeno que conforman los filamentos. En las estructuras fibrilares podemos diferenciar entre las especies que presentan las láminas de grafeno con una orientación paralela al eje de la fibra y las que presentan una orientación diferente. Las primeras son consideradas como nanotubos de carbono y las segundas nanofibras de carbono.

Dentro de las nanofibras de carbono podemos distinguir diferentes morfologías según sea el ángulo respecto al eje de las láminas de grafeno que conforman su

estructura. Si el ángulo es perpendicular al eje encontramos fibras formadas por capas de láminas de grafeno (*figura 1.1.5*) amontonadas entre sí (*stacked nanofibers*) o formando un ángulo diferente al ángulo recto con respecto al eje, en forma similar a una espiga (*herringbone nanofibers*) o a tazas apiladas (*cup-stacked nanofibers*). Las direcciones de las láminas de grafeno van a influir en gran manera en las propiedades de las nanofibras entre ellas y con respecto a los nanotubos de carbono.

Las nanofibras presentan menor conductividad térmica y eléctrica que los nanotubos, que también presentan mejores resultados en términos de resistencia a la tracción a lo largo de la dirección del eje del tubo, sin embargo, al tener las nanofibras una superficie menos regular y por tanto con más cantidad de imperfecciones, éstas tienen mayor reactividad química que los nanotubos (9), que se muestran más inertes.

1.1.4. Otras nanoestructuras de carbono.

También es posible encontrar otras formas alotrópicas de los fullerenos como las nanocápsulas o nanocebollas (*nano capsules* y *nano onions*) (*figura 1.1.6*). Se trata de estructuras que se pueden considerar como fullerenos, pero formadas por varias capas que se superponen entre sí de forma concéntrica. Estas especies aparecen de forma esporádica acompañando a las producciones de las demás especies alotrópicas del carbono, como una derivación de una forma más compleja de las formaciones buscadas.

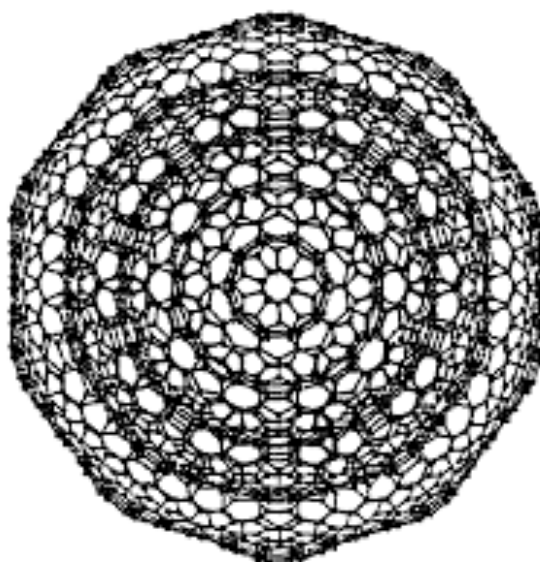


Figura 1.1.1. Esquema de una nanocápsula o nanocebolla.

1.2. PROPIEDADES DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

1.2.1. Propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas de las especies carbonosas nanoestructuradas provienen directamente del comportamiento eléctrico de la lámina de grafeno. Debido a sus características morfológicas, los nanotubos de carbono presentan unas extraordinarias propiedades eléctricas frente a las demás especies nanoestructuradas, principalmente las nanofibras, aunque estas muestran también propiedades destacadas. La naturaleza plana de la superficie externa de los nanotubos favorece un comportamiento homogéneo frente a la conductividad, no viéndose reducidas o variadas sus propiedades por motivos de heterogeneidad de la muestra. Los nanotubos de carbono presentan diferente comportamiento eléctrico según su quiralidad. Estudios teóricos (10) (11) demuestran que las propiedades de transporte eléctrico de los nanotubos de carbono dependen de los índices n y m , pudiendo presentar un comportamiento metálico o semiconductor.

De este modo los nanotubos tipo “armchair”, al igual que el tipo “zig-zag” que presenten valores de $n-m$ que sean múltiplo de 3, tienen un comportamiento metálico, el resto de nanotubos “zig-zag” son semiconductores. Por otro lado, la configuración de los nanotubos quirales dificulta el paso de los electrones a los estados o bandas de conducción, por lo que, aproximadamente, tan sólo un tercio de los nanotubos presenta conducción metálica. Por tanto, podemos decir que las propiedades electrónicas de los nanotubos dependen de su estructura geométrica (12).

La estructura de bandas de los nanotubos de carbono se deduce a partir de la del grafeno. Así, la estructura electrónica de un nanotubo de carbono es la que presentaría una lámina de grafeno, con la salvedad de que al estar enrollada como un cilindro también hay que tener en cuenta las funciones de onda electrónica alrededor del tubo. En el grafeno, la dispersión es lineal alrededor de cada punto K y forman un cono. Al enrollarse en forma de tubo, la condición de cuantización adicional causa un corte a través de los conos. Este corte sigue la dirección en la cual los electrones se desplazan a lo largo del nanotubo. Las posibles deformaciones que puede sufrir el tubo alteran la distancia del enlace C-C, la cual fija la periodicidad de la cuantización y los cambios en la sección cónica que define la estructura de banda, haciendo, por tanto, que el ancho de banda prohibida pueda aumentar o disminuir. Todo ello dota a los nanotubos de propiedades electromecánicas.

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que las distintas propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono vienen definidas por su estructura molecular, que produce diferencias en la estructura de bandas y por tanto una separación de bandas distinta. La resistencia a la conducción viene determinada por aspectos cuánticos y se ha comprobado que es independiente de la longitud del nanotubo (13). Así, trabajos experimentales indican que el transporte eléctrico de los nanotubos de carbono de tipo metálico sigue un régimen balístico (14), lo que supone que los electrones no sufren fenómenos de dispersión a lo largo de su recorrido, y que la resistencia es constante e independiente de la longitud del nanotubo. Cabe comentar que, al contactar los nanotubos a los electrodos necesarios para realizar los ensayos, se generan resistencias de contacto que hacen que el valor de la resistencia final no sea cero (15). Esto es debido a que la dispersión generada por los fonones acústicos (estados cuantizados de los modos normales de vibración de un sólido) es excepcionalmente débil en la dirección unidimensional del conductor. Dado el carácter unidimensional del nanotubo, las desviaciones en la trayectoria de los electrones son mínimas, actuando sólo los defectos presentes como centros resonantes de dispersión.

En situaciones de altos voltajes, se producen fenómenos de disipación de energía por choques de los electrones con fonones ópticos lo que se traduce finalmente en una saturación de la corriente (16). Debido a la gran fortaleza del enlace C-C y a la disposición de los átomos, los nanotubos de carbono no presentan inestabilidad de Peierls (17), fenómeno característico de la mayoría de los materiales unidimensionales, por el cual se produce un aumento del ancho de banda prohibida transformando el material de conductor a aislante.

Por otro lado, los nanotubos de carbono de tipo semiconductor resultan ser muy atractivos para la industria dedicada a la fabricación de dispositivos electrónicos como emisores de campo (18) (19), ya que presentan un efecto que permite modificar la cantidad de corriente que fluye a través del nanotubo semiconductor hasta en un factor de 10^5 por medio de cambios en el voltaje aplicado. Para esta aplicación también son útiles los equipos que utilizan nanofibras, lo que confiere una particular ventaja debido a su menor coste de producción (20).

1.2.2. Propiedades mecánicas.

El enlace entre carbonos de una lámina de grafeno es probablemente uno de los enlaces químicos más fuertes de un sistema extendido. Al estar las especies nanocarbonosas constituidas por láminas de grafeno enrolladas, es inmediato relacionar las posibilidades excepcionales de las propiedades mecánicas de esas nanoestructuras. En una primera aproximación se pueden esperar valores sobresalientes de respuesta a la deformación en régimen elástico (módulo de Young), o un comportamiento excepcional al ser sometidos a altas tensiones de alargamiento o compresión, o una elevada resistencia a la rotura, a la fatiga y a la torsión.

Al igual que en el caso de las propiedades eléctricas, se puede esperar, por razones de su estructura, unos resultados mejores en los nanotubos de carbono que en las nanofibras. Existen muchos estudios teóricos acerca de las diferentes propiedades mecánicas que se pueden esperar de los nanotubos de carbono. Estos estudios aportan valores excepcionales para los principales parámetros mecánicos, tales como módulos de Young del orden de 1 TPa, una resistencia a la tracción de unos 50 GPa y un alargamiento del 10%. Estas excelentes propiedades mecánicas derivan de la naturaleza del enlace C-C sp^2 , haciendo que los nanotubos resultan ser 100 veces más resistentes que el acero, pero a su vez 6 veces más ligeros. Muchos de estos estudios teóricos concluyen que las propiedades mecánicas, especificadas comúnmente por la definición de una serie de módulos (constantes elásticas, módulo de Young, etc.) tienen una relación directa con las fuerzas interatómicas de los nanotubos de carbono, y que más concretamente para aquellos de pared única, dependen de su diámetro, y predicen además cierta dependencia de su quiralidad (22) (23) (23). Estos estudios teóricos concluyen con valores del Módulo de Young de unidades de TPa, cuyo resultado es mayor que cualquier otro material conocido. En régimen elástico no se ha observado una relación directa con el diámetro de la estructura, aunque esta asunción queda limitada en los nanotubos muy estrechos debido a efectos motivados por su curvatura (24).

La principal dificultad a la hora de determinar las propiedades mecánicas de las nanoespecies de carbono de una manera práctica lo constituye la manipulación de sustancias de tamaño nanométrico, (*figura 1.2.1*).

Diversos estudios experimentales han tratado de medir las propiedades mecánicas y la tensión máxima soportada por un nanotubo con resultados heterogéneos (25).

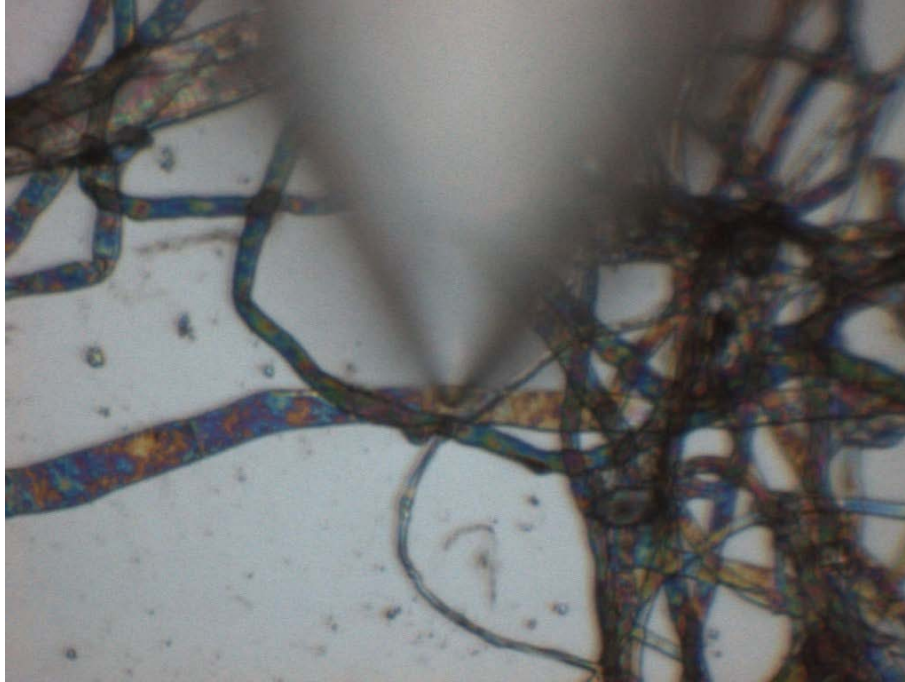


Figura 1.2.1. Medida experimental mediante microscopía de fuerzas atómicas de las propiedades mecánicas de nanotubos de carbono (foto autor).

El primer resultado positivo en la determinación del módulo de Young de nanotubos de carbono se consiguió midiendo la amplitud de vibraciones térmicas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (26), y relacionando esa amplitud de manera directa con la temperatura e inversa con el módulo de Young. Se obtuvo un valor medio del módulo de Young de 1.8 TPa para nanotubos de pared múltiple, mientras que posteriormente se obtuvieron valores para nanotubos individuales que variaban desde 0,4 a 4,15 TPa. A pesar de la elevada dispersión en los resultados, estos indicaban que los nanotubos presentaban unas extraordinarias propiedades mecánicas. Otros estudios han utilizado las puntas de un microscopio de fuerza atómica (AFM) para tensionar entre ellas a diferentes nanotubos de carbono y obtener de esa manera valores del módulo de Young de $1,28 \pm 0,5$ TPa (27). Utilizando las posibilidades del microscopio de fuerza atómica se han sucedido investigaciones que han revelado que los valores obtenidos en las diferentes muestras caracterizadas dependen de ciertas variables como el número de defectos presentes (28) (29), los parámetros experimentales utilizados y las técnicas de síntesis empleadas para el crecimiento de los nanotubos concluyendo que los valores más altos del módulo de Young se obtienen mediante las técnicas de síntesis que no utilicen catalizador como la ablación láser o arco de descarga en detrimento de aquellas que utilicen descomposición catalítica de hidrocarburos (30).

Aunque desde el punto de vista de las aplicaciones de ingeniería el módulo de Young es un parámetro fundamental, ya que permite su uso como material estructural al trabajar dentro del límite elástico, hay otros parámetros sobresalientes en los nanoespecies de carbono. Es bien conocido que presentan una elevada resistencia a la flexión lo que está asociado a una alta flexibilidad, caracterizando a los nanotubos como una especie rígida a la vez que flexible. Por otro lado, fuera del comportamiento elástico, hay varios estudios que han obtenido valores de la resistencia a la tracción en la dirección axial de nanotubos de carbono, además de ofrecer un modelo de mecanismo de rotura (31). Hay una gran dispersión en cuanto a los valores obtenidos, que varían entre los 10 - 150 GPa (32) para los nanotubos de carbono, lo que supondría valores que multiplican por 20 los de los mejores aceros, valores muy por encima de los obtenidos para nanofibras de carbono, en el entorno de los 2 - 3 GPa (33). En el caso de los estudios de nanotubos de pared múltiple se observa que los valores medidos corresponden al tubo exterior, y que su rotura se produce mediante un mecanismo que asemeja un desenvainado ("*sword-in-sheat*"), en el que las capas interiores se separan desplazándose unas de otras y extendiéndose a lo largo del eje de manera telescópica (34).

Por si solos, los nanotubos y las nanofibras de carbono no son materiales con una aplicación directa. Hoy en día no hay ningún avance en la fabricación de cables de este material que puedan sustituir a materiales como los aceros, ni otras composiciones de materiales basadas únicamente en nanoestructuras de carbono que puedan ser utilizadas extensivamente. Por el contrario, se ha extendido la utilización de las nanoespecies de carbono como sustancias aditivas que mejoran las propiedades mecánicas o eléctricas de diferentes substratos donde es incluido, tales como plásticos o resinas en la fabricación de composites (35) (36) (37). Sin embargo, la dificultad para la interacción entre la matriz polimérica y la superficie de las nanopartículas y la dispersión homogénea en el polímero o resina donde son introducidos presentan varias de las dificultades de la aplicación en materiales compuestos. Existen varias vías de investigación para introducir mejoras en este sentido, tales como la modificación mediante funcionalización de las paredes exteriores, la mejora de la dispersión mecánica o la utilización de nanoespecies con mayor número de imperfecciones que mejoren la interacción con la matriz. Estas modificaciones, aunque producen mejoras sustanciales en las características mecánicas de los compuestos formados, se alejan en mayor o menor medida de los valores teóricos de las propiedades obtenidas.

1.2.3. Propiedades térmicas.

Varios alótropos de carbono como el diamante puro (3.320 W/m·K) o el grafito (96 W/m·K) presentan una alta conductividad térmica. Es de esperar que los nanotubos y las nanofibras de carbono también lo presenten a lo largo del eje tubular.

Debido a su tamaño los sistemas de escala nanométrica presentan muchas dificultades para la medición directa. Por esta limitación la mayoría de los estudios acerca de la conductividad térmica de las nanoespecies de carbono se basan en la simulación de modelos basados en la contribución única de fonones en detrimento de la contribución por conductividad electrónica (38) (39), especialmente para valores de muy baja temperatura cercanos a 0 K (40), habiéndose teorizado valores de 6.660 W/m·K (41) (38). Los estudios y las referencias experimentales (41) indican que los nanotubos de carbono presentan una elevadísima conductividad térmica a temperatura ambiente en comparación con la de otros materiales (42), manteniendo una relación entre la conductividad y la temperatura casi proporcional a $1/T$, y han determinado que la conductividad térmica a temperatura ambiente de un nanotubo de carbono individual de pared múltiple (3.000-3.500 W/m·K) es sustancialmente mayor que la del grafito y cercana a la del diamante, mientras que estudios realizados en nanotubos de carbono de pared única, muestran una dependencia de la conductividad térmica con la temperatura, la longitud del nanotubo y su quiralidad (43). Las nanofibras de carbono presentan una conductividad térmica inferior a los medidos en los nanotubos, pero sus valores son considerables, habiéndose medido conductividades de 1.950 W/m·K en nanofibras comerciales (44).

Hay otras propiedades térmicas que han sido estudiadas. El estudio del calor específico revela que los valores son similares a los de lámina bidimensional del grafeno, salvo a temperaturas cercanas a 0 K, donde el comportamiento se puede modelar como una contribución de los fonones de banda acústica y los del primer estado cuantizado. (40) Otros valores obtenidos marcan una conductancia térmica de 2,4 nW/K a temperatura ambiente para nanotubos de pared simple (42).

Del mismo modo que en el caso de las propiedades mecánicas, la introducción de nanotubos en otros materiales modifica las propiedades térmicas del receptor (45). Esta variación de las propiedades térmicas ha sido estudiado en composites con diferentes proporciones de nanotubos, con el objeto de aumentar sus cualidades térmicas como la conductividad o la capacidad calorífica (46), aunque no siempre se consigue una interacción adecuada con el material en el que son introducidos y puede afectar a una disminución de sus propiedades estructurales (47).

1.3. APLICACIONES DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

Las sobresalientes propiedades anteriormente mencionadas de los nanotubos y las nanofibras de carbono pueden ser aprovechadas en numerosas y novedosas aplicaciones en muchos campos de la industria o la investigación, tanto como componente principal o en unión a otros. En la *figura 1.3.1* se pueden observar algunas de las aplicaciones más sobresalientes de los nanoespecies de carbono.

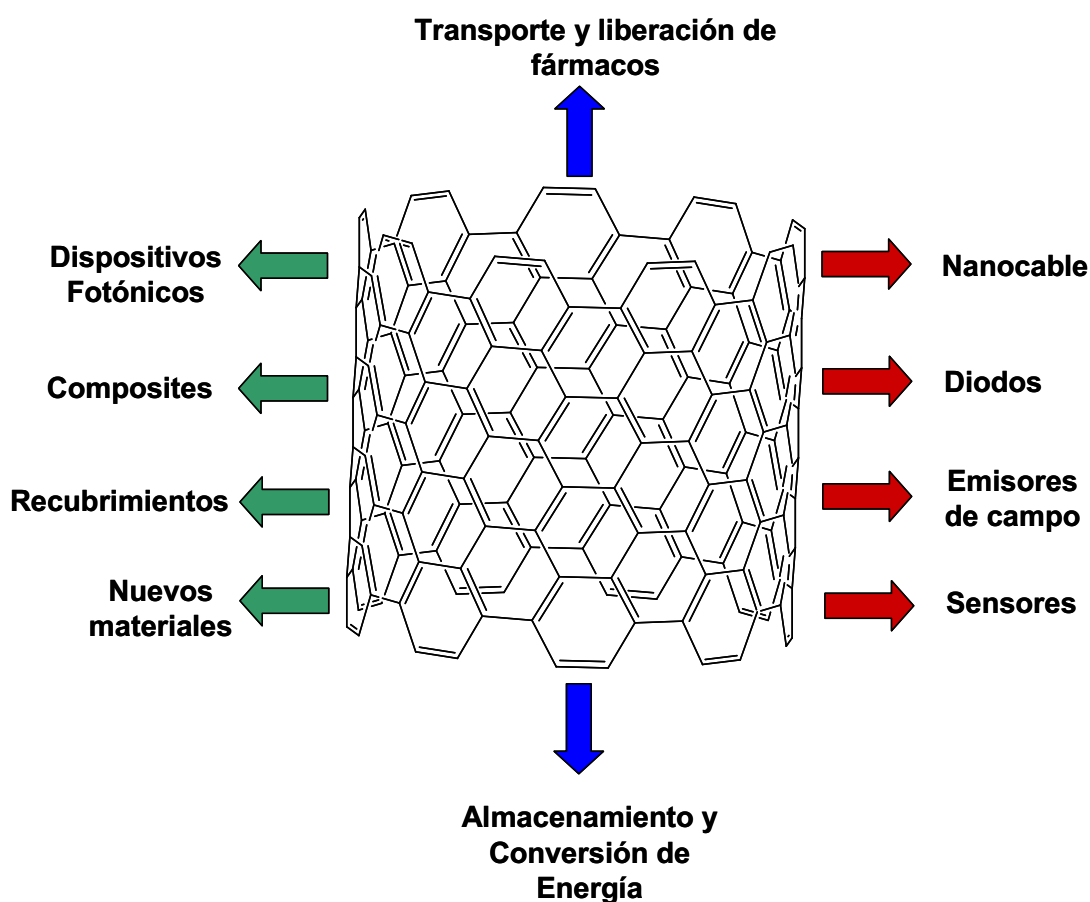


Figura 1.3.1. Posibles aplicaciones que presentan las nanoespecies de carbono.

1.3.1. Materiales compuestos.

Las excepcionales propiedades mecánicas y físicas demostradas en los nanotubos y nanofibras de carbono, combinadas con su baja densidad, hacen a estas especies de carbono unas excelentes candidatas para el refuerzo de polímeros, cerámicas y composites (48). Su utilización está dirigida a mejorar las condiciones mecánicas, eléctricas y térmicas de las matrices donde se introducen estos nanomateriales. Mediante la introducción de los nanotubos de carbono y las nanofibras

de carbono se mejoran las propiedades mecánicas de los composites como la rigidez, la dureza, la resistencia a la tracción, la fatiga, la resistencia al impacto, la fuerza de cizalladura, la tenacidad, etc. (49)(50) y las propiedades térmicas como la conductividad y la estabilidad térmica, el retardo de la inflamabilidad (51) y la temperatura de transición vítrea bien por la presencia misma de las especies carbonosas como por el efecto que estas tienen en la cristalinidad de la estructura formada (52).

Un apartado especial lo constituyen la mejora en las propiedades eléctricas de las matrices en las que se han incorporado nanotubos o nanofibras de carbono, este desarrollo ha permitido la utilización de polímeros y composites en los que se aumenta la conductividad eléctrica en función de la cantidad de carga de nanoespecies que pasan a formar parte de la estructura. La carga de nanoespecies de carbono hace que los composites pasen de un estado aislante a un estado conductor a partir de una concentración crítica de carga de nanoespecies, denominada umbral de percolación (*percolation threshold*) (53). Pasado ese umbral la conductividad eléctrica aumenta en varios órdenes de magnitud.

También es de singular aplicación la utilización de nanofibras de carbono en polímeros cuyo efecto es formar un escudo disipador de interferencias electromagnéticas, ya que estas nanoespecies presentan la propiedad de atenuar las ondas electromagnéticas de diferentes frecuencias por reflexión y absorción (53). Esta aplicación hace que la utilización de las nanofibras esté valorada en la industria electrónica para su utilización en ordenadores, teléfonos móviles, sistemas electrónicos de emisión, etc.

Uno de los principales retos en este campo lo constituye la dispersión homogénea de las nanoespecies en la matriz polimérica, ya que por su elevada superficie tienen tendencia a la aglomeración, y por tanto desarrollan una presencia heterogénea en la matriz, por lo que las propiedades transferidas no son continuas. Para la dispersión se utilizan técnicas como los ultrasonidos y surfactantes, agitación, extrusión, calandrado, etc. (54). Otro punto a tener en cuenta es la fortaleza de la unión entre la matriz y las paredes de las nanofibras o nanotubos. Las paredes de estas especies ofrecen una gran superficie específica de contacto con la matriz. Que esa unión sea suficientemente fuerte depende de que se puedan transferir a la matriz polimérica las características estructurales de las especies carbonosas. Para mejorar esa adhesión se realizan diferentes tratamientos de funcionalización, mediante la introducción de diferentes grupos químicos que mejoran la unión. La introducción de grupos funcionales en las paredes de las nanofibras tiende a disminuir las propiedades mecánicas de los mismos,

con lo que es necesario encontrar una solución de compromiso entre la fortaleza de la unión con la matriz y la disminución de parte de sus propiedades. Por último, otro factor a tener en cuenta es la propia integridad de los nanotubos y las nanofibras, que pueden verse afectados por los defectos estructurales o por su grado de grafitización, su curvatura, su radio, su longitud, la distribución de tamaños y su pureza (55). En todo caso, la introducción de nanotubos y nanofibras en las matrices de composites aumenta la viscosidad de la mezcla y la formación de huecos vacíos, que actúan disminuyendo la adhesión de la fibra, por lo que su uso no es muy aconsejable para procesos de fabricación de composites basados en termoplásticos de alta viscosidad, siendo este otro factor limitante de la cantidad de carga de nanoespecies que se pueden añadir (56).

Otro medio de introducir las nanoespecies carbonosas en los composites consiste en injertar previamente a estas en la superficie de las fibras convencionales mediante deposición química (CVD) en presencia de un catalizador metálico depositado mediante técnicas como la pulverización, impregnación, chorro electrónico, evaporación térmica, electrodeposición, etc. La principal limitación de esta introducción estriba en la escalabilidad, en el uso de catalizadores metálicos y en las posibles incompatibilidades entre grupos funcionales de la resina y las nanoestructuras. Actualmente se utilizan mezclas de polímeros y resinas epoxi y nanofibras en la fabricación de aspas de aerogeneradores, cascos de embarcaciones, cuadros de bicicleta y de motocicletas, piezas para la automoción y diferente material deportivo.

1.3.2. Pinturas y recubrimientos.

En los últimos años, al tiempo que mejoraban las operaciones de funcionalización y dispersión, se han implantado aplicaciones que introducen nanotubos y nanofibras de carbono en pinturas para dar un carácter biocida a las mismas, o para repeler la deposición de algas y moluscos en los cascos de las embarcaciones. Por otro lado, su carácter conductor permite su utilización como film transparente y conductor en sustitución de los recubrimientos basados en óxido de indio y estaño.

1.3.3. Almacenamiento energético.

Es el deseo de la industria producir baterías de alta capacidad, carga rápida y largos ciclos. Los nanotubos y nanofibras de carbono se utilizan para estos fines en baterías de ión-litio integradas en ordenadores portátiles y teléfonos móviles. Estas baterías mezclan pequeñas cantidades de polvos de nanoestructuras de carbono con los materiales activos y un polímero. Así, la presencia de un 1 % de nanotubos de

carbono en los cátodos de Li_xCoO_2 o $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, y ánodos de grafito proporciona una mejora en la conectividad eléctrica y en la integridad mecánica que aumenta los ciclos de vida, la capacidad de carga y la velocidad de descarga. En la bibliografía encontramos valores de 1000 mAh/g para equipos dopados con nanotubos, en comparación con otros valores de 372 mAh/g para electrodos de grafito (57). Esta mejora viene motivada por el pequeño diámetro de los nanotubos, que hace posible una distribución homogénea y una mayor área superficial en el material del electrodo para reaccionar con el electrolito. Además, la alta conductividad de los tubos mejora la conductividad eléctrica global. Esto unido a la mayor estabilidad física por la presencia los nanotubos, que absorben la tensión causada por la intercalación de los iones de litio, aumentan la eficiencia de las baterías de ión litio para largos ciclo comparadas con otros aditivos o con las ánodos y cátodos sin ellos (58).

Similar comportamiento puede observarse en baterías de plomo y ácido cuando se dopan los electrodos con nanotubos de carbono. En este caso la resistividad de los electrodos disminuye para porcentajes de adición de 1 - 1.5 %, aunque esta aplicación viene limitada por la diferencia de costes entre los electrodos de grafitos y los elaborados con nanotubos de carbono (59).

Otra aplicación muy extendida para equipos de almacenamiento energético lo constituye la aplicación de nanoestructuras de carbono en capacitadores electroquímicos de doble capa. Los nanotubos y nanofibras, debido a su alta superficie electroquímica accesible y su alta conductividad, mejoran la capacidad eléctrica cuando se trabaja a grandes densidades de corriente. Por ello su uso está indicado en equipos que necesiten mayores capacidades de almacenamiento y mayor capacidad de descarga que las baterías, como por ejemplo los vehículos híbridos u otros sistemas que puedan proporcionar una alta aceleración en la descarga y un almacenamiento continuo en otros momentos. Actualmente estos supercapacitores alcanzan valores de densidad de energía de 16 Wh/kg y una densidad de potencia de 10 kW/Kg a un voltaje de 3,5 V (60). Estos equipos además presentan una gran estabilidad térmica, pudiendo llegar a trabajar a temperaturas de 350 °C. A pesar de estos impresionantes datos, el coste actual de los nanotubos de carbono es el mayor obstáculo para la comercialización, por lo que la industria está más enfocada a la utilización de nanofibras, cuyo coste de producción es sensiblemente más bajo, aunque los beneficios de sus propiedades están más limitados.

En las células de combustible las nanoespecies de carbono se utilizan como un soporte para catalizadores de platino, reduciendo en un 60% la cantidad de Pt

necesaria. Actualmente hay diferentes líneas de investigación tratando de incorporar los nanotubos de carbono en diferentes partes de los equipos fotovoltaicos, bien como elementos capaces de aumentar la generación eléctrica o como parte de los electrodos y conexiones de los diferentes elementos de una célula fotovoltaica. Otra línea de trabajo, aunque esta parece que ha perdido adhesión, la constituye la posibilidad de utilizar los nanotubos y las nanofibras de carbono para el almacenamiento de hidrógeno debido a la alta adsorción que presentan a este gas y a otros gases de pequeño tamaño (61).

1.3.4. Microelectrónica.

Las propiedades eléctricas y su pequeño tamaño abren un amplio campo de utilización de nanoestructuras de carbono en aplicaciones electrónicas. El desarrollo de nuevos chips y transistores ha tenido en el tiempo el objetivo de reducir su tamaño, y este proceso de miniaturización está alcanzando su límite físico, por lo que en la actualidad se buscan nuevas alternativas para la fabricación de circuitos cada vez más pequeños. Entre las estrategias que se barajan para cumplir este objetivo se encuentra el uso de moléculas para el desarrollo de nanocircuitos. Las características de transporte eléctrico que presentan los nanotubos les hacen ser el principal candidato a hilo molecular. Un hilo molecular es una molécula con una resistencia muy baja que podría realizar la función de nanocable en un nanocircuito. Es decir, que desempeñaría el papel que ahora realizan materiales como el cobre.

Por otro lado, el hecho de que los nanotubos y el grafeno presenten poca dispersión electrónica, y que puedan tener distintos gaps y distintas conductividades abre un extenso abanico de posibilidades para la fabricación de múltiples tipos de nanodispositivos. Así, por ejemplo, los nanotubos de carbono o el grafeno con propiedades semiconductoras podrían ser empleados para el desarrollo de diodos (dispositivo electrónico que sólo permite el paso de corriente en un sentido) y transistores.

Los nanotubos y las nanofibras de carbono resultan ser unos excelentes emisores de campo. Por ello se emplean en el desarrollo de pantallas planas, tubos de rayos catódicos, nanotriodos, litografía por haz de electrones o fuentes de rayos X. La emisión de campo es un fenómeno físico que consiste en la emisión de electrones por parte de un material cuando se encuentra en presencia de un campo eléctrico elevado. En el caso de los nanotubos, al aplicar un campo eléctrico lo suficientemente elevado los electrones son emitidos formando túneles cuánticos que les permiten atravesar la

barrera potencial de la superficie, debido a la probabilidad no nula de que se encuentren al otro lado. Los nanotubos emiten electrones a voltajes más bajos y son más estables ante corrientes elevadas que otros materiales, lo que les hace ser, por tanto, unos emisores de campo de gran eficiencia. También las nanofibras, aunque con mayores limitaciones debido a que su estructura interna no proporciona las mismas cualidades que los nanotubos, pueden ser utilizadas como elementos emisores de campo (20).

Son bien conocidas las posibles aplicaciones de diferentes estructuras carbonosas para el desarrollo de sensores de gases. La utilización de nanomateriales carbonosos como el negro de humo (*carbon black*), nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y grafeno están permitiendo el desarrollo de sensores ultrasensibles y específicos para cada tipo de gas (62). En función de la propiedad que se aproveche del nanotubo se pueden construir una gran variedad de sensores, entre ellos, sensores químicos, mecánicos, electromagnéticos o térmicos (63).

Gracias a las propiedades fotoluminiscentes de las nanoestructuras, es decir, la capacidad que presentan para absorber ciertas radiaciones y emitir luz sin fluctuaciones ni cambios bruscos de intensidad ni temperatura, tienen potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos fotónicos. Por otro lado, un nuevo campo de desarrollo lo constituye la utilización de los nanotubos de carbono para reemplazar al cobre en las interconexiones microelectrónicas, debido a su baja dispersión y comportamiento balístico, alta capacidad de conducción de corriente y resistencia a la migración electrónica.

1.3.5. Aplicaciones en medicina.

Otra de las aplicaciones más prometedoras de los nanoestructuras carbonosas la encontramos en el campo de la medicina. Su pequeño tamaño les permite ser permeables en las paredes celulares mediante endocitosis, lo que, unido a su alta área superficial, le confiere importantes cualidades como portador de medicamentos específicos para su liberación en diferentes partes del organismo. Estos medicamentos pueden ser principios activos adheridos al nanotubo o a la nanofibra; vacunas, ácidos nucleicos, antibióticos, medicamentos específicos para el tratamiento del cáncer, grupos genéticos o grupos funcionales específicos desarrollados en las paredes del nanotubo o la nanofibra. La limitación a la utilización como portadores de medicinas estriba en su carácter hidrofóbico y en su baja solubilidad, además de en la dificultad para producir series con las mismas características y cualidades. Respecto a su toxicidad, diferentes estudios dan resultados contradictorios, ya que algunos de ellos revelan que su

liberación del organismo es completa mientras que otros indican que su acumulación provoca similares comportamientos que en el caso de las fibras de amianto, ya que su tamaño les permite evitar las defensas fagocidas del organismo (64), modificar la estructura proteínica y activar las respuestas inflamatoria e inmunológica del organismo.

Otro campo abierto en la utilización de nanoestructuras de carbono en medicina lo constituye la posibilidad de realizar ingeniería genética debido a la facilidad del ADN y el ARN de unirse funcionalmente a las nanoespecies carbonosas, lo que permite fijar, modificar o bloquear ciertos fragmentos de la cadena nucleica para obtener resultados diversos, como inhibir proteínas necesarias en la multiplicación de virus o bacterias, fijar antígenos en vacunas o simplemente ser portadores de diferentes partes de la cadena de ADN para terapia genética (65).

Otras aplicaciones en el campo de la medicina han aparecido por la utilización de nanotubos y nanofibras de carbono en implantes artificiales, ya que las nanoestructuras carbonosas no provocan rechazo, y como herramienta de diagnóstico al ser utilizados como biosensores. Su conductividad eléctrica también ha sido utilizada para la eliminación por hipertermia de células cancerígenas y su carácter antioxidante se ha utilizado para la preservación de sustancias frente a la oxidación (60).

1.3.6. Otras Aplicaciones.

Las excelentes propiedades mecánicas hacen que los nanotubos de carbono sean excelentes candidatos para el desarrollo de actuadores, amortiguadores, piezas antifricción, dispositivos NEMS (*nano electro mechanical systems*) o MEMS (*Micro electro mechanical systems*).

Otra nueva aplicación la constituye el uso de los nanotubos y las nanofibras de carbono para la depuración de agua. Aquí, un entramado de estas fibras puede proporcionar redes robustas mecánica y electroquímicamente con una nanoporosidad controlada. Esto se puede utilizar para oxidar contaminantes orgánicos, virus y bacterias o para ser utilizadas como membranas para los sistemas de desalinización por ósmosis inversa del agua (60).

A pesar de la gran variedad y campos de aplicación que presentan los nanotubos y las nanofibras de carbono, el principal inconveniente de su utilización práctica proviene precisamente de su estructura y por tanto del proceso de síntesis utilizado. Para que las aplicaciones de los nanotubos y nanofibras de carbono sean una realidad es necesaria en primer lugar su síntesis en cantidades elevadas. Pero no basta con esto, sino que

también es necesaria que los nanotubos sean sintetizados con la mayor cristalinidad posible y de una forma económica, además de desarrollar métodos de purificación que permitan eliminar subderivados carbonosos generados durante el proceso de síntesis. Es por esa razón que las nanofibras de carbono, cuyo coste de producción es sensiblemente menor, pueda ser un material de mayor producción, y por tanto tener un mayor desarrollo en sus aplicaciones.

A día de hoy, debido a que el control de la síntesis industrial de nanotubos de pared única es más complicado que el de los nanotubos de carbono de pared múltiple, sumado a que los costes de investigación y procesado son más elevados en el primer caso, hace que el precio de los nanotubos de pared única sea mucho mayor que el de los nanotubos de pared múltiple. Debido a esto, el uso de nanotubos de pared múltiple se ve favorecido para aquellas aplicaciones en las que el diámetro del nanotubo o su estructura de bandas no resultan ser parámetros críticos. Sin embargo, las especiales características de los nanotubos de pared simple, hace necesario el desarrollo de metodologías para la obtención de SWCNTs con quiralidad definida a precios comercialmente viables.

1.4. SÍNTESIS DE NANOESPECIES DE CARBONO.

Existen varias rutas para la síntesis de nanoespecies de carbono, aunque los métodos más utilizados son las técnicas físicas conocidas como síntesis por descarga de arco eléctrico y ablación láser y la técnica química conocida como CVD ("*Chemical Vapor Deposition*"), cada una de las cuales se describe a continuación. Dependiendo de la técnica elegida y de las variables que entren a formar parte del proceso de síntesis, se producen diferentes especies nanocarbonosas.

1.4.1. Síntesis por descarga de arco eléctrico.

Este ha sido el método más antiguo, indicado principalmente para la producción de nanotubos de carbono. Primeramente, se utilizó para la síntesis de fibras de carbono y fullerenos, para posteriormente ser utilizada para la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y de pared simple (SWCNT).

Mediante este método, los nanotubos de carbono se obtienen haciendo pasar una corriente de entre 50-150 A a través de dos electrodos formados por dos barras de grafito de alta pureza separadas por una distancia milimétrica, las cuales actúan como ánodo y cátodo. El ánodo puede estar constituido por grafito puro o contener metales que se mezclan con polvo de grafito en una cavidad en el centro del ánodo. La síntesis tiene lugar bajo una atmósfera de un gas inerte (He, Ar) o reactivo, a una presión controlada de entre 50 y 700 mbar. La distancia entre los electrodos se va reduciendo hasta que la corriente aplicada es capaz de fluir entre los mismos. La temperatura en la zona entre los electrodos es tan grande que el carbón sublima desde el electrodo positivo (ánodo) hasta que se consume. Al comenzar la reacción se ponen en contacto los dos electrodos para permitir que la corriente eléctrica fluya entre ellos para gradualmente separar y mantener la distancia entre ánodo y cátodo ajustando la posición del primero. Entre los dos electrodos, (*figura 1.4.1*) se forma un plasma que se controla y estabiliza en una reacción duradera, controlando la distancia entre electrodos o el voltaje entre los mismos. Los tiempos de reacción varían entre los pocos segundos y los 10 minutos. Se forman varios tipos de productos en diferentes partes del reactor. Las paredes del reactor acaban recubiertas de un hollín gomoso; entre el cátodo y las paredes del equipo se forman estructuras de tela de araña; en el cátodo se forma un depósito grisáceo y alrededor del mismo un depósito esponjoso en forma circular. Al estudiar estos depósitos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electronic Microscopy SEM*), se observan morfologías diferentes.

Cuando no se utiliza catalizador sólo se forman el hollín y un depósito en el cátodo. El hollín generalmente contiene fullerenos y el depósito está formado por nanotubos de carbono de pared múltiple, con un diámetro que varía entre los 1 a 3 nm para las paredes interiores y 2 - 25 nm para las exteriores. La longitud de estas especies no supera 1 μm y los extremos los tubos se encuentran cerrados. Todo cambia cuando se introducen catalizadores metálicos en el ánodo. Después de esas reacciones se pueden encontrar en el depósito nanotubos de pared simple o múltiple, algunos de ellos acompañando a partículas metálicas, nanopartículas de grafito, y nanopartículas metálicas. En los depósitos esponjosos circulares alrededor del cátodo se encuentran nanotubos de pared múltiple y de pared simple. Estos últimos tienen los extremos cerrados, están libres de partículas de catalizador y se encuentran aislados o formando empaquetamientos. El rendimiento de producción de nanotubos en relación a todas las especies formadas como nanopartículas, nanocápsulas, nanofibras, nanocebollas y otras especies es muy variable, aunque se han llegado a rendimientos cercanos al 80% (66) (67) (68).

El catalizador puede estar formado por metales como hierro, cobalto, níquel o molibdeno (69) (70), de manera única o combinados e aleación en diferentes porcentajes. Hay otras combinaciones entre otros elementos metálicos como son Rh-Pt (71) o incluso tierras raras Ni-Y (72) y Tr-Ni (73), donde el níquel actúa como catalizador principal y las tierras raras como cocatalizadores. También tienen influencia otros elementos como el azufre, bien sea incluido en la composición del catalizador, bien sea como especie disuelta en el líquido alrededor de los electrodos. Su presencia en pequeña proporción produce especies de nanotubos que no serían posibles en su ausencia (74).

Generalmente en la síntesis de nanotubos de carbono por descarga de arco eléctrico se utilizan gases inertes en la cámara de descarga, aunque hay estudios que han utilizado nitrógeno líquido (75), agua desionizada o diferentes disoluciones acuosas (76). En estos casos, la aparición de los nanotubos tiene una relación directa con el voltaje aplicado entre los electrodos. En el caso de la utilización de gases está demostrado que la presión aplicada al gas inerte o portador tiene una relación directa con la aparición de nanotubos o fullerenos, y que la ausencia de gas impide la aparición de nanotubos (69).

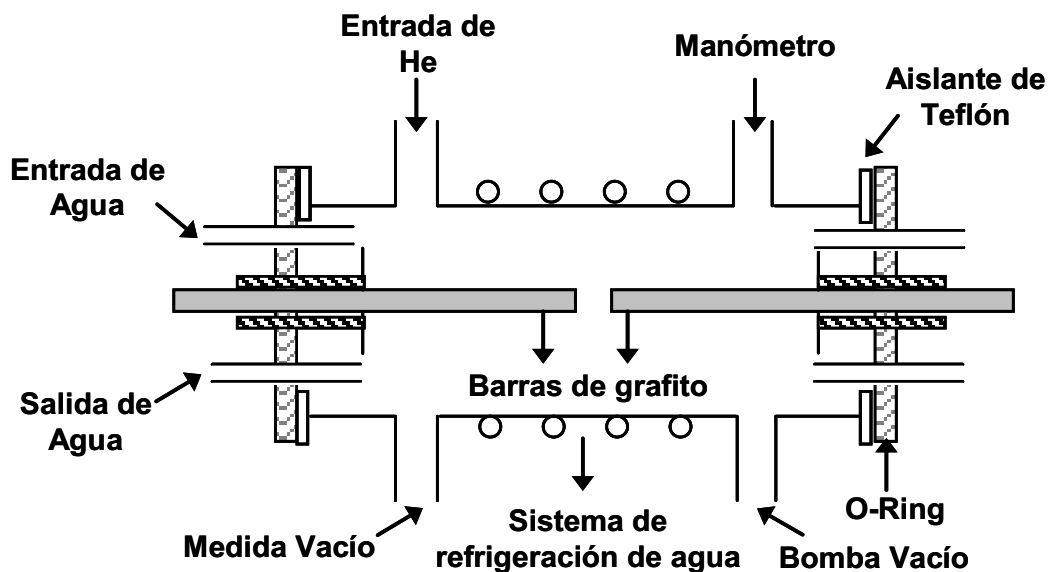


Figura 1.4.1. Esquema de un sistema de descarga de arco eléctrico

Como se ha podido observar, muchas son las variables que entran a formar parte de la producción de nanotubos mediante el método de arco de descarga, a los que hay que sumar las diferentes alternativas en cada una de ellas. Factores como la relación entre los diámetros de los electrodos (68), el tipo de corriente eléctrica y la duración del pulso de descarga eléctrica también tiene una influencia clara en el tipo de especie aparecida. Con pulsos de descarga de milisegundos es posible la aparición de nanotubos de carbono en experimentos que con tiempos de descarga de microsegundos no aparecerían (77).

Una de las principales limitaciones de esta técnica de obtención de nanotubos de carbono estriba en la complejidad de la instalación para la producción de cantidades por encima de lo generado en un laboratorio, además de la utilización de electrodos de grafito, catalizadores metálicos, metales en polvo y gases con un alto grado de pureza, lo que encarece en gran medida su coste. Por otra parte, con este método de síntesis no es fácil el control del diámetro y la longitud de los nanotubos. Además, el producto final presenta impurezas de naturaleza carbonosa, así como partículas metálicas lo que dificulta en gran medida el control de calidad y la homogeneidad del producto terminado.

Una variedad al método anterior segura, sencilla y económica para la producción de nanotubos de pared única emplea un proceso de soldadura de arco de helio para vaporizar barras de carbono amorfo (78). Los nanotubos formados son depositados en un cátodo de carbono enfriado con agua. Mediante esta técnica se obtienen los nanotubos en forma de cuerdas con una velocidad de 2 gramos por hora. El rendimiento de este proceso resulta ser del 70 %. Mediante este método no es necesario el uso de

catalizadores metálicos, por lo tanto, no se han de eliminar impurezas metálicas del producto final, evitándose los daños producidos en los nanotubos durante los procesos de purificación.

Sin ser estrictamente similar a las técnicas anteriormente expuestas, se ha experimentado con una técnica de producción de nanotubos de carbono que utiliza la electrólisis en un baño de sales fundidas. Este método que involucra una fase líquida ha dado como resultado la producción de nanotubos de pared múltiple junto con otras especies carbonosas amorfas. Esta técnica básicamente consta de dos electrodos contenidos en un tubo de cuarzo: un cátodo, generalmente de grafito, en forma de barra que se sumerge dentro en una sal, generalmente NaCl, LiCl o KCl (79), contenida en un crisol que actúa como ánodo y que puede ser de grafito o de otro material como el acero o el hierro. La sal que será fundida posteriormente mediante un calentamiento exterior bajo una atmósfera de argón (80). Posteriormente se aplica un voltaje y una intensidad determinada entre dichos electrodos, quedando los nanotubos producidos inmersos en el electrolito salino. Durante este proceso, el cátodo de carbono se erosiona y forma diferentes estructuras de carbono, entre las que se encuentran los nanotubos, cuyas características son similares a los aparecidos mediante la técnica de arco de descarga.

La composición y la temperatura del electrolito, la corriente y la intensidad aplicadas y la profundidad de inmersión del cátodo en el electrolito son factores que influyen en la naturaleza de las especies carbonosas aparecidas. Otras variables como la naturaleza de los electrodos y la composición de la molécula precursora de carbono tienen una especial relevancia en la aparición de las especies carbonosas, no siendo estrictamente necesaria la utilización de grafito como precursor de carbono ni como electrodo, pudiéndose utilizar metales como platino y aleaciones de hierro para los cátodos y ánodos y precursores como el dióxido de carbono (81).

El control del rendimiento de los nanotubos resulta complicado mediante este método. Es necesaria la reposición continua de los electrodos y aparecen reacciones paralelas en la que se producen gases como cloro o metales fundidos provenientes de la reducción de la molécula salina, que dificultan enormemente la producción continua de nanotubos. Por ese motivo su uso no se ha extendido ni ha sido escalado industrialmente.

1.4.2. Síntesis por ablación laser.

La técnica de síntesis por ablación láser produce principalmente nanotubos de carbono (CNT) de muy alta pureza con rendimientos elevados (> 90%), y su estructura

se obtiene más grafitizada que los sintetizados por arco eléctrico, aunque tiene la contrapartida de que sus producciones son muy cortas. Mediante esta técnica se favorece la producción de nanotubos de pared simple frente a los de nanotubos de pared múltiple.

Originariamente esta técnica de síntesis fue desarrollada por investigadores de la universidad estadounidense de Rice en 1995 (82) . La técnica se basaba en la incidencia de un rayo láser sobre un blanco de grafito en un reactor a alta temperatura (1200 °C) bajo atmósfera de argón, (*figura 1.4.2*). La energía del rayo incidente produce una vaporización de la superficie del grafito y las partículas desprendidas son arrastradas por la corriente de gas inerte desde la zona de alta temperatura hasta una zona exterior donde se ubica un colector de cobre refrigerado, donde se acumulan nanotubos de pared única con un rendimiento cercano al 70%.



Figura 1.4.2. Montaje experimental para la obtención de nanoespecies de carbono mediante la técnica de ablación láser.

En una primera aproximación es fácil poder intuir las diferentes variables de las que depende esta técnica: las propiedades del láser, la duración del pulso y su repetición, la composición química y estructural del material del blanco, la presión de la cámara, la composición y presión del gas, la temperatura del colector y la distancia entre el láser, el blanco y el colector son algunas de las variables que se han estudiado en muchas de las publicaciones relacionadas con esta técnica.

La composición del blanco de grafito ha sido una de las variables más estudiadas en los muchos artículos y referencias publicadas hasta la fecha. Generalmente la elaboración de estos blancos se realiza en varios pasos: en una primera etapa se mezclan en un molde los componentes que van a formar parte de la mezcla, como metales, óxidos de metales y grafito. Posteriormente el molde es sometido a diferentes ciclos de presión y temperatura. Los metales más utilizados son Co, Ni, Nb, Pt, y mezclas de Co/Ni, Co/Pt, Co/Cu, Ni/Pt, Ni/Y, etc., en diferentes composiciones.

Los parámetros del gas utilizado como portador tienen también influencia en el producto final, tanto en su calidad como en su cantidad. Producciones llevadas a cabo con gases como argón o nitrógeno no cambian sustancialmente según utilicemos uno y otro o variemos su caudal, pero se observan diferencias si se varía la presión de los mismos o se utiliza un gas como el helio, con el que no se produce ninguna aparición de nanoestructuras (83). La influencia entre la naturaleza del gas y su presión puede explicarse al correlacionar estos parámetros directamente con los cambios de temperatura y concentración de las especies contenidas en la corriente del gas. Los gases más ligeros producen un mayor enfriamiento que los más pesados, siendo más difícil la producción de nanoestructuras al enfriarse más rápidamente las especies. Este mismo fenómeno puede darse en el caso de que la presión sea mayor, produciéndose un mayor contacto y enfriamiento entre las especies carbonosas y los gases, disminuyendo con ello la posibilidad de producción.

Los parámetros asociados al láser tienen también una influencia determinante. Los láseres de CO₂, debido a su mayor longitud de onda, transfieren mayor energía que los de Nd:YAG, con lo que pueden ser utilizados a temperatura ambiente produciendo mayor cantidad de nanotubos. También tiene influencia si la onda producida por el láser es continua o pulsada, siendo en ese primer caso mayor la producción. A su vez, las especies producidas presentan menores radios para láseres con pulso de mayor energía (84).

Debido a su corta producción, su alto consumo energético por la utilización de láseres de alta potencia, la utilización de productos de alta pureza como las barras de grafito, su coste económico es muy elevado, lo que la hace una técnica difícilmente escalable para producciones industriales. Sin embargo, esta técnica se ha mostrado muy útil a la hora de depositar en diferentes substratos películas de catalizadores que previamente se han vaporizado mediante ablación láser, para posteriormente sobre ellos realizar mediante otras técnicas como CVD el crecimiento de nanoespecies. Se observa una proporcionalidad entre la energía transmitida mediante un número pulsos a un objetivo metálico y el grosor de la capa de ese catalizador metálico depositada sobre un substrato, permitiendo el control de ese parámetro y su posterior correlación con las nanoespecies carbonosas producidas (85).

1.4.3. Síntesis por CVD (Chemical Vapor Deposition).

Debido a sus características y sencillez de operación, este método de síntesis es el más extendido y en la actualidad la principal vía para la producción en gran volumen de nanoestructuras de carbono.

La primera vez que se empleó la técnica de deposición química en fase vapor o CVD (“*Chemical Vapor Deposition*”) en el año 1890, fue para la obtención de microfilamentos de carbono para la producción de lámparas incandescentes, con el fin de proporcionar una mayor resistencia a los filamentos recubriéndolos con carbono o metales. Desafortunadamente en aquella época no existían técnicas que permitiesen caracterizar estructuras de escala nanométrica y la producción de aquellas especies ha quedado como una incógnita, sin embargo, es muy probable que las especies obtenidas fuesen nanotubos, nanofibras u otras nanoestructuras de carbono.

Desde entonces se han desarrollado técnicas similares a la técnica CVD para la producción de filamentos y fibras de carbono. Los primeros estudios con la técnica CVD aparecen en 1996 con la síntesis de nanotubos de pared única, utilizando molibdeno como catalizador y monóxido de carbono como fuente de carbono a una temperatura de 1200°C (86). Posteriormente a este estudio se han publicado un gran número de artículos científicos que utilizan esta técnica como base de síntesis para todo tipo de especies de carbono.

En principio, la técnica de deposición química de vapor consiste en el crecimiento de materiales carbonosos de tamaño nanométrico, provenientes de la descomposición de una molécula de hidrocarburo o monóxido de carbono, sobre un substrato que contiene un metal de transición como catalizador. Esta reacción se lleva a cabo en un reactor a una temperatura que puede oscilar entre los 500°C y los 1100°C, (*figura 1.4.3*). La presión a la que se realiza dicha deposición es atmosférica o relativamente baja, y la atmósfera que acompaña a los precursores de base carbono es inerte, evitando en todo momento la presencia de gases o sustancias oxidantes.

El mecanismo de crecimiento de los nanotubos en el proceso CVD conlleva la disociación de las moléculas de un gas precursor rico en carbono mediante catálisis inducida por un metal de transición, y la saturación de los átomos de carbono en la partícula metálica catalítica. Los átomos de carbono depositados sobre el catalizador crecen manteniendo una estructura de hibridación sp^2 , formando una red ordenada de tipo fibrilar, teniendo como base o como final las partículas de catalizador.

Son muchas las variables de las que depende el crecimiento de nanoespecies de carbono por el método CVD tales como: la temperatura de reacción; la presión de operación; el tipo de molécula precursora rica en carbono; el caudal y la concentración del precursor; la composición del catalizador, su tamaño y cristalografía; el proceso de pretratamiento del mismo; la naturaleza y características del soporte sobre el que se produce el crecimiento; el tiempo de reacción y la geometría del reactor.

Mediante la técnica CVD se pueden producir todas las formas estructurales de carbono, como carbón amorfo, filamentos de carbono, láminas de grafito rodeando a partículas metálicas, nanofibras de carbono, nanocápsulas y nanotubos de carbono de pared simple o pared múltiple con diferentes grados de grafitización. El método permite el crecimiento de nanofilamentos en varias formas, desde polvo hasta una disposición en forma alineada y pueden adoptar diferentes fisonomías como rectas, curvas, hélices, espirales, etc. A menudo presentan un recubrimiento de carbón amorfo y en algunos casos pueden observarse partículas metálicas en su interior y en sus extremos.

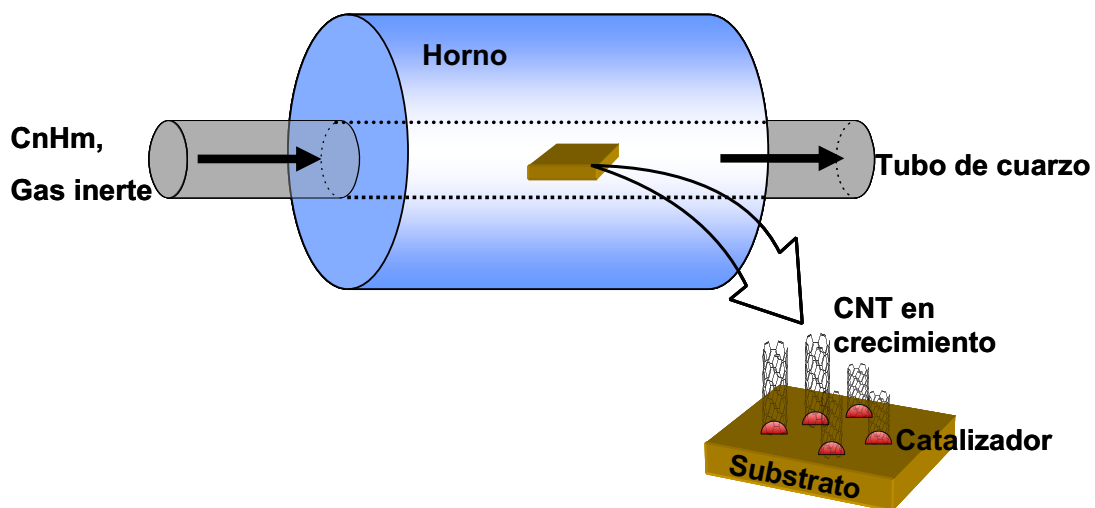


Figura 1.4.3. Esquema de un sistema CVD.

La técnica de descomposición química en fase vapor CVD engloba un amplio rango de técnicas que se han desarrollado en los últimos años. El proceso básico se denomina CVD térmico o CVD catalítico (*thermal CVD*, *catalytic CVD*, *TCVD*, *CCVD* o *TC-CVD*) cuando es una fuente de calor la que proporciona suficiente energía térmica para facilitar la descomposición del precursor de carbón. Con este método los nanofilamentos crecen desde un catalizador que previamente se ha depositado sobre un sustrato (87) (88), si bien cabe la posibilidad de que no exista tal catalizador, con lo que el método sería únicamente TCVD (89).

Cuando el catalizador se introduce al mismo tiempo que el precursor, aprovechando su estado vaporizado o gaseoso, la técnica pasa a denominarse CVD de catalizador flotante (*FC-CVD* o *Floating-Catalyst Chemical Vapor Deposition*). Este caso conlleva la pirólisis de un precursor organometálico o un compuesto catalítico no carbonoso (90). La principal diferencia estriba en la vaporización o sublimación de un precursor catalítico inmediatamente antes o durante la introducción de la fuente de carbono. Esto ocurre en la misma cámara de crecimiento de nanoespecies, pudiéndose producir dicho crecimiento antes o después de que las partículas de catalizador se fijen sobre el sustrato.

El método FC-CVD permite una fabricación de bajo coste y fácil escalabilidad a mayores producciones, ya que se reduce la complejidad de fabricación eliminando la necesidad de una capa catalítica predepositada. Sin embargo, mediante esta técnica no se obtiene un control preciso de la posición de las partículas de catalizador depositadas, y por tanto de los puntos de crecimiento. También, debido a que la entrada de catalizador se produce de manera continua y simultáneamente a la aparición de las nanoespecies, aparecen partículas de catalizador sobre las estructuras carbonosas ya formadas, siendo necesario posteriormente otras etapas de purificación y tratamiento para llevar a cabo la eliminación del catalizador depositado.

Otras variaciones al método lo constituyen la introducción de compuestos de azufre (91) o pequeñas cantidades de oxidantes para favorecer el crecimiento (92) o para limitar la acumulación de carbón amorfo en la superficie del catalizador. Un oxidante muy efectivo es el vapor de agua, introducido generalmente en el reactor mediante burbujeo de un depósito anterior del gas inerte que se utiliza como portador. Esta técnica se denomina CVD asistido por agua (*WA-CVD* o *water-assisted CVD*), y evita la proliferación de carbón amorfo por una reacción de reformado y la coalescencia de las partículas de catalizador (*Ostwald ripening*) debido al efecto de sinterizado de las pequeñas partículas catalíticas (93).

Un método muy utilizado de CVD es el método CVD por plasma (*PE-CVD* o *Plasma-Enhance Chemical Vapor Deposition*). Consiste en la aplicación de un campo eléctrico en la cámara de crecimiento, formándose un plasma frío que facilita la rotura de la molécula precursora de carbono (94). La forma más común aplica un voltaje de polarización entre dos electrodos entre los cuales se encuentra un sustrato mientras se introduce un gas de alimentación. Para la producción del plasma también puede optarse por corriente continua, radiofrecuencia o excitación mediante microondas (*MW-PECVD* o *microwave plasma enhanced CVD*) (92).

De igual forma se viene utilizando otra derivación de la técnica PE-CVD consistente en la aplicación de energía mediante un filamento conductor, bien sea metálico o de grafito, posicionado encima del precursor. A esta técnica se le denomina CVD de filamento caliente (*hot filament CVD* o *HF-CVD*) (95). El filamento actúa como un horno local, siendo la fuente térmica para descomponer el gas y calentar el sustrato. La utilización de filamentos metálicos (tungsteno, molibdeno, tantalio y renio) conlleva la formación de carburos metálicos a las temperaturas de operación (sobre 2000 °C), lo que provoca una distorsión y una tendencia a combarse, pero evita la formación de carbón amorfo como ocurre en el caso de utilizar un filamento de carbono (96). La utilización de un filamento caliente permite obtener nanoestructuras de carbono a menor temperatura y únicamente sobre la superficie del catalizador (97). En el caso de utilizar el filamento caliente como complemento térmico en un horno CVD calentado externamente, la temperatura del horno puede reducirse para poder descomponer el precursor de carbono. En caso contrario, la temperatura interna del horno debería ser mayor para lograr la descomposición del precursor, lo que produciría materiales amorfos que se depositan tanto en las regiones catalíticas como en las superficies del reactor (98). El paso del precursor a través del filamento facilita la descomposición del carbono en radicales que son necesarios posteriormente para el crecimiento de nanoespecies en la superficie del catalizador.

La fuente de energía capaz de formar el plasma también puede provenir de una fuente de radiofrecuencia (*RF- PE-CVD* o *radio frequency plasma enhance CVD*). Una fuente de radiofrecuencia se acopla a una cámara de vacío separada por una ventana de cuarzo de la zona de producción del plasma. Para la producción de diferentes materiales carbonosos se ajusta la presión de la cámara, la magnitud y las fases de la radiofrecuencia para la producción de plasma inducido o plasma capacitado. El crecimiento de los nanofilamentos se produce en un portamuestras calentado eléctricamente que se sitúa a pocos centímetros de la ventana de cuarzo, para lo que se hacen pasar los gases que formarán el plasma y que contienen las especies precursoras. Dependiendo de las especies requeridas, el sistema puede contener o no catalizador. En el caso de que no lo contenga esta técnica es más proclive a la formación de nanoláminas. Se observa que la utilización de un plasma capacitivo es más proclive a la formación de nanotubos (99). Por otra parte, la composición del gas de plasma juega un papel fundamental en las especies finales producidas. Así, el plasma de argón es un factor determinante en la aparición de nanotubos o nanoláminas, así como la presencia en el gas de plasma de ciertas cantidades de oxígeno (100).

Esta energía aplicada para la producción del plasma es uno de los factores determinantes en la producción de nanofilamentos, Así, cuando se aplica una energía insuficiente, se limita la descomposición del gas con las moléculas precursoras de carbono, con lo que se favorece la formación de carbón amorfo en lugar de especies más cristalinas. Sin embargo, mayores aplicaciones de energía provocan daños a las estructuras de las nanoespecies. La técnica PE-CVD permite, mediante el ajuste de la geometría del reactor, el crecimiento vertical de diferentes nanoespecies de carbono. Sin la presencia del plasma, el crecimiento se produce de forma aleatoria sobre la superficie. La técnica PE-CVD resulta poco atractiva para la producción en masa debido a la complejidad de los equipos y a los mayores costes de operación en comparación con otras técnicas de CVD.

El catalizador utilizado, así como el sustrato empleado, son factores de gran importancia en la técnica CVD, ya que definen el tipo de nanoespecie que será obtenida. Generalmente el material que se emplea como sustrato es el silicio, sin embargo, también se puede utilizar cristal de cuarzo y alúmina, siendo este último uno de los sustratos más favorables para la síntesis mediante esta técnica.

El catalizador está compuesto por nanopartículas metálicas como hierro, cobalto y níquel, o en menor medida, rutenio, rodio, molibdeno o mezcla de ellos, que pueden ser depositadas en el sustrato mediante diferentes métodos como son, por ejemplo, la deposición de una disolución, evaporación física o evaporación por haz de electrones. El catalizador puede ser utilizado de dos maneras distintas en función de cómo sea introducido en el sistema CVD. La primera de ellas consiste en hacer entrar en fase vapor al catalizador el sistema. Cabe comentar que esta metodología conocida como aproximación con catalizador vaporizado es poco utilizada. La segunda modalidad, cuya aplicación está más extendida, consiste en la deposición del catalizador sobre un sustrato sólido, el cual es introducido a continuación en el horno de síntesis. Hay que tener en cuenta que el papel que juega el catalizador en el crecimiento de nanotubos de carbono por la técnica CVD es clave, ya que el diámetro del nanofilamento depende directamente del tamaño de la partícula catalítica a partir de la cual crece (101).

La técnica CVD engloba un amplio rango de técnicas, las cuales permiten la producción a escala de gramos de nanotubos de carbono de pared única alineados de manera aleatoria, vertical u horizontal. La orientación de los nanotubos sobre el sustrato resulta ser de primer interés a la hora de fabricar dispositivos electrónicos.

La principal ventaja de la técnica CVD frente a otras técnicas de síntesis de nanotubos de carbono, radica en la energía térmica empleada, lo que garantiza una

mayor pureza del producto obtenido. Las temperaturas de síntesis empleadas en CVD (650 - 900 °C) son bajas o medias, mientras que, en las técnicas de descarga de arco eléctrico y ablación láser, las temperaturas empleadas son mucho más elevadas (entorno a los 1200 °C o superiores). A día de hoy, la técnica CVD es el mejor método para la obtención de nanotubos con buenos rendimientos y bajo contenido de impurezas. Además, permite un buen control del diámetro y longitud de los nanotubos de pared única, así como ya hemos visto, su organización en superficie (horizontal o vertical).

En la actualidad, la técnica CVD es la forma más utilizada para obtener altas producciones de nanoespecies de carbono. Para ello se emplean reactores de lecho fluidizado que permiten la difusión uniforme del gas y la transferencia de calor a la nanopartícula catalítica. Así, el escalado industrial de este método junto con el uso de materias primas de bajo coste, el aumento del rendimiento, la reducción del gasto energético y de los residuos generados (102) han logrado disminuir considerablemente el coste de producción de las nanofibras y nanotubos de carbono. Sin embargo, los métodos de CVD a gran escala producen especies secundarias de carbono que pueden influir en las propiedades de las nanopartículas de carbono y que requieren para su eliminación de costosos procedimientos de purificación. Además, estos métodos de purificación pueden introducir defectos en los nanotubos, así como disminuir su longitud.

Se ha comprobado que el rendimiento de la técnica CVD depende de las interacciones que se establecen entre el sustrato y el catalizador (103). Así los sistemas con una baja interacción metal-superficie producen la agregación de las nanopartículas metálicas, reduciéndose de este modo el rendimiento y la pureza de los nanotubos obtenidos.

Aunque a día de hoy los métodos para la síntesis y crecimiento de nanoespecies de carbono se han perfeccionado, aún siguen existiendo importantes desafíos en este sentido. Uno de ellos consiste en la producción de nanotubos de carbono de alta pureza y bajo coste a escala industrial. Otro desafío importante es el control de la quiralidad del nanotubo, lo que permitiría la obtención de nanotubos con sus propiedades eléctricas preseleccionadas. Los altos conocimientos que existen acerca de los parámetros que rigen la técnica CVD, como son las dimensiones de las partículas catalíticas, las características del metal utilizado, la temperatura y los gases involucrados, han permitido la síntesis preferente de SWCNTs metálicos (104) o semiconductores (105) con una selectividad del 90-95%. Sin embargo, es necesario un mejor conocimiento de

cómo está relacionada la quiralidad, diámetro, longitud y pureza con la composición del catalizador y las condiciones de proceso.

1.4.4. Síntesis por llama.

La producción de sólidos carbonosos mediante la utilización de una llama está ampliamente extendida a escala industrial en la producción de negro de humo. Esta especie de estructura amorfa se produce directamente sin la ayuda de ningún catalizador mediante una combustión controlada de gases en una cámara. La presencia de un catalizador apropiado y en una forma determinada proporciona una base de reacción para la deposición de carbón sólido (106).

En una llama, los gases combustibles como metano, etileno y acetileno reaccionan con un oxidante como el oxígeno o el aire para producir una mezcla de dióxido de carbono, vapor de agua, monóxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos insaturados y radicales. Los hidrocarburos y el monóxido de carbono forman la mezcla de precursores gaseosos para la formación de carbón depositado sobre la superficie del catalizador para formar nanoestructuras. El catalizador metálico se introduce en la llama en forma de substrato o como partículas de aerosol. Dependiendo de factores como la composición de los gases en la llama y en la post-llama, la temperatura de la llama, el tipo de catalizador y su geometría, así como otros factores ligados al tipo de reactor y de llama, tendremos diferentes especies carbonosas como nanotubos de pared simple o múltiple o nanofibras de carbono (107; 108).

En comparación con otros procesos, la síntesis por llama es un proceso autotérmico, capaz de suministrar la temperatura óptima para lograr las condiciones deseadas de síntesis. El medio que proporciona la llama está caracterizado por una compleja cinética en fase gaseosa homogénea, que comprende diferentes reacciones entre el combustible y el oxidante, como oxidaciones completas o pirolíticas, con la formación de compuestos plenamente oxidados como vapor de agua o dióxido de carbono u otros como hidrocarburos insaturados, monóxido de carbono y diversas combinaciones entre ellos.

Los catalizadores utilizados para la formación de nanoespecies carbonosas mediante esta técnica incluyen metales de transición como hierro, níquel o cobalto y aleaciones de estos metales con otros como el cromo, cobre y zinc. Cuando el método de producción se realiza con un substrato, éste se encuentra cubierto de catalizador y se posiciona en un punto determinado de la llama. El catalizador también se puede

introducir en la llama en forma de aerosol, generalmente de metallocenos o nitratos de metales de transición (109).

La configuración de la llama juega un papel determinante a la hora de establecerla dinámica de fluidos, la transferencia de materia y energía y por tanto la química en la llama. Dependiendo del tipo de llama (mezclada, semimezclada o no mezclada) encontramos resultados diferentes de nanosustancias carbonosas como negro de humo, nanofibras y nanotubos de pared múltiple o pared simple (110).

1.4.5. Síntesis mediante técnica solar.

Esta técnica se encuentra en un estado muy preliminar, y no ha tenido tanto desarrollo como las técnicas referidas anteriormente o la técnica CVD. Desde el punto de vista conceptual tiene grandes similitudes con la técnica de ablación láser, siendo su principal diferencia el uso de un rayo de luz solar concentrada en lugar de un láser de alta energía. El haz de luz se hace incidir sobre una mezcla de catalizador y grafito que es vaporizada en la primera parte del reactor, para posteriormente, mediante un gas portador, llevar los productos hasta un punto de condensación y almacenamiento. La temperatura de vaporización se mantiene en un rango de 2600 a 2700 °C.

Esta técnica, una vez dominado el uso del haz de luz, pasa a depender de otras variables como el gas portador, la localización del objetivo de grafito y el catalizador, y las demás variables como ocurre cuando se utiliza la ablación láser (111).

1.4.6. Electrólisis.

Este método que involucra una fase líquida es válido tan sólo para la producción de nanotubos de pared múltiple (112). Los electrodos de grafito en este caso se encuentran sumergidos en cloruro de litio fundido bajo atmósfera de argón. Aplicando un voltaje entre dichos electrodos es posible la generación de nanotubos de pared múltiple con rendimientos de un 20-40% bajo condiciones óptimas de trabajo. La producción de los nanotubos depende en gran medida de la sal fundida empleada, así como de la temperatura del electrodo. Los átomos metálicos se intercalan entre el espacio de las láminas gráficas difundándose hacia del cátodo de grafito. Este stress induce la separación de las láminas de grafito, las cuales se transforman en nanotubos de carbono debido a la presencia de fuerzas interfaciales, que permiten la recombinación de los enlaces carbono-carbono. Otra ruta electroquímica ha sido utilizada para la producción de nanotubos de pared múltiple a temperaturas muy bajas

(113), sin embargo, desde las primeras investigaciones realizadas no se han llevado a cabo estudios posteriores.

El control del rendimiento de los nanotubos es complicado mediante este método. Es por ello por lo que su uso no ha proliferado y no se ha realizado su escalado a nivel industrial.

1.4.7. Síntesis HiPCO (High Pressure Carbon Monoxide Reaction).

Este método fue desarrollado en el año 1999 por el grupo del profesor Smalley en la Universidad de Rice (114). A diferencia de otros métodos en los que el metal catalítico es depositado sobre una superficie, en esta técnica el catalizador se introduce en fase vapor. Así, el catalizador y el hidrocarburo se introducen en el horno en fase gas, produciéndose la reacción catalítica en fase gaseosa. Este método es adecuado para la síntesis a gran escala, debido a que los nanotubos no están sujetos a la presencia de substratos y la reacción puede producirse en continuo. Para formar los nanotubos de pared única se emplea como fuente el monóxido de carbono (CO) y pentacarbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) como catalizador, aunque existen variantes en las que se utilizan benceno y ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) bajo una atmósfera de hidrógeno (H_2). En ambos métodos las nanopartículas catalíticas se forman a partir de la descomposición térmica del compuesto organometálico.

1.4.8. Proceso CoMoCAT.

Esta técnica desarrollada en la Universidad de Oklahoma permite la síntesis de nanotubos de carbono empleando para ello cobalto y molibdeno como catalizador y CO como fuente de carbono (115) (116). En este método se produce la desproporción del monóxido de carbono (descomposición en C y CO_2) en presencia de un catalizador de cobalto y molibdeno a una temperatura entorno a los 700 °C – 950 °C. Este procedimiento puede ser utilizado para la síntesis de cantidades significativas de nanotubos de carbono (alrededor de 0.25 g/g catalizador), con una selectividad superior al 80 %. Esto se produce gracias a que el proceso catalítico es más efectivo con la presencia al mismo tiempo de los dos metales, cobalto y molibdeno sobre el substrato de silicio.

1.5. MECANISMOS DE CRECIMIENTO.

Los mecanismos de crecimiento de las nanoespecies carbonosas presentan una mayor discusión entre la comunidad científica, ya que no existe una teoría única que postule y explique el mecanismo y las fases de crecimiento de nanotubos o nanofibras de carbono, y cada técnica de producción adopta sus propias teorías. Cabe distinguir que hay teorías que explican los mecanismos de síntesis cuando se utiliza la técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*), mientras que otras teorías explican el crecimiento cuando se utilizan técnicas como la ablación láser o la descarga de arco eléctrico.

1.5.1. Mecanismos para síntesis no CVD.

Para la síntesis de nanotubos de pared simple o múltiple mediante las técnicas de descarga de arco o vaporización por láser se han postulado tres tipos de mecanismos principales denominadas como “modelo de fase gas”, “modelo de fase líquido” y “modelo de estado sólido”.

El modelo de fase gas asume que la nucleación y crecimiento de los nanotubos de carbono tiene lugar como resultado de la condensación directa de una fase vapor o plasma de átomos de carbono producidos por la elevada temperatura (117). En el modelo de estado sólido los nanotubos y las nanopartículas no crecen en el arco de plasma, sino que se forman en el cátodo como resultado de una transformación del estado sólido, mientras que el método en fase líquida asume que los nanotubos nuclean a partir de glóbulos de carbón líquido aparecidos en el cátodo (118).

No existe unanimidad sobre cuál de esos mecanismos es el correcto e incluso se postulan nuevas teorías para fenómenos aparecidos en las derivaciones de las técnicas anteriormente expuestas.

1.5.2. Mecanismo para síntesis CVD.

El crecimiento de nanotubos y nanofibras de carbono ha motivado gran cantidad de investigaciones teóricas y experimentales para proponer el mecanismo de crecimiento cuando se utiliza la técnica CVD para la síntesis. Sobre este punto se han desarrollado varias teorías, más o menos plausibles, sobre el crecimiento y las diferentes etapas y procesos que tienen lugar durante el mismo. Todas las teorías que se han desarrollado quieren demostrar cómo se concatenan las etapas que incluyen desde la ruptura de la molécula de precursor hasta la formación de la última molécula

que conforma la nanopartícula carbonosa. A día de hoy no existe una teoría que prevalezca por encima de las otras, todas tienen puntos y aspectos que no permiten adoptar tal teoría como la definitiva y que pueda explicar con toda claridad todos y cada uno de los procesos que intervienen en el crecimiento. Aun así, existen una serie de principios básicos común a todos los trabajos realizados los cuales se exponen a continuación:

Generalmente es necesaria la presencia de nanopartículas metálicas catalíticas accesibles para la formación eficiente de nanopartículas de carbono, siendo los metales más efectivos el hierro (119), el cobalto y el níquel (120), aunque también puede realizarse con la presencia de otros metales de transición o incluso sin presencia de nanopartículas metálicas, como a partir de nanopartículas de diamante o sobre soportes de óxido de silicio o alúmina sin fases activas.

Un nanotubo o una nanofibra de carbono crece a partir de una única partícula catalítica. Una vez el crecimiento ha concluido, la partícula catalítica queda como semilla. El nanofilamento final presenta un diámetro similar (121) a la nanopartícula catalítica, aunque esta premisa tiene ciertas limitaciones, ya que han logrado crecer nanotubos con un diámetro de 1 - 3 nm a partir de nanopartículas con un tamaño de 10 - 30 nm (122).

Una vez que el crecimiento del nanotubo o la nanofibra han comenzado, su diámetro queda fijado y no varía a lo largo del resto de proceso de crecimiento, aunque existen casos en los que aparecen cambios en su forma, linealidad y quiralidad debido a la presencia de defectos (123), o casos en los que las nanofibras presentan protuberancias y un crecimiento globular. Estos defectos están directamente relacionados con la deformación del catalizador en la interfase catalizador/nanoespecie, provocando defectos tales como curvamientos, separación entre capas gráficas o cambio en el número de capas (124).

El mecanismo que explica el crecimiento de nanofilamentos de carbono, bien en forma de nanotubos, bien en forma de nanofibras, implica que el precursor gaseoso de carbono se descompone catalíticamente ayudado por una fuente de energía. Cuando el hidrocarburo llega a la superficie del centro activo del catalizador se descompone liberando hidrógeno y carbono, que posteriormente pasa a disolverse en la partícula. Este carbono se difunde por la partícula del catalizador metálico y precipita en la cara opuesta aportando su masa al filamento de carbono en formación.

Este efecto de difusión y precipitación se debe al carácter exotérmico de la descomposición de los hidrocarburos, por lo que es posible pensar que existe un

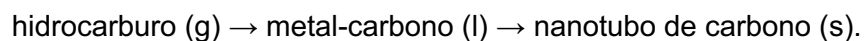
gradiente de temperatura a lo largo de la partícula de catalizador. La difusión y la solubilidad del carbón en el metal depende de la temperatura, y la precipitación del carbono en exceso se producirá en la zona de menor temperatura opuesta a la cara del catalizador donde se ha producido la descomposición. El carbono precipita siguiendo el patrón de la partícula filamentosa hasta que el proceso se desactiva, principalmente por la formación de carbono alrededor de la partícula de catalizador, lo que impide que más carbono pueda disolverse y difundirse en ella (125).

Otro de los puntos sobre los que existen diferentes aproximaciones teóricas lo constituye la naturaleza que toma la partícula de catalizador una vez que el carbono pasa a su interior. Unas teorías marcan la idea de que el carbono precursor se disuelve en forma gaseosa en la partícula metálica hasta que alcanza su límite de solubilidad. Sobre las partículas saturadas se produce el crecimiento de la nanoespecie carbonosa, siempre que la velocidad del mecanismo de producción de carbono gaseoso y de disolución del mismo en la partícula metálica sea mayor que el de la formación de los nanofilamentos (126). Por el contrario, otras teorías mantienen que las partículas metálicas forman carburos de metal, y que estas partículas actúan como catalizador, siendo la difusión el mecanismo que traslada las partículas de carbono hasta la superficie donde se produce el crecimiento de las nanoestructuras de carbono (127).

Una de las principales cuestiones que llevan a diferentes mecanismos de crecimiento lo constituye el estado líquido o sólido del catalizador metálico en el momento del crecimiento. Por una parte, las temperaturas de formación de las nanopartículas de carbono están por debajo de los puntos de fusión de los metales utilizados como catalizador y también por debajo de la temperatura eutéctica de las mezclas metal-carbono. Este hecho podría sugerir que el catalizador se ha de encontrar en estado sólido en el momento de producirse la precipitación (128), quedando esta idea reforzada por el hecho de que el crecimiento de las partículas nanocarbonosas tiene cierta relación con las caras cristalográficas de las partículas de catalizador. El carbono que proviene de la ruptura de su precursor en fase gas difunde en la partícula metálica y el nanotubo continúa creciendo a medida que los átomos de carbono puedan acceder a la superficie catalítica.

Una variante a esta teoría postula que la difusión del carbono no se produce en el interior de la partícula metálica, sino únicamente en la superficie de ésta, de tal forma que la estructura tubular surge y evoluciona a partir del perímetro de la partícula de catalizador (129). Sin embargo, otros experimentos sugieren que a las temperaturas de reacción las partículas metálicas del catalizador tienen una reactividad, una difusividad

y una movilidad que no se corresponden con el estado sólido, con lo que se postula una teoría basada en la fase líquida de la partícula responsable de la síntesis de las nanopartículas de carbono. Esta teoría obvia el hecho de que las temperaturas de reacción utilizadas quedan por debajo de los puntos de fusión de los metales utilizados de los eutécticos formados entre el carbono y el metal, y refuerza esta teoría con el hecho de que los puntos de fusión de las partículas metálicas disminuyen al reducirse su tamaño a valores cercanos a las décimas de nanómetros (130), hecho basado en la alta relación superficie-radio de las nanopartículas que conlleva una variación en la energía de cohesión interna de las partículas (131) (132) (133) (134). Así, cuando la partícula de catalizador se calienta puede mantenerse como un sólido o pasar a estado líquido en forma de nanogota para posteriormente saturarse con el carbono proveniente del precursor. En el caso en el que se transforma en líquido, cuando el catalizador se encuentra saturado, el nanotubo empieza a extrudir y la continua disolución de carbono facilita el proceso



Este modelo se conoce como modelo vapor-líquido-sólido (VLS) (135) y se propuso en su momento para explicar la formación de estructuras de silicio y germanio en la década de los 60.

Los dos mecanismos comentados han sido observados de manera indirecta mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*HRTEM*, “*High Resolution Transmisión Microscopy*”), llegándose a la conclusión de que el hecho de que uno u otro mecanismo se vea favorecido depende de la temperatura empleada a lo largo del proceso. En ambos casos se aprecia una variación en la forma del catalizador durante el proceso de crecimiento de las nanoestructuras, y esa forma actúa como un molde para las láminas de grafeno que le rodean (*figura 1.5.1*).

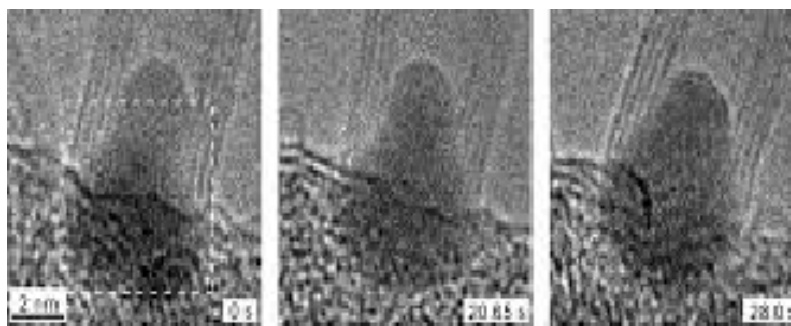
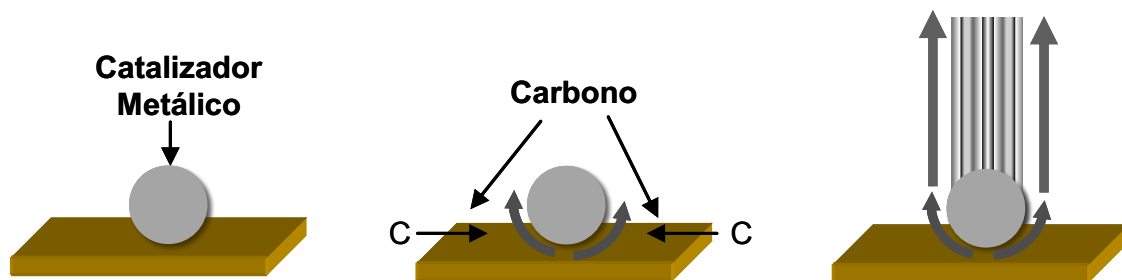


Figura 1.5.1. Diferentes modificaciones en la forma del catalizador durante el crecimiento de un nanotubo de pared múltiple. (127)

En condiciones adecuadas el metal toma la forma cilíndrica y propicia la formación de láminas de grafeno paralelas al eje del tubo, dando lugar a nanotubos de carbono de pared simple, doble o múltiple. Bajo otras condiciones, generalmente de mayor tamaño de partícula metálica, la forma del metal pasa a asemejarse a una peonza, dando origen a láminas de grafeno paralelas a sus lados inclinados, lo que determina el crecimiento de las láminas en forma de conos apilados o espigas (*stacked-cup o herringbone*), dando lugar a estructuras asimilables a las nanofibras de carbono.

En el mecanismo de crecimiento sobre sustrato sólido, una vez que el nanofilamento comienza a crecer, bien por difusión de carbono en masa o en superficie, la síntesis se podrá producir desde la base o desde la punta del nanofilamento. En el crecimiento desde la base, la partícula catalítica permanece anclada a la superficie del sustrato, y el nanotubo o la nanofibra se forma en el aire creciendo de forma vertical u horizontal (*Figura 1.5.2 a*). Si el crecimiento del nanotubo se produce desde la punta (*Figura 1.5.2 b*), el final del nanotubo queda anclado al sustrato.

a) Crecimiento desde la base.



b) Crecimiento desde la punta.

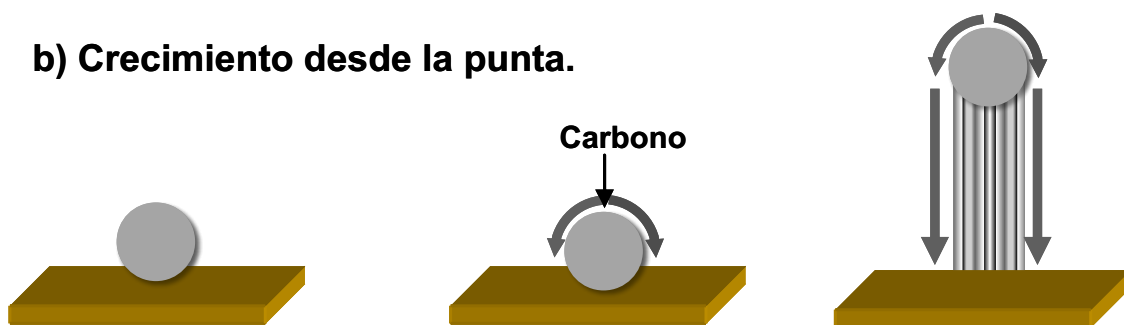


Figura 1.5.2. Esquema con los dos tipos de crecimientos de nanotubos de carbono mediante CVD [ref?]: a) Crecimiento desde la base y b) Crecimiento desde la punta.

La partícula catalítica se separa del sustrato por la parte opuesta del final por donde sale extruido el nanotubo o la nanofibra de carbono. La interacción entre el catalizador y el soporte tiene una especial consideración para dictaminar si el crecimiento se produce desde la base o desde la punta. Esta interacción puede

caracterizarse por el ángulo de contacto entre el soporte y el catalizador a la temperatura de reacción, de similar modo a como se mide el carácter hidrofóbico o hidrofílico de una superficie. Este hecho se ve refrendado cuando en algunos experimentos se emplea un método de calentamiento rápido que reduce la interacción del catalizador y el sustrato. Como consecuencia a esta acción se obtienen crecimientos desde la punta. Si en caso contrario, se produjese un calentamiento lento del sustrato durante el proceso de síntesis, aumenta las posibilidades de que la partícula permanezca en la superficie y por tanto que el crecimiento se produzca desde la base. Sin embargo, hay que tener en consideración que la interacción entre sustrato y catalizador no debe ser de tipo químico, ya que esto consumiría el catalizador (136).

Para partículas catalíticas cuyo tamaño no varía a lo largo del proceso de síntesis, el crecimiento de las nanoespecies continuará hasta que el flujo del hidrocarburo sea nulo. Esto puede ocurrir bien porque se elimine el aporte de hidrocarburo al sistema, desapareciendo de este modo la fuente de carbono, o bien, porque el carbono amorfo o carbono tipo grafitico generados cubran completamente la partícula catalítica.

Una baja difusión de los átomos de carbono hacia la partícula catalítica puede hacer, en el caso del crecimiento desde la base, que el proceso se ralentice o incluso se pare. Esto es debido a que se producen una serie de reacciones que compiten entre ellas en la superficie de la partícula, tales como la formación de paredes grafiticas y la deposición de carbono amorfo. Como resultado, es una situación no óptima para el desarrollo del nanofilamento, en la que el carbono amorfo puede llegar a cubrir la nanopartícula, evitando el contacto directo partícula-fuente de carbono, efecto que se conoce como envenenamiento del catalizador.

Por otro lado, si la nanoespecie de carbono crece desde la partícula catalítica bajo la presencia de una fuerza externa excesiva, la energía requerida para la formación será mucho mayor a la energía necesaria para formar láminas de carbono grafitico. Debido a esto la partícula catalítica se irá cubriendo de láminas de carbono grafitico, lo que impide su contacto con la fuente de carbono. Este fenómeno resulta ser más crítico en el caso de que el crecimiento se produzca de forma horizontal, ya que el nanotubo no podría crecer a lo largo del sustrato debido a su fuerte interacción con el mismo, impidiéndose su crecimiento, lo que finalmente da lugar a la formación sobre la partícula catalítica de láminas de carbono grafitico (*figura 1.5.3*).

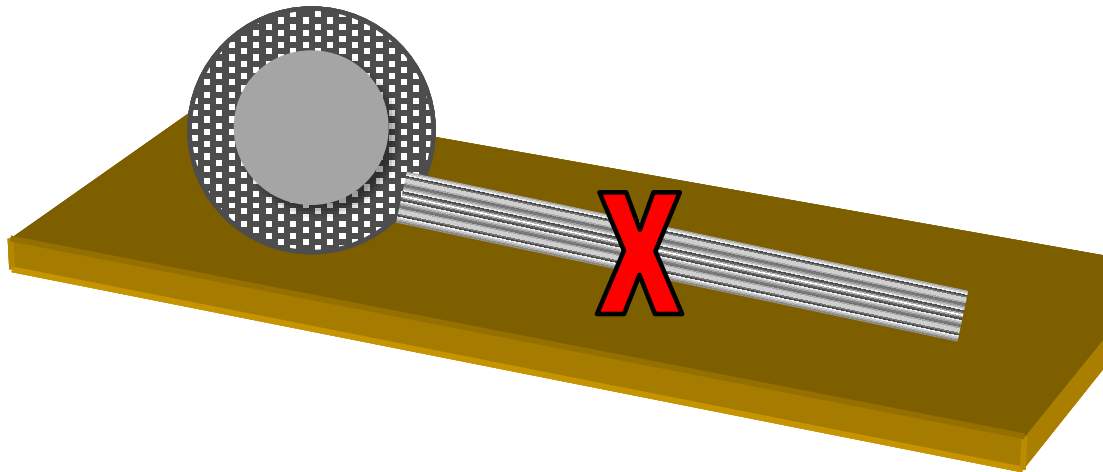


Figura 1.5.3. Esquema del crecimiento desde el sustrato en disposición horizontal en el que la interacción nanotubo-superficie impide el crecimiento del nanotubo de carbono.

1.5.3. Influencia del sustrato y del catalizador

Un paso clave de la síntesis de nanoespecies de carbono resulta ser la preparación del catalizador, ya que influye directamente en otros parámetros de crecimiento como son la temperatura, velocidad de crecimiento y longitud del filamento (137) (138). Un factor relacionado con la preparación del catalizador es la naturaleza del material sobre el que descansan las partículas metálicas. De manera usual, el silicio suele ser la superficie sobre la que el catalizador es depositado y, por tanto, sobre la que se produce el crecimiento de los nanotubos. Sin embargo, se ha comprobado que a las temperaturas a las que tiene lugar la síntesis de los nanotubos de carbono se produce la formación de siliciuros de hierro que reduce la actividad del catalizador (139). Se ha comprobado que el uso de sustratos alternativos como son el TiN (140), Al (141) (142) o Al_2O_3 (143), previene la formación de los siliciuros durante los procesos de síntesis de nanotubos de carbono y favorece difusión del carbón.

Esta tesis doctoral se centra en el uso de la alúmina (Al_2O_3) como sustrato, tomando como partida el hecho comprobado que cuando se emplea alúmina como sustrato y hierro como catalizador es posible crecer nanotubos con longitudes milimétricas (144) (145).

El efecto de la superficie de alúmina en el crecimiento de nanotubos de carbono no es simple y depende de la fuente de carbono, así como de la naturaleza del catalizador metálico. En este sentido, en estudios recientes se ha determinado que existen importantes cambios morfológicos entre los distintos catalizadores durante la síntesis por CVD empleando alúmina como sustrato. Tras el calentamiento a 850 °C,

el tamaño de las partículas de un catalizador de cobalto es menor que las partículas de su análogo de hierro (146), siendo la densidad en superficie de estas últimas menor que en el caso del cobalto. Este hecho explicaría que se en este caso se obtengan mayores fracciones de nanotubos de pared única, pero de mayor diámetro.

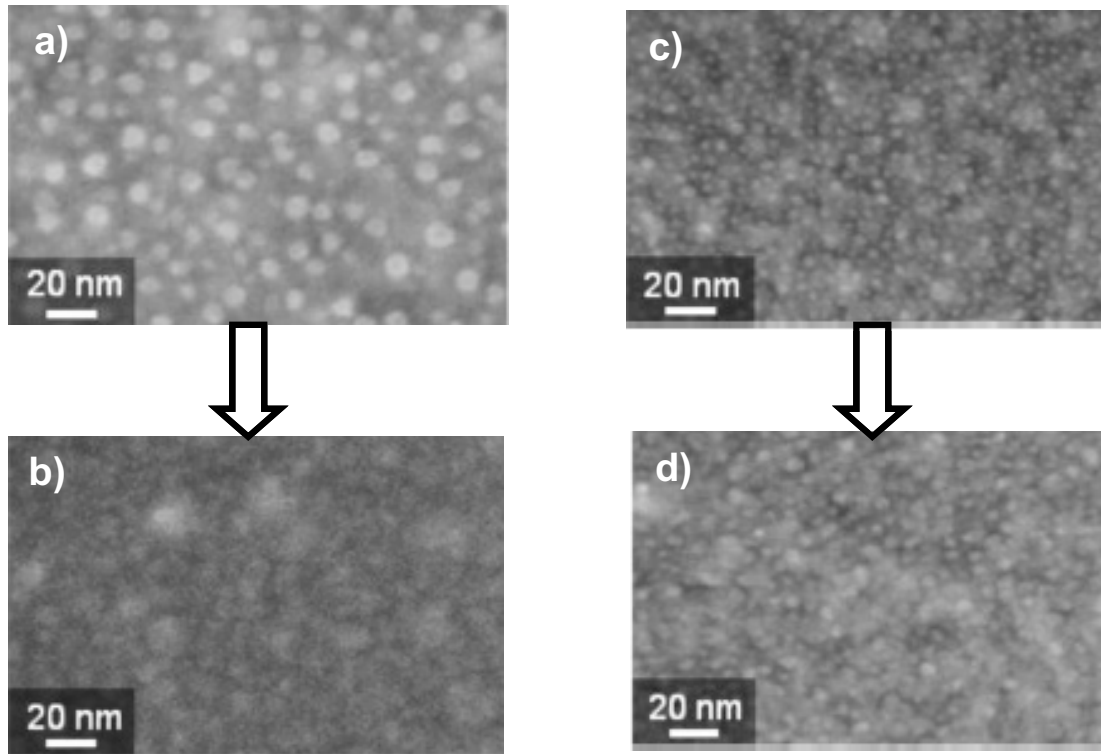


Figura 1.5.4. Partículas catalíticas depositadas sobre alúmina de: a) Hierro antes de CVD, b) Hierro después de CVD., c) Cobalto antes de CVD y d) Cobalto después de CVD a 850 °C durante 1 minuto tras la eliminación de las nanoespecies crecidas. (144)

Además de esto, la partícula catalítica cambia drásticamente en función del gas utilizado como fuente de carbono. Así se ha determinado por ejemplo que en el caso de que se emplee etanol, el uso de cobalto como catalizador resulta ser más adecuado ya que presenta menor reactividad frente al oxígeno por lo que es capaz de mantener su actividad catalítica.

El catalizador de hierro depositado sobre alúmina resulta ser muy sensible a las condiciones de crecimiento utilizadas, siendo necesaria la presencia de un ambiente reductor (H_2) antes de realizar el crecimiento por CVD.

En el caso de la alúmina se ha comprobado que los átomos de hierro difunden en la superficie, sin embargo, la solubilidad del hierro en la alúmina resulta ser limitada, por lo que existe una tendencia a permanecer sobre la alúmina y agregarse para formar

partículas mayores. Cuando el catalizador es calentado en presencia de Ar/H₂ las nanopartículas de hierro precipitan cerca de la región sub-superficial de la alúmina (146).

La concentración de átomos de hierro en la superficie de alúmina aumenta con la densidad de nanopartículas de hierro cuando la distancia entre las nanopartículas es menor que la longitud de difusión intrínseca del hierro, dado que la longitud de difusión efectiva es limitada por el espaciado entre las partículas de hierro. Debido a esto, cuando la densidad de nanopartículas de hierro es alta y la concentración media de hierro superficial es cercana a la concentración de equilibrio a la temperatura de crecimiento, el cambio en el tamaño de las nanopartículas de hierro es pequeño. Por otro lado, cuando la densidad de nanopartículas de hierro es baja, el gradiente de concentración de hierro alrededor de la nanopartícula aumenta. Esto induce un proceso de maduración de Ostwald (fenómeno observado en soluciones sólidas o líquidas de soles que consiste en la disolución de cristales pequeños o partículas de sol y la redistribución de las especies disueltas en las superficies de los cristales más grandes o partículas de sol), produciéndose un descenso más rápido de las nanopartículas de hierro pequeñas. Este cambio en el tamaño de las partículas puede producir una reducción del tiempo de vida del catalizador y disminuir la longitud del nanotubo.

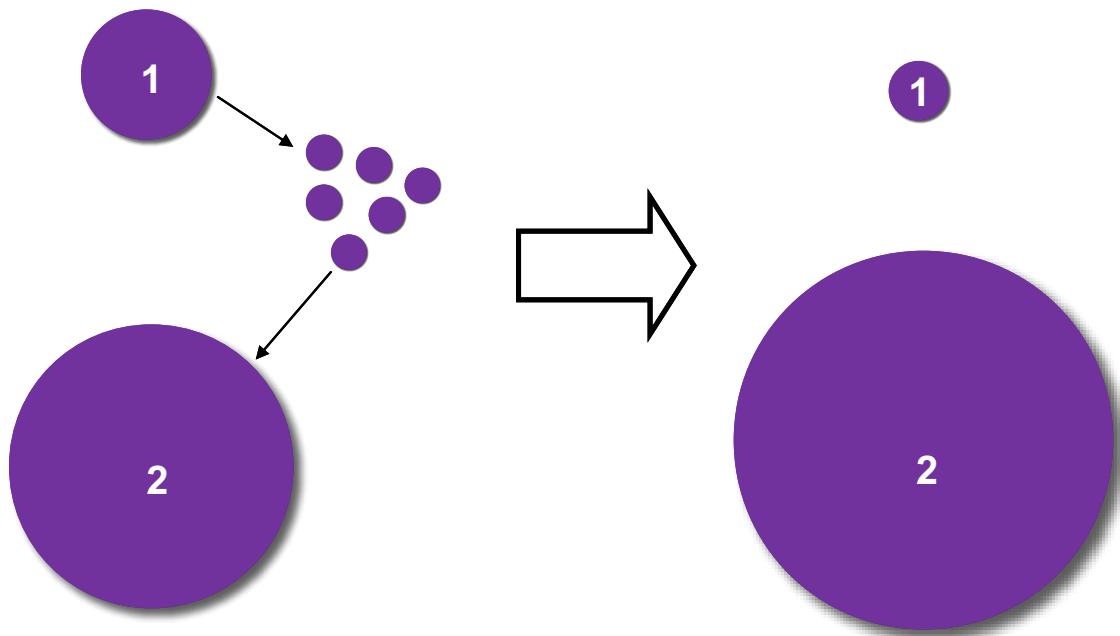


Figura 1.5.5. Esquema en el que se muestra un proceso de maduración de Ostwald.

Independientemente de la fuente de carbono y la naturaleza del hidrocarburo gaseoso utilizado, la difusión de hierro en la superficie de alúmina resulta ser mucho menor que sobre óxido de silicio. Las partículas de hierro sufren transformaciones morfológicas sobre el sustrato de óxido de silicio, como es el aumento de tamaño de las partículas más pequeñas, lo que es indicativo de una difusión rápida del hierro. Esto se traduce en un menor tiempo de vida del catalizador metálico. En alúmina, las partículas tienen tendencia a presentar la morfología de partida, lo que es indicativo de una menor difusión de los átomos de hierro sobre esta superficie, produciéndose el mencionado fenómeno de maduración de Ostwald (*figura 1.5.5*).

Otros aspectos de la superficie que determinan la distribución del catalizador sobre el sustrato, y, por tanto, que influyen en el crecimiento de los nanotubos de carbono son la cristalinidad, el tamaño de poro (en el caso de superficie porosas) y la rugosidad que incide en el tipo de nanotubo crecido (nanotubo de pared única o múltiple) (147).

Por tanto, es posible determinar que el sustrato e incluso su posición en el reactor (148), sobre el que descansan las nanopartículas catalíticas, y, por ende, donde se produce el crecimiento, es uno de los factores clave que determinan la aparición de las nanoespecies de carbono. Es por tanto de sustancial importancia controlar adecuadamente los parámetros que rigen las síntesis de las especies carbonosas nanoestructuradas.

1.6. CATALIZADORES PARA CVD.

En general, el catalizador empleado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono está formado por partículas y nanopartículas de metales de transición, principalmente níquel, hierro, cobalto, paladio, molibdeno y cobre. La primera acción que ha de realizar la partícula metálica es la descomposición catalítica de los precursores gaseosos de hidrocarburos que van a dar lugar a las nanoespecies carbonosas. Además de esto han de poseer propiedades como una temperatura de fusión y una presión de vapor adecuada, así como una idónea solubilidad y difusión del carbono en el metal. En la *tabla 1.6.1* se resumen las principales características de los metales empleados comúnmente para el crecimiento de nanofibras y nanotubos de carbono:

Propiedad	Hierro	Cobalto	Níquel	Paladio	Cobre	Molibdeno
Densidad (kg/m ³)	7874	8900	8902	12020	8960	10220
Punto de fusión (°C)	1536	1496	1453	1553	1083	2617
Tensión superficial [N/m] (a 2000 °C)	1.72	1.68	1.57	1.72	1.75	2.2
Presión de vapor [Pa] (a 1216 °C)	5.5x10 ⁻³	4.7x10 ⁻³	4.0x10 ⁻³	2.1x10 ⁻²	7.1x10 ⁻¹	7.6x10 ⁻¹¹
Solubilidad de carbono [%] a la T ^a de fusión.	20.2	13.9	10.7	≈ 5	2x10 ⁻⁴	> 60-70%
Coefficiente de la difusión de carbono [m ² /s] (a 1000 °C)	1.5x10 ⁻¹¹	1x10 ⁻¹¹	2x10 ⁻¹¹	6x10 ⁻¹¹	-	-

Tabla 1.6.1. Propiedades de los principales elementos metálicos utilizados para el crecimiento de nanoespecies carbonosas.

1.6.1. Métodos de preparación.

El método de preparación del catalizador sobre el substrato resulta ser uno de los puntos clave del crecimiento de los nanotubos y nanofibras de carbono mediante las diferentes técnicas de crecimiento. Para que los metales de transición sean capaces de catalizar la descomposición de los hidrocarburos gaseosos utilizados como fuente de carbono, han de ser preparados previamente para la obtención de nanopartículas metálicas. La mayoría de los procedimientos de preparación consisten en la precipitación de una sal metálica (nitratos, sulfatos y cloruros) o precursores

organometálicos (149) sobre un soporte, seguido de procesos de secado, calcinación y molienda.

A continuación, se resumen los principales métodos empleados para la preparación del catalizador:

- Sol-gel: Mediante este método, un precursor poroso del componente activo es impregnado con el precursor de un promotor textural (un óxido difícil de reducir, como son el silicio o la alúmina) en una cantidad suficiente que permita alcanzar en el producto final una proporción en peso entre el componente activo y el promotor. El promotor juega un papel consistente en estabilizar la estructura del componente activo y en prevenir su posible sinterización durante el pretratamiento (150).
- Co-reducción de precursores: Los nitratos derivados del catalizador metálico y del óxido metálico que actúa como soporte son mezclados con compuestos orgánicos como son la urea o el ácido cítrico en agua. El calentamiento de esta mezcla provoca la reducción de los precursores.
- Impregnación: El método de impregnación consiste en disolver el precursor catalítico y poner en contacto el soporte con esta disolución (151) (152). Posteriormente el disolvente es evaporado y el catalizador secado. Debido a que este método ha sido utilizado para la preparación del catalizador a lo largo de esta tesis, se ampliará su descripción al finalizar este en el apartado 1.6.2 de este capítulo.
- Precipitación por intercambio iónico: Mediante este método de preparación, una disolución del precursor catalítico se pone en contacto con el soporte, que en este caso resulta ser una zeolita. El anión de la sal metálica es intercambiado con el anión zeolítico, formándose de este modo un nuevo precursor. La descomposición térmica de este precursor permite obtener el catalizador en forma de óxido.
- Precipitación por adsorción iónica: Mediante este método el soporte elegido es sumergido en una disolución que contiene el precursor metálico, produciéndose una reacción ácido-base sobre la superficie del soporte, lo que provoca la posterior precipitación del precursor catalítico. La reacción puede ser controlada ajustando el pH de la disolución inicial. La muestra obtenida es posteriormente calcinada, obteniéndose de esa manera el catalizador en forma de óxido.

- Método de la micela inversa: Mediante esta técnica de preparación se disuelve un surfactante catiónico en un disolvente orgánico como el tolueno. En primer lugar, la sal metálica es añadida a la disolución y después un agente reductor reduce el metal. Como resultado se obtiene una dispersión coloidal de nanopartículas metálicas (153), las cuales son posteriormente purificadas. La dispersión final es ulteriormente depositada sobre un sustrato.
- Descomposición térmica de compuestos carbonílicos: Mediante esta técnica los metales pueden ser sintetizados en forma de nanoclusters mediante la descomposición térmica del complejo carbonílico (154). El proceso consiste en mezclar el complejo carbonílico en una disolución de éter, añadiendo agentes protectores para prevenir la agregación de las nanopartículas. La disolución se calienta a reflujo produciéndose la descomposición del precursor.
- Deposición química en fase vapor de compuestos metalorgánicos: Un precursor metalorgánico, como puede ser el pentacarbonilo de hierro, es vaporizado y llevado a la zona del reactor por un gas transportador. El calentamiento a temperaturas elevadas produce la descomposición del precursor y su deposición sobre una superficie.
- Deposición física: El metal puede ser evaporado o vaporizado con el fin de depositarlo sobre una superficie. Si el metal se deposita a temperatura ambiente lo hace de forma amorfa, obteniéndose una película rugosa sobre la superficie del sustrato, lo cual puede ser solucionado mediante calentamiento de dicho sustrato. Teniendo en cuenta la ecuación de Young (ec.1) que describe el contacto entre dos fases A y B

$$\gamma_A = \gamma_{AB} + \gamma_B \cos \theta \quad (\text{ec.1})$$

cuando $\gamma_B + \gamma_{AB} < \gamma_A$, la ecuación no se verifica, y la fase B se deposita sobre la fase A en forma de islas, siguiendo un crecimiento denominado de Volmer-Weber. El crecimiento de estas islas es necesario para la obtención de nanopartículas sobre el sustrato. Después de la deposición llevada a cabo a temperatura ambiente, el calentamiento del sustrato permite que los átomos puedan moverse hasta alcanzar una configuración energética más favorable, formándose islas metálicas. Este método puede ser utilizado para la obtención de nanopartículas de níquel, cobalto, hierro y de varias aleaciones metálicas. El tamaño de las partículas depende directamente del grosor del material depositado.

1.6.2. Preparación del catalizador por Impregnación a Humedad Incipiente.

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un sólido, en este caso el soporte y un líquido que contiene los componentes que han de ser incorporados a la superficie (*figura 1.6.1*). Durante la impregnación tienen lugar diferentes procesos a distintas velocidades:

- Adsorción selectiva de las especies (cargadas o no) por medio de interacciones de Coulomb, fuerzas de Van der Waals o puentes de Hidrógeno.
- Intercambio iónico entre la superficie cargada y el electrolito.
- Polimerización/depimerización de las especies (moléculas, iones) unidas a la superficie
- Disolución parcial de la superficie en el sólido.

El tipo de producto obtenido depende de la naturaleza de los dos reactivos (el líquido y la superficie sólida) y de las condiciones de reacción. Los principales parámetros que afectan al proceso de preparación son: el pH, la naturaleza del disolvente y la naturaleza y concentración de las sustancias disueltas (naturaleza de los iones de las especies activas).

Las principales propiedades del sólido son su textura (porosidad), la naturaleza de los grupos funcionales (como son el número de los centros ácidos y básicos y el punto isoeléctrico), la presencia de iones intercambiables y la reactividad (disolución de la superficie en soluciones ácidas o básicas, etc.)

En el método de impregnación a humedad incipiente se han de tener en cuenta los siguientes factores:

- Las propiedades del líquido en los poros son diferentes a las medidas en el volumen total.
- El equilibrio entre el líquido y el sólido se establece de forma lenta y la distribución de las especies en el interior de los poros no es fácil de alcanzar.
- En el proceso de deposición están involucradas un gran número de interacciones diferentes.

En el método de impregnación a humedad incipiente la cantidad de componentes requeridos son introducidos en el volumen correspondiente al volumen de poros presentes en el soporte. Este método es adecuado para la deposición de especies que

interaccionan débilmente con la superficie y para la deposición de cantidades que excedan el número de lugares de adsorción accesibles en la superficie. Mediante esta técnica de preparación, el volumen de la solución obtenida ha de ser determinado de manera empírica.

1.6.3. Naturaleza química del catalizador: propiedades catalíticas.

Los metales empleados como catalizadores para el crecimiento de nanotubos de carbono suelen ser metales de transición, en particular, hierro, cobalto y níquel, así como aleaciones de estos elementos. La peculiar habilidad que presentan estos metales de transición para catalizar la formación de nanoespecies de carbono reside en su capacidad para descomponer catalíticamente compuestos carbonosos, formar carburos y la posibilidad que tiene el carbono para difundir extremadamente rápido a través y sobre el metal (155), (156).

Para explicar las propiedades catalíticas de estos metales es necesario tener en cuenta otra serie de factores que intervienen en el resultado final como son: su composición, su morfología, el método de preparación utilizado, el sustrato empleado como soporte y su pretratamiento.

1.6.3.1. Composición.

En función de su naturaleza química, los metales de transición presentan diferentes actividades catalíticas en lo que a la descomposición de la fuente de carbono y la velocidad de difusión del carbono se refiere.

Cuando la nanopartícula de partida está compuesta por un óxido, se produce en el proceso de síntesis una reducción del óxido metálico por carburización al producirse la descomposición del hidrocarburo gaseoso (157). Como resultado de esta reducción, se induce la formación de nanopartículas metálicas. Debido a la disolución del carbono, se forman mezclas metal-carbono o carburos metálicos, cuya subsiguiente segregación da lugar a la formación de carbono grafitico y partículas metálicas.

Se ha determinado que el hierro es el metal que produce una mayor densidad de estructuras de carbono entre 580 y 1000 °C (158) y el elemento que mayor actividad catalítica presenta frente a la descomposición de la fuente de carbono (159). Por tanto, podemos decir que el hierro es el elemento más activo desde el punto de vista catalítico. Sin embargo, se ha observado una mejor grafitización en el caso del cobalto que en el hierro, obteniéndose más estructuras amorfas en el caso del níquel (120).

Cuando se utiliza una mezcla de metales de transición, la actividad del catalizador se ve modificada. Así la mezcla de dos o más metales mejora la calidad del producto obtenido o incluso permite reducir la temperatura de reacción. La adición de platino, paladio o cromo a catalizadores de cobalto y níquel permite disminuir la temperatura de trabajo de 700-1000 °C hasta los 500-550°C, mientras que el hierro pasa a ser activo a 680°C cuando se añade un 20% de molibdeno (160).

El uso de óxidos metálicos o sales metálicas, en su mayoría especies de hierro, como precursores del catalizador metálico, se combina usualmente con hidrocarburos como fuente de carbono. La descomposición de los hidrocarburos produce hidrógeno que reduce la especie el ión metálico. El carbono liberado participa en la reacción de reducción mientras se disuelve en la partícula catalítica. Estudios de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX) realizados *in situ*, demuestran la consecución de los pasos descritos.

En el caso de los nanotubos de carbono de pared única, durante los tres primeros minutos se observa únicamente la formación de carbono amorfo, por lo que para el crecimiento de los nanotubos se necesitan tiempos de crecimiento mayores, decreciendo dicho crecimiento a los 10 minutos. La velocidad de crecimiento disminuye cuando se produce la reducción de la especie metálica.

1.6.3.2. Estructura electrónica.

La primera acción del catalizador en la formación del nanotubo de carbono consiste en enlazar las moléculas de hidrocarburo a su superficie. El catalizador y el hidrocarburo interactúan debido a que este último transfiere parte de su densidad electrónica al catalizador metálico. Los metales de transición son capaces de interactuar electrónicamente con las moléculas de hidrocarburo debido a que presentan orbitales *d* vacíos. Por tanto, las propiedades que contribuyen a la actividad catalítica del metal de transición son:

- El centro de las bandas de los orbitales *d*.
- El grado de ocupación de los orbitales *d*.
- El acoplamiento entre los orbitales de la molécula de hidrocarburo y los orbitales *d* de la especie metálica.

Debido a esto, la habilidad que presentan los metales de transición para catalizar la disociación de las moléculas de hidrocarburo está íntimamente relacionada con su estructura electrónica. Este hecho permite explicar que el hierro presente una actividad

catalítica más eficiente que el níquel y el cobalto, en cuanto a la descomposición de hidrocarburos se refiere.

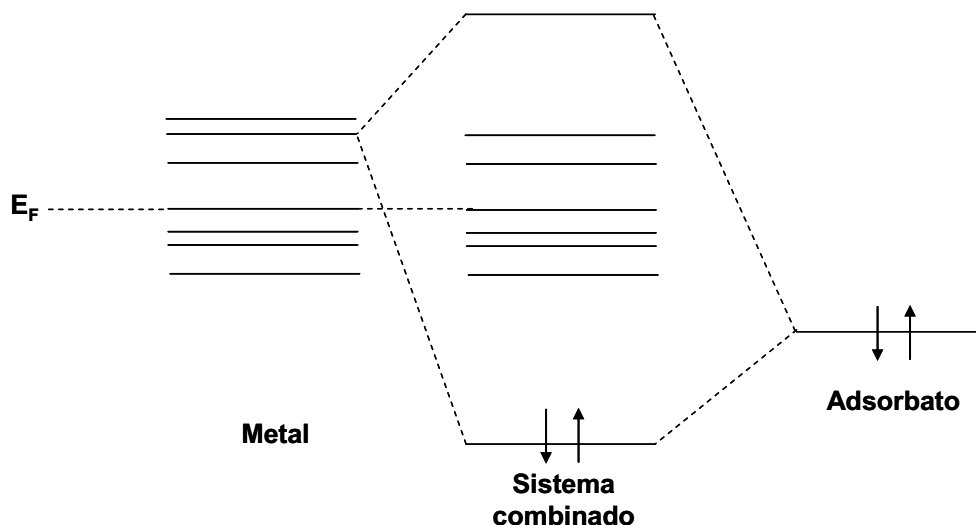


Figura 1.6.1. Interacciones electrónicas en un proceso de quimisorción.

El solapamiento de los orbitales *d* vacíos con los orbitales de valencia del carbono no sólo juega un papel importante en el proceso de disociación del hidrocarburo, (figura 1.6.2) sino que también es parte esencial de la etapa inicial del crecimiento de las nanoespecies de carbono, ya que este hecho permite la quimisorción de los límites de la capa de carbono a la nanopartícula catalítica.

1.6.3.3. Solubilidad del carbono.

La solubilidad del carbono en metales con orbitales 3d disponibles a ciertos rangos de temperatura juega un papel importante en el proceso de crecimiento de las nanoespecies de carbono, debido a que una vez que se produce la ruptura de las moléculas de carbono, los átomos de carbono difunden en la partícula catalítica, produciéndose una supersaturación de carbono en el metal. Este proceso origina también formación de carburos.

El papel de la solubilidad del carbono en el catalizador metálico ha sido objeto de controversia. Ciertos estudios revelaron la presencia de FeC_3 durante el proceso de formación de los nanoespecies de carbono sobre nanopartículas de hierro. Por ello se sugiere que esta especie de hierro es el verdadero catalizador. Sin embargo, durante el estudio de la evolución del catalizador de hierro durante la desproporción de CO, detectan también la presencia de la especie FeC_3 , pero sólo una vez que el catalizador se encuentra completamente desactivado. Asignan la presencia de este compuesto

como la forma envenenada del catalizador. Probablemente la presencia de la especie FeC_3 sea una especie intermedia necesaria para el proceso de crecimiento. Según el modelo de crecimiento VLS (comentado en el apartado en el que se discutía el mecanismo de crecimiento de), el hidrocarburo se disocia para dar lugar a la formación de un carburo metálico. El siguiente paso de este modelo consiste en la difusión de carbono en la nanopartícula, seguida de precipitación y crecimiento del nanotubo. Si la fuerza conductora de la difusión del carbono es el gradiente de concentración en la nanopartícula, su composición no puede ser homogénea, ya que el catalizador no podría estar activado.

Los resultados experimentales indican la formación de Fe_3C durante la aparición de las nanoespecies de carbono sobre las partículas de hierro, sin embargo, su papel aún no está claro.

1.6.3.4. Morfología.

Existe un consenso en la literatura acerca de la correlación entre el tamaño de las nanopartículas catalíticas y el diámetro de la especie carbonosa estructurada producida, observándose experimentalmente la dependencia de ambos factores (161). Así, por ejemplo, cuando las nanopartículas se forman en agujeros o poros, el diámetro de la nanopartícula depende del tamaño de dicho poro y por tanto el nanotubo resultante presenta un diámetro igual al tamaño del agujero o poro. Este ejemplo permite ilustrar la dependencia directa entre el tamaño de la nanopartícula catalítica y el diámetro final del nanotubo.

Se ha observado que el tamaño de la partícula catalítica después del proceso de crecimiento es mayor que el diámetro del nanotubo o la nanofibra, lo que sugiere que se produce un crecimiento de las partículas metálicas después del crecimiento de tubo, (*figura 1.5.7*). Por tanto, el tamaño de la nanopartícula relevante que determina el diámetro de la especie carbonosa nanoestructurada formada, es el que existe en el momento de su nucleación.

Según aumenta el tamaño de la partícula metálica se producen estructuras menos cristalinas y de mayor diámetro. El hecho de que las partículas empleadas para el crecimiento de los nanotubos de carbono presenten sólo unos pocos nanómetros, es debido en sí, no sólo a su tamaño, sino que esto último contribuye a sus propiedades catalíticas.

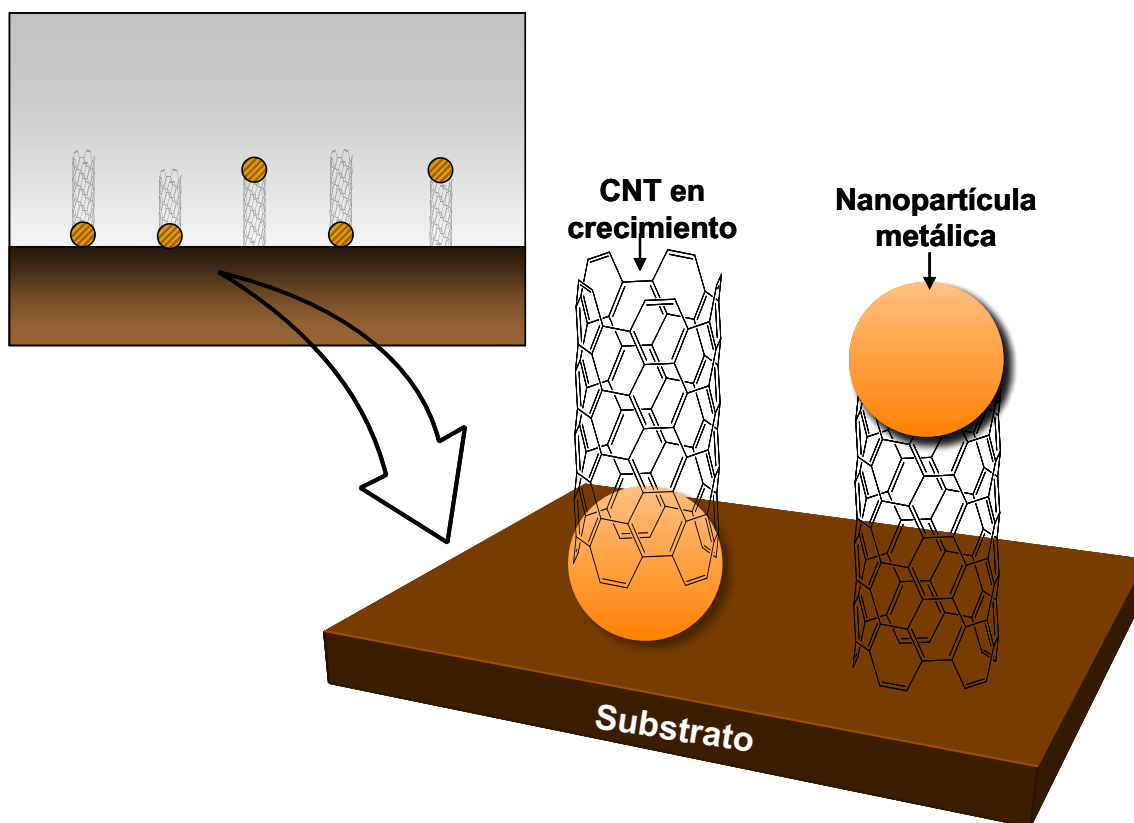


Figura 1.6.2. Esquema en el que se muestra como el diámetro del nanotubo depende del tamaño de la nanopartícula a partir de la cual se produce su crecimiento.

Para partículas con un tamaño menor a los 5 nm, un 10% de los átomos totales ocupan posiciones de baja coordinación. Este hecho puede modificar la densidad electrónica de la nanopartícula o estabilizar motivos inusuales existentes en el agregado nanométrico. Ambos factores modificarían la configuración electrónica superficial, lo que sin duda afecta al proceso catalítico.

Además del tamaño, otro parámetro morfológico relevante que juega un papel importante en el proceso de crecimiento resulta ser la orientación cristalográfica de la nanopartícula metálica sobre el sustrato. Estudios realizados en filamentos carbonosos empleando níquel como catalizador, indican que la descomposición del hidrocarburo ocurre en diferentes puntos de la nanopartícula debido a la anisotropía presente en el níquel y que el eje del filamento se orienta de forma paralela al plano (1,1,1) del níquel.

Estudios teóricos indican la presencia de una fuerte interacción entre la red hexagonal de carbono formada en la primera etapa del proceso de crecimiento y la estructura de átomos metálicos. Debido a esto, la orientación cristalográfica juega un papel crítico a la hora de definir la quiralidad del nanotubo.

Cabe mencionar que las consideraciones realizadas en este apartado acerca del efecto de la orientación cristalográfica del catalizador metálico en el crecimiento de los

nanotubos de carbono sólo tienen sentido si la nanopartícula permanece en estado sólido durante el proceso de crecimiento.

1.6.3.5. Método de preparación.

El crecimiento de nanofibrículas de carbono con un determinado diámetro, requiere en primer lugar del control del tamaño de las nanopartículas empleadas como catalizador. Es por ello por lo que el método seleccionado para la preparación del catalizador determina la morfología de las nanopartículas metálicas y por tanto sus propiedades catalíticas, lo que influye directamente en el proceso de crecimiento de las nanospecies carbonosas. Se han observado diferentes resultados en el crecimiento de diferentes especies carbonosas empleando los mismos parámetros y el mismo catalizador, pero diferentes métodos para su preparación. Esto puede ser debido a que los diferentes métodos de preparación dan lugar a distintas orientaciones cristalográficas de las nanopartículas o que las características de la partícula obtenida por un método concreto dan lugar a unas propiedades catalíticas particulares. Así, por ejemplo, cuando el cobalto es soportado sobre itrio por medio de intercambio iónico, se ha encontrado que las nanopartículas obtenidas no son capaces de catalizar la formación de nanotubos de carbono, mientras que presentan una actividad muy elevada bajo las mismas condiciones, cuando el catalizador es preparado vía impregnación.

Como conclusión podemos decir que el método de preparación tiene una gran influencia en el tamaño y dispersión de las nanopartículas sobre el sustrato utilizado como soporte. Una vía adecuada para la obtención de nanopartículas lo suficientemente pequeñas y con una buena dispersión consiste en uso de soportes porosos, ya que permite la obtención de nanopartículas con una menor distribución de tamaños. Como soportes porosos pueden ser empleados zeolitas, óxido de aluminio anodizado (cuya densidad de poros y diámetro puede ser controlados), silicio poroso o aerogeles.

Por último, cabe resaltar que la composición de la matriz en la que el catalizador es incorporado y el tratamiento de calcinación pueden afectar también a la estructura electrónica del metal de transición empleado como catalizador.

1.6.3.6. Pretratamiento.

El pretratamiento de las nanopartículas tiene como objetivo reducir la mayor parte del catalizador metálico. En el caso de que el catalizador sea preparado mediante deposición física en fase vapor (*Physical Vapour Deposition – PVD*), el pretratamiento

asegura la formación de nanopartículas, siendo el tipo de gas utilizado, el tiempo y la temperatura, parámetros esenciales para la obtención de nanopartículas con la forma adecuada.

1.6.4. Soportes

En la mayoría de los casos, en los procesos de síntesis mediante CVD el catalizador se encuentra soportado sobre un sustrato, que ha de ser seleccionado cuidadosamente teniendo en cuenta las interacciones entre el soporte y las nanopartículas metálicas (162), ya que juegan un papel importante en el proceso de crecimiento de los nanoespecies de carbono, pudiendo alterar los parámetros tratados en los apartados anteriores o produciendo compuestos secundarios no deseados. Las interacciones que se establecen entre la nanopartícula metálica y el sustrato resultan ser cruciales, ya que determinan las propiedades catalíticas de las nanopartículas.

Las interacciones que se establecen entre el catalizador metálico y el soporte pueden ser de naturaleza física o química. Ciertas interacciones físicas como son fuerzas de van der Waals y las electrostáticas, junto con la obstrucción del movimiento de la partícula catalítica en la superficie del soporte debido a la rugosidad superficial, reducen la difusión térmica y la sinterización de las partículas metálicas sobre la superficie del soporte. Esto da como resultado la estabilización de la distribución del tamaño de las nanopartículas catalíticas durante la síntesis de los nanoespecies de carbono.

Las interacciones químicas entre las partículas catalíticas y los grupos superficiales del soporte pueden ayudar a mantener la distribución de los tamaños de las partículas catalíticas durante la síntesis. La existencia de fuertes interacciones químicas limita el crecimiento de las partículas debido a que estas presentan una menor movilidad. Pueden establecerse fuertes interacciones metal-soporte entre óxidos metálicos que se reducen fácilmente y metales de transición en presencia de hidrógeno. Las interacciones químicas involucran transferencia de carga entre el soporte y el catalizador. Esta transferencia de carga puede tener lugar por diferentes caminos, como son la oxidación/reducción o ácido/base. Cuando el sustrato es un óxido metálico, las reacciones de oxidación/reducción pueden producirse por medio de la adición de oxígeno desde el sustrato a la partícula catalítica. Las interacciones ácido/base están ligadas al carácter ácido y base de Lewis del material involucrado. En sustratos formados por óxidos metálicos, los aniones superficiales actúan como bases de Lewis (donador de un par de electrones) y los cationes como ácidos de Lewis (aceptor del par de electrones).

De manera general, y debido a su estabilidad bajo las condiciones de síntesis, los soportes más utilizados para el crecimiento de especies carbonosas son el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el dióxido de silicio (SiO_2) (163) tanto en forma cristalina como amorfa.

Se ha observado que el óxido de aluminio, comparado con el dióxido de silicio, presenta un mejor comportamiento en el crecimiento de nanotubos de carbono, y más aún cuando estos son de pared única.

1.6.4.1. Alúmina (Al_2O_3).

El soporte utilizado en esta tesis doctoral para el crecimiento de especies carbonosas nanoestructuradas ha sido la alúmina, y más concretamente la fase de transición $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La alúmina es el único óxido de aluminio sólido presente en la naturaleza, sin embargo, presenta polimorfismo, y como alúmina se pueden referir diferentes materiales diferenciados por su estructura. En el estado cristalográfico más común se presenta como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, también denominado corindón. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la estructura más estable termodinámicamente y siempre se obtiene al final de un proceso de calcinación, independientemente del hidróxido de partida. Sin embargo, también hay otras diferentes estructuras cristalográficas de transición que son estables a temperatura ambiente como son las fases χ , κ , γ , δ , η o θ , cuya clasificación se determina según la posición de los átomos de oxígeno en la red cristalina y la posición de los átomos de metal en posiciones tetraédricas u octaédricas dentro de la estructura reticular (164). Así en la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ el oxígeno ocupa una estructura hexagonal compacta con las posiciones octaédricas ocupadas por cationes, mientras que en las formas polimórficas γ , δ , η y θ , los átomos de oxígeno forman una estructura cúbica centrada en las caras y los cationes presentan varias proporciones en las posiciones octaédricas y tetraédricas. La aparición de estos polimorfismos está íntimamente ligada a las condiciones de temperatura (165) y a la estructura del hidróxido de aluminio de origen. Así, tomando como base de partida un hidróxido como la gibbsita y sometiendo esa especie a deshidroxilación mediante un aumento de temperatura, se obtienen diferentes fases como $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ y finalmente la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 1.7.1). De manera análoga, al tomar como hidróxido de origen la bohemita se producirían secuencialmente las estructuras de transición $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por último la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las transiciones entre estructuras de transición, independientemente del hidróxido de partida, no son reversibles, y todos los procesos desembocan en la aparición de la estructura del corindón (166).

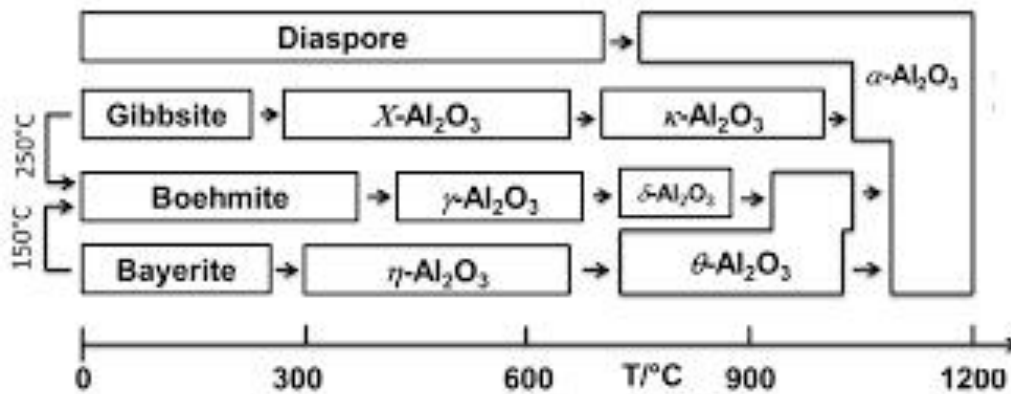


Figura 1.6.3. Estructuras de transición de la alúmina en función del hidróxido de partida.

Las diferentes estructuras de transición poseen características singulares, con un patrón característico y diferenciador cuando se someten a difracción de rayos X (167). La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene su principal aplicación en la producción de aluminio, mientras que algunas de sus estructuras de transición tienen aplicaciones para el refuerzo de carburos ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$), en la cementación de composites utilizados en implantes óseos ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) o en la fabricación de corindón de alta pureza ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), como estructura de transición hacia la formación de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, proviene de la deshidratación de un precursor en forma de hidróxido (bohemita o gibbsita) o de la cristalización de Al_2O_3 amorfa. La formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produce en condiciones de presión atmosférica a temperaturas entre los 350 y los 450 $^\circ\text{C}$. Dependiendo de la velocidad de deshidratación del hidróxido precursor es posible encontrar cristalizaciones en forma tetragonal o cúbica, formando habitualmente, siempre y cuando se utilice la bohemita como precursor, cristales pseudomorfos planares en forma de rombo (168).



Figura 1.6.4 Estructura cristalina de la γ -alúmina

Una de sus más sobresalientes características es su alta porosidad, por lo que es un material utilizado principalmente como soporte de catalizadores, tanto en la industria del automóvil como en otros procesos industriales. La estabilidad de la alúmina a temperaturas altas es una de las características fundamentales para su utilización como soporte de catalizadores. Por otra parte, la γ -Al₂O₃ presenta unos valores de porosidad y de área superficial idóneos como soporte en procesos catalíticos. Las áreas superficiales se encuentran en valores en el entorno de los 300 – 400 m²/g, y sus tamaños de poro toman valores entre los 2 – 10 nm, lo que les hace entrar en la clasificación de especies mesoporosas (169).

Las fuertes interacciones que se establecen entre el Al₂O₃ y las partículas metálicas son debidas al carácter anfótero, ya que presenta al mismo tiempo puntos ácidos y básicos que juegan un papel importante en las interacciones químicas que se establecen con la fase activa.

1.6.4.2. Preparación industrial de esferas de γ -alúmina.

Las esferas de alúmina comerciales utilizadas en esta tesis tienen básicamente dos aplicaciones industriales, por un lado, su utilización en catálisis heterogénea como soporte de fases activas, y por otro como descante. El método industrial para la fabricación de esferas de alúmina parte de una base de γ -alúmina en polvo, sintetizada a partir del hidróxido de aluminio (bohemita). Según sea la calidad que se quiere obtener, se realizan previamente diferentes operaciones de filtración y lavado para obtener la pureza requerida. Una vez finalizado esta etapa, el polvo de γ -alúmina se mezcla con un agente aglomerante, generalmente sustancias inorgánicas de base silicio como silicato sódico (170), o polímeros orgánicos como hidroxipropilmetil celulosa, maltodextrina, alginato, agar, agarosa, o hidroximetilcelulosa (171), para formar una pasta que es conformada en forma de cordón mediante extrusión. El cordón formado se trocea en pequeñas piezas que constituyen la semilla de crecimiento, y son trasladadas a un disco granulador, donde las condiciones de humedad y el giro continuo hace que otras pequeñas partículas se adhieran a la semilla de crecimiento, provocando la densificación y la conformación de las esferas, que pueden ser clasificadas y separadas del mediante la acción de la fuerza centrífuga producida por el giro del disco. Finalmente, las esferas ya conformadas pasan a otros procesos finales de eliminación de la húmedas, como el secado o la calcinación.

2. ACTIVIDAD CATALÍTICA. CARBOCATÁLISIS

Las especies nanocarbonosas como negro de humo, carbón activado, fullerenos, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno o nanodiamantes presentan diversas propiedades como un elevado tamaño de poro, una alta relación área superficial-peso, una excelente conductividad y una facilidad para incorporar otras especies, por lo que resultan particularmente útiles y atractivas en el campo de la catálisis heterogénea.

Uno de los mayores desarrollos realizados hasta el momento ha utilizado a estos materiales carbonosos como soporte de heteroátomos o nanopartículas metálicas para su posterior utilización catalítica (206) (207) (208). Existe un gran número de publicaciones en la que aparecen los materiales anteriormente citados como soporte en catálisis heterogénea, a las que hay que sumar al óxido de grafito y a los grafenos modificados como el óxido de grafeno o el óxido de grafeno reducido.

Debido a su esqueleto de carbono puro, las estructuras carbonosas presentan escasa actividad química. Sin embargo, estas especies son susceptibles de interactuar químicamente, permitiendo la introducción de heteroátomos o grupos funcionales en su estructura, con lo que se pueden variar las propiedades físicas como la solubilidad (209) a la vez que presenta una mejora en el comportamiento catalítico de las estructuras carbonosas. Cuando estas especies son diferentes a los metales, puede ser denominada como carbocatálisis o *metal free catalysis* (210) (211). Este término aparece en la década de los 30 cuando se editaron varias publicaciones en las que quedó demostrado que algunos carbones eran capaces de catalizar la oxidación aeróbica de ferrocianuro a ferricianuro, debido a que la superficie ácida generada por activación térmica mejoraba la adsorción de oxígeno gaseoso, lo que facilitaba la reacción de oxidación (212). También de esa época son los estudios que demostraban la oxidación aerobia del ácido oxálico únicamente en presencia de carbón (213). En la actualidad, únicamente la producción de fosgeno (214) es una reacción a escala industrial que utilice carbón como catalizador, disociando la molécula de cloro para su posterior combinación con el monóxido de carbón.

Debido a su presencia natural como impurezas o al hecho de que en la formación de las especies carbonosas puedan utilizarse partículas metálicas, la presencia de trazas de impurezas metálicas como molibdeno, cromo, cobalto, hierro, manganeso, vanadio, níquel o cobre pueden variar las propiedades catalíticas de las estructuras del carbono o enmascarar su actividad electroquímica. En otros casos, el tratamiento químico posterior con ácidos concentrados y oxidantes fuertes puede introducir

impurezas metálicas o heteroátomos no deseados (215). La eliminación de las impurezas metálicas puede llevarse a cabo mediante varios métodos, aunque ninguno de ellos asegura la completa desaparición de los metales. Además, algunos métodos como la ultrasonificación o el lavado con ácidos producen defectos en las estructuras carbonosas que pueden alterar el comportamiento catalítico final. Por otro lado, en el caso de especies tubulares como los nanotubos y las nanofibras de carbono la cavidad interna ofrece un espacio para alojar otras moléculas, pudiéndose dar el caso de que las partículas metálicas queden embebidas dentro de la estructura carbonosa, mostrando una capacidad catalítica diferente (216), lo que dificulta determinar si la acción catalítica es debida a la estructura de carbono, a la presencia del metal o a una combinación de ambas (217). En algunos casos la presencia de estos metales en el interior o en el exterior de los nanotubos presenta un rendimiento similar, pero el hecho de estar protegidos por la pared de carbono preserva a la fase activa metálica de la desactivación, prolongándose su actividad (218).

La encapsulación puede considerarse como una técnica de funcionalización, bien se produzca de manera colateral durante el proceso de formación de las especies fibrilares, o bien pueda llevarse a cabo mediante técnicas específicas capaces de introducir metales o sales metálicas en el hueco interior, que posteriormente son reducidas a su forma metálica mediante un tratamiento térmico reductor en atmósfera de hidrógeno. De esta manera se han conseguido introducir elementos como rutenio, bismuto, plata, oro, platino, paladio, hierro cobalto y níquel (219) y se ha modelizado el comportamiento de la migración interna de los nanotubos de carbono (220). También es posible introducir otros compuestos como líquidos en el caso de que la tensión superficial lo permita, biomoléculas, metalocenos, sales inorgánicas, hidróxidos, haluros metálicos u óxidos metálicos (221), aunque su campo de aplicación sea diferente a la catálisis.

1.7. REACCIONES CARBOCATALÍTICAS

Debido a su gran disponibilidad, su resistencia a la corrosión y sus propiedades superficiales, los materiales nanocarbonosos son una alternativa económica y medioambientalmente sostenible frente a otros catalizadores que incorporan diferentes metales en su estructura.

Los materiales nanocarbonosos con una estructura nanográfita poseen una excelente conductividad eléctrica y capacidad para almacenar o liberar electrones, lo

que facilita la transferencia electrónica en las etapas críticas de las reacciones catalíticas, incrementando su efectividad. Por otra parte, estos materiales presentan altas áreas superficiales y volúmenes mesoporosos, lo que incrementa la potencialidad de poseer mayor número de centros activo en la superficie, además de mejorar la difusión de las moléculas reactivas por los mesoporos. Cabe destacar que la reactividad de los materiales nanocarbonosos viene dada por la cantidad de defectos superficiales o por la ocupación de esos defectos mediante funcionalización con diferentes heteroátomos o grupos funcionales.

Son múltiples las reacciones que pueden desarrollarse mediante este tipo de catalizadores *metal-free*, entre las que caben destacar aquellas relacionadas con la síntesis orgánica y la producción de hidrógeno (245).

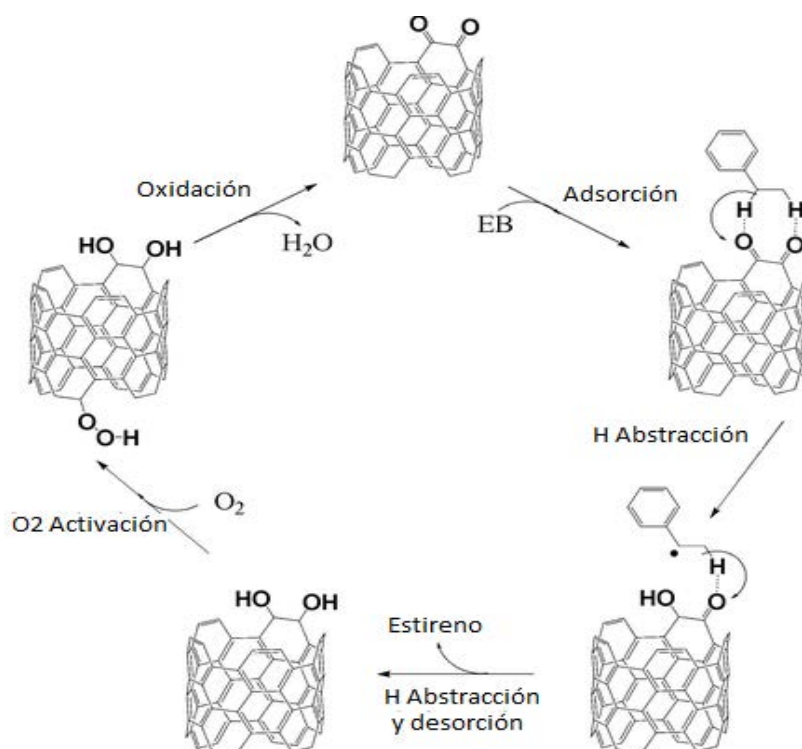
Entre las primeras caben destacar las reacciones de oxidación en medio gaseoso o deshidrogenación oxidativa (ODH), para la que se utilizan diferentes nanomateriales carbonosos como el grafito de alta superficie o los nanotubos de carbono, siendo los grupos funcionales carboxílicos presentes en la superficie los que intervienen de forma decisiva a la hora de determinar las especies resultantes de la oxidación (246). Las reacciones sobre estructuras carbonosas son capaces de catalizar la deshidrogenación de alcanos para dar lugar a olefinas que posteriormente serán utilizadas como monómeros, como en el caso del n-butano a buteno o butadieno (247; 248), propano a propeno o propileno (249) (250), etano a etileno, (251), o etilbenceno a estireno (252) (253) pudiéndose producir de forma oxidativa o directa (254).

Las superficies de los compuestos carbonosos presentan una composición compleja con diferentes estructuras. De manera general, el oxígeno y los alcanos no se adsorben fácilmente en una capa gráfica perfecta, debido a que la interacción entre la molécula de oxígeno se produce mediante fisorción, debido principalmente a fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, la adsorción del oxígeno se ve termodinámicamente favorecida cuando se produce en los defectos de las redes gráficas. Este oxígeno puede presentarse en la superficie de la estructura carbonosa en forma de diferentes grupos funcionales, de tipo electrofílico (como superóxido O_2^- o peróxido O_2^{2-}) o nucleofílico (O^{2-}). Los grupos electrofílicos, debido a su deficiencia electrónica, atacan a los enlaces C=C de los alquenos, conduciendo a la ruptura de la estructura de carbono y provocando la combustión, lo que disminuye la selectividad, mientras que los grupos funcionales nucleófilos, como cetonas, quinonas o lactonas, con mayor densidad electrónica, atacan los enlaces electrónicamente menos saturados (248), siendo los precursores de las reacciones de deshidrogenación oxidativa. (255). Por ello son

necesarios los tratamientos que conduzcan a la introducción en los defectos y bordes de las láminas gráficas de grupos nucleófilos. Sin embargo, a lo largo de la reacción estos grupos pueden sufrir su desorción, lo que deja de nuevo al descubierto los defectos en la estructura gráfica que pueden ser ocupados por grupos oxigenados electrófilos, que disminuye la selectividad. Para mitigar este efecto también es posible dopar la lámina gráfica con heteroátomos o grupos funcionales inhiban la formación de especies oxigenadas electrofílicas, como es el caso de fosfato o boro.

Figura 1.7.1. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la oxidación del etilbenceno (256)

Una de las posibilidades más plausibles indica que la reacción siga el



mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (256), mediante el cual las moléculas iniciales se adsorben primeramente sobre los grupos cetónicos carbonílicos del catalizador, para seguidamente proceder a la abstracción del hidrógeno mediante la rotura de los enlaces C-H en las posiciones α y β del etilbenceno y a la desorción de la molécula catalizada (figura 2.2.1). A su vez se está produciendo la activación del oxígeno en los defectos del catalizador, que mediante difusión en el plano basal del grafito alcanza y oxida los sitios activos que se encuentran en la forma reducida de grupos hidroxilo.

Otras oxidaciones catalíticas que utilizan especies nanocarbonosas incluyen las reacciones llevadas a cabo en fase líquida, entre las que destacan las oxidaciones de ciclohexano (257) y de alcoholes a carbonilos (258), como en el caso de glicerol (259)

o alcohol bencílico (260) (261) en la formación de benzaldehído, en los que el mecanismo de oxidación propuesto conlleva la aparición de radicales peróxido en la superficie de la pared gráfica. En estas reacciones la presencia de grupos funcionales nitrogenados o fosforados mejora la actividad catalítica, probablemente debido a que estos grupos aumentan la transferencia electrónica entre los radicales activos y la lámina de grafito.

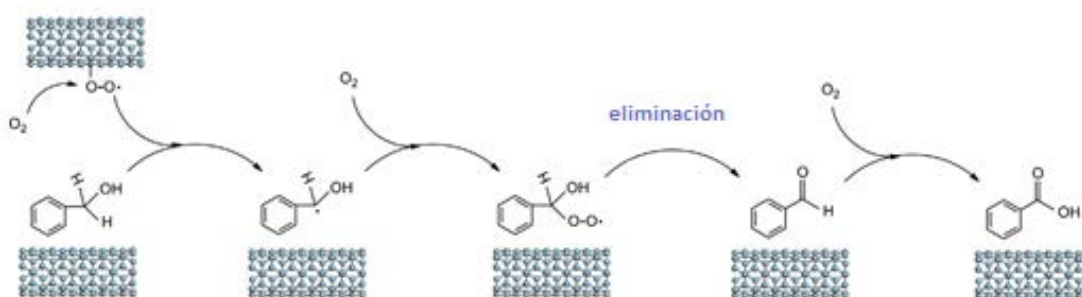


Figura 1.7.2. Mecanismo de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído

Otro gran número de reacciones orgánicas son aquellas en las que se lleva a cabo una reducción por la acción catalítica de las estructuras de carbono. Entre estas destacan la reducción de nitroarenos (262) (263), y por la importancia de su producción industrial la reducción de nitrobenzeno a anilina (264), favorecida por la acción de grupos funcionales oxigenados carbonílicos (265) y perjudicada por grupos carboxílicos presentes en los defectos superficiales de las estructuras carbonosas. (266).

Las reacciones de oxidación relacionadas con la carbocatálisis también abarcan los denominados procesos de oxidación avanzada, en las que la acción de la especie carbonosa cataliza la activación por descomposición de peróxidos o sulfatos, como el peróxido de hidrógeno (reacción de Fenton) (267), el persulfato (268) o el peroximonosulfato (269), originando una liberación de radicales $\cdot\text{OH}$ o $\cdot\text{SO}_4^-$ capaces de conseguir la oxidación de los compuestos orgánicos. Tal es el caso de la oxidación directa del benceno para la producción de fenol utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En esta reacción, la actividad carbocatalítica está relacionada con el número de defectos de la estructura gráfica, que se actúan como centros activos con una mayor densidad electrónica. De manera contraria a otras reacciones, la presencia de grupos funcionales oxigenados no tiene una trascendencia directa en el desarrollo de la reacción, si no de forma contraria, ya que se sitúan en los defectos de la red, disminuyendo el número de centros activos. A su vez, los defectos con configuración "armchair" se presentan más favorable que la "zigzag" para interactuar con el peróxido, debido a su menor energía de adsorción (270). El mecanismo de reacción está

relacionado con la quimisorción y descomposición sobre los defectos de la pared gráfica del H_2O_2 para formar agua y especies electrofílicas, que atacan los enlaces adyacentes C-H del benceno adsorbido a través de la interacción π - π , para formar finalmente el fenol (*figura 2.2.3*) (271)..

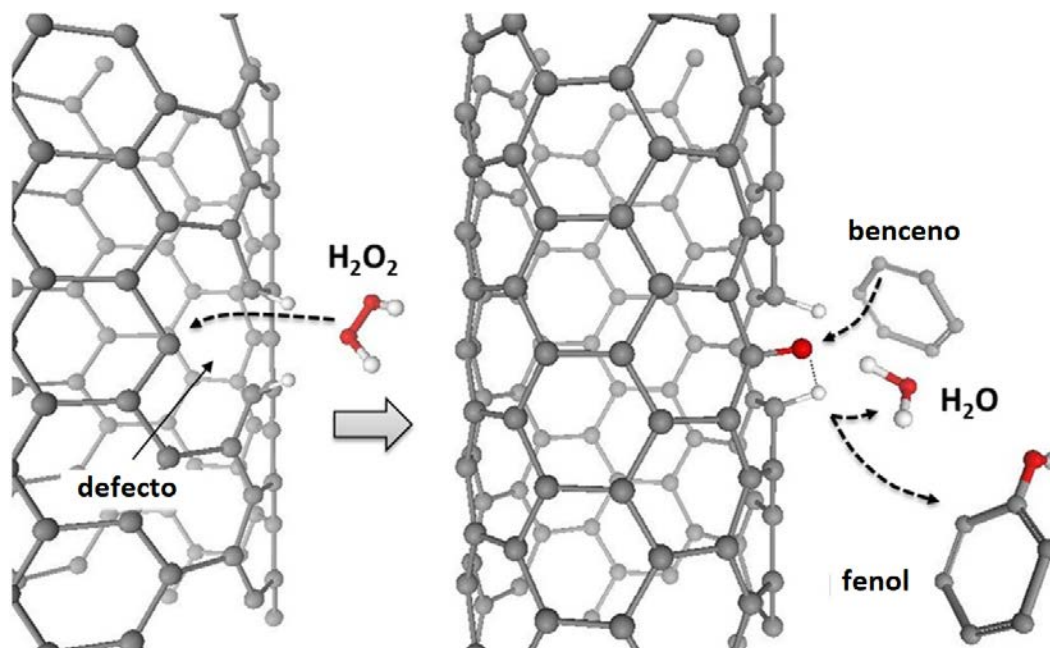


Figura 1.7.3. Mecanismo de oxidación directa de benceno por carbocatálisis sobre nanotubos de carbono (267).

Por otro lado, las reacciones electrocatalíticas de reducción de oxígeno (Oxygen reduction reaction ORR) que utilizan especies carbonosas como cátodo en las células de energía (fuel cells) constituyen una alternativa más sostenible y económica que los catalizadores que utilizan metales. De forma general, en este caso los defectos de las estructuras gráficas son ocupadas por especies nitrogenadas capaces de donar electrones, lo que facilita la adsorción de intermedios reactivos, favoreciendo la reducción de oxígeno electrocatalítica.

En lugar de producir energía eléctrica mediante la oxidación de combustibles, las células de energía convierten la energía química directamente en electricidad. Así, por ejemplo, en un sistema electroquímico se bombea hidrógeno hacia el ánodo, donde se separa en electrones y protones, difundiéndose estos últimos hacia el cátodo, mientras que los electrones producen la energía eléctrica. Los electrones y protones coinciden nuevamente en el cátodo y se combinan con el oxígeno para formar agua. Esta última etapa es la que limita la eficiencia de conversión de energía en una célula de energía debido a la transferencia de electrones. Debido a su alta área superficial, y sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, la utilización de carbones dopados con

nitrógeno asegura la capacidad de cesión de electrones en el cátodo y mejora los procesos de adsorción y reducción del oxígeno en comparación a los actuales cátodos de platino. Los grupos nitrogenados dentro de la estructura de grafito juegan un papel crítico en la reacción de reducción del oxígeno, debido a la conjugación entre electrones deslocalizados de lámina de grafito y el par de electrones libres del nitrógeno, especialmente si el nitrógeno es de tipo piridinico (272),

3. EL DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂).

El dióxido de carbono es el producto final de la oxidación de cualquier molécula utilizada como combustible. Desde el comienzo de la era de la industrialización el carbón y el petróleo han sido las fuentes principales de energía, debido a su estabilidad y alta densidad energética. Se estima que la utilización de estas energías fósiles lleva todos los años una cantidad de toneladas de dióxido de carbono cercana a los 3,2 Gt. La capacidad amortiguadora de la naturaleza para la captación de dióxido de carbono mediante procesos como la fotosíntesis o la absorción en la gran masa de agua oceánica y continental no es capaz de eliminar el dióxido de carbono en las mismas cantidades con las que se produce, lo que conlleva que año tras año se observa un notable aumento de la cantidad de gas presente en la atmósfera. Se estima que, en épocas previas a la industrialización, la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera se mantenía en unos niveles cercanos a las 280 partes por millón, habiendo aumentado hasta valores de 380 ppm en el momento actual. La presencia masiva de dióxido de carbono tiene consecuencias en la biosfera, puestas de manifiesto en el aumento de la temperatura media en la atmósfera motivadas por el efecto invernadero que provoca el CO₂ y otros gases contaminantes y por el efecto de acidificación de las aguas oceánicas debido al carácter levemente ácido que presenta el gas en disolución.

Hasta la fecha las políticas desarrolladas por todos los países del planeta se han mostrado completamente pasivas ante este problema global. Salvo alguna tentativa a nivel mundial como supuso el protocolo de Kioto en diciembre de 1997 y no cumplido por los países con mayores emisiones de CO₂, no ha existido una verdadera acción política conjunta a nivel mundial para la mitigación del efecto invernadero. La última cumbre de París celebrada entre noviembre y diciembre de 2015 bajo el liderazgo de Naciones Unidas ha puesto de relieve la necesidad de disminuir la cantidad de gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera (273) y parece un primer punto de partida para fijar los objetivos para abordar dicha disminución a nivel mundial. Aun así, el texto aprobado propone objetivos alcanzables al final del presente siglo, y con una implicación por parte de los países y organismos firmantes que no ayuda a pensar que el objetivo sea prioritario.

Las tentativas que se han desarrollado hasta ahora para la disminución de las emisiones de CO₂ a la atmósfera han pasado básicamente por el desarrollo de procesos de captura y almacenamiento en el subsuelo, pero su desarrollo se encuentra en fase germinal y pocos proyectos siguen activos a día de hoy, por lo que no parece que vaya

a ser un alivio significativo para el problema global. Paradójicamente se han desarrollado tecnologías que inyectan dióxido de carbono en capas internas del subsuelo para la rotura de sustratos de pizarra en la extracción de gas de esquisto, o en yacimientos petrolíferos para la extracción de crudo en pozos cercanos a su agotamiento, con lo que su utilización ayuda a procesos que verterán más cantidad de dióxido de carbono a la atmósfera.

También se han promovido políticas sustitutorias como la utilización de combustibles renovables producidos por fermentación o esterificación (bioetanol y biodiesel), cuyo balance de carbono en cuanto a emisiones y captaciones es neutro, pero sólo contribuyen en un pequeño porcentaje sobre las emisiones globales y sus consecuencias en la agricultura también son discutibles. De igual manera los biocombustibles de segunda generación, que aprovechan la celulosa o la lignina para la producción de energía en forma de combustibles están todavía en un estado germinal y lejos de ser una realidad tangible.

Otra vía para la disminución de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera supone el desarrollo de aplicaciones que utilicen esa molécula. Hoy en día hay un desarrollo industrial muy claro en la utilización de este gas en aplicaciones como tratamiento de aguas, extracción supercrítica, carbonatación de bebidas, refrigeración y conservación de alimentos, control de plagas bajo atmósferas ricas en dióxido de carbono, utilización de CO₂ en invernaderos o cultivo de microalgas (274). Paradójicamente en muchas de estas aplicaciones el dióxido de carbono vuelve a la atmósfera sin conseguir tener una fijación adecuada es un sustrato sólido o líquido, y por tanto su utilización no puede ser considerada como una posible solución a las emisiones globales a la atmósfera.

Las vías que utilizan el dióxido de carbono como materia prima son escasas debido al estado oxidado de la molécula de carbono. La síntesis de urea, de ácido acético salicílico y algunos policarbonatos son los únicos procesos industriales que utilizan el dióxido de carbono en cantidades considerables, aunque muy lejos de ser un mínimo tanto por ciento en la cantidad de dióxido de carbono que se emite a la atmósfera.

El objetivo de este trabajo es abrir una puerta a la utilización de CO₂ en reacciones que puedan incorporar y fijar átomos de carbono provenientes de emisiones de dióxido de carbono, utilizando para como catalizador nanoestructuras de carbono sintetizadas sobre un soporte comercial.

1.8. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL CO₂

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas incoloro a temperatura ambiente y presión atmosférica, con un olor ligeramente picante y de carácter levemente ácido. Es un gas no inflamable, con una baja actividad química y una vez y media más pesado que el aire.

La molécula de CO₂ es lineal, con una distancia entre el carbono y el oxígeno de 1,163 Å. La forma básica de la molécula puede describirse mediante la formación de enlaces σ , con híbridos sp_z del carbono y orbitales p_z de los dos átomos de oxígeno, uno de ellos girado 90 ° con respecto al otro.

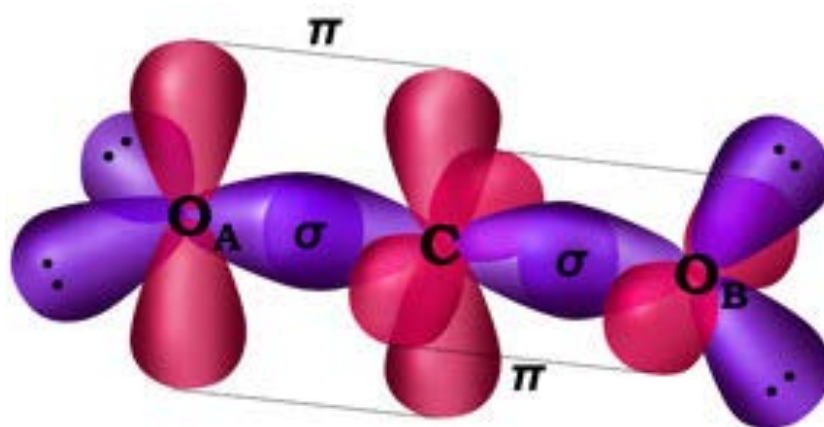


Figura 1.8.1. Orbitales del dióxido de carbono.

Con los orbitales p_x y p_y no hibridados del carbono y los orbitales del oxígeno de la misma simetría resultan seis orbitales π , dos enlazantes, dos no enlazantes y dos antienlazantes, quedando los cuatro primeros totalmente ocupados. Con esta configuración resultaría una polaridad en el enlace, pero la forma lineal de la molécula hace que la resultante sea nula y por tanto se trate de una molécula no polar (275).

El CO₂ es muy soluble en agua. Un volumen de dióxido de carbono puede disolverse en un volumen de agua a presión atmosférica (276), formando una parte muy pequeña de la cantidad disuelta el ácido carbónico (reacción 1):



Por otro lado, la molécula de CO₂ se descompone por encima de 2000 °C de temperaturas de la manera siguiente (reacción 2):



El dióxido de carbono es una molécula que posee características peculiares en función de su estado de agregación. Por expansión de la fase líquida se produce un sólido blanquecino, de aspecto de nieve, que sublima a la fase gaseosa a $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por encima del punto crítico (estado supercrítico) posee un comportamiento que combina un comportamiento similar al de un gas en función de su difusividad y baja viscosidad, y un comportamiento similar al de un líquido como solvente por su alta densidad (277).

1.9. DIÓXIDO DE CARBONO COMO MATERIA PRIMA

1.9.1. Reacciones Inorgánicas. Carbonatación.

El dióxido de carbono es un gas inerte, por lo que no presenta reactividad frente a compuestos inorgánicos en estado gaseoso. Únicamente presenta reactividad en disolución. Uno de los principales usos del dióxido de carbono como reactivo químico lo constituye su utilización en reacciones de carbonatación, en la que su solubilidad en agua y su comportamiento como ácido débil en disolución acuosa juegan un papel fundamental en sus propiedades.

En disolución el ácido carbónico puede perder uno o más protones, formando el anión bicarbonato (reacción 3) o el anión carbonato (reacción 4):



La aparición de una u otra especie está en función del pH de la solución en la que se encuentre, y por tanto de su constante de disociación (*figura 2.1.2*).

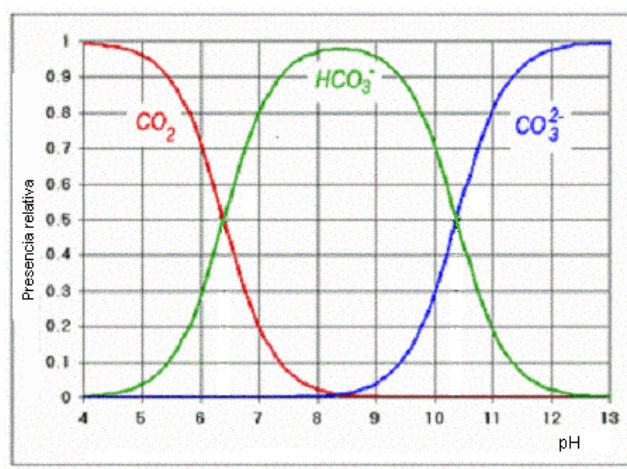


Figura 1.9.1. Equilibrio $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ en función del pH (ref?)

Cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua forma el ácido carbónico, y éste, cuando se combina con radicales positivos o bases forma sales como carbonatos o hidrogenocarbonatos según la reacción (reacción 5):



Las carbonataciones son comunes en procesos industriales como la producción de carbonato cálcico precipitado utilizado en la industria del papel, el refinado y blanqueamiento de azúcar, la producción de carbamatos amónicos en la extracción de metales en la industria minera o el control del pH de aguas residuales alcalinas.

1.9.2. Reacciones Orgánicas.

El dióxido de carbono, debido a su alto grado de oxidación es un compuesto termodinámicamente muy estable y por ello poco reactivo. Para su utilización se requieren de compuestos y catalizadores muy reactivos. En ese caso, debido a la deficiencia electrónica del grupo carbonilo, el dióxido de carbono tiene una fuerte tendencia a unirse a agentes dadores de electrones y nucleófilos.

El compuesto químico que utiliza dióxido de carbono para su síntesis es la urea, utilizado principalmente como fertilizante o precursor de resinas. A mucha distancia según su tonelaje de producción se encuentran otros compuestos como los carbonatos de alquilenos, utilizados como disolventes, carbonatos cíclicos o acíclicos, policarbonatos, poliuretanos, y ácidos carboxílicos como el ácido β -oxinaftoico, el ácido salicílico y sus derivados.

La gran mayoría de las reacciones químicas en las que interviene el CO_2 como reactivo se desarrollan en presencia de catalizadores metálicos muy reactivos, tales como elementos de transición (Ni, Pd, Pt, Ru, Re, Co, Rh, Ir, Fe, V, Ti) y elementos de no transición (Ag, Cu, Mg, Zn, Sn). El dióxido de carbono reacciona con hidrógeno, alcoholes, aminas, acetales, epóxidos, compuestos insaturados de carbono y oxetanos en presencia de los catalizadores anteriormente citados, bien en su forma subcrítica o supercrítica.

1.9.2.1. Reacciones de hidrogenación.

Las reacciones más significativas donde interviene el CO_2 como reactivo junto con el hidrógeno producen como compuesto final ácido fórmico o metanol. Todos estos compuestos pueden ser obtenidos mediante reacciones con monóxido de carbono e hidrógeno a través del gas de síntesis, pero la utilización de catalizadores y unas

condiciones diferentes de síntesis han permitido la obtención por medios alternativos de estas moléculas.

La reacción de producción de ácido fórmico presenta la siguiente estequiometría (reacción 6):



Las condiciones de reacción implican la utilización de un catalizador con rodio, rutenio, titanio o iridio (278), unas temperaturas en el entorno a los 25 - 240 °C y unas condiciones de presión 40 - 200 Kg/cm².

La presencia de alcoholes entre los reactivos conlleva la aparición en algunos casos de ésteres de ácido fórmico, mientras que la presencia de aminas secundarias conduce a la aparición de derivados de la formamida.

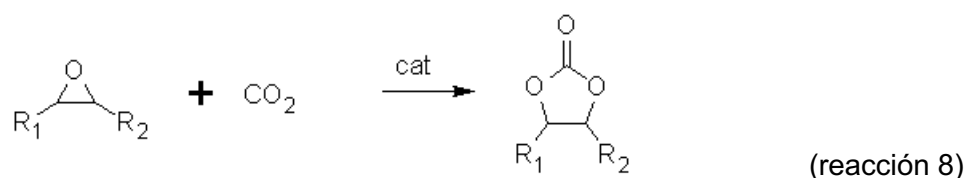
El metanol también puede ser sintetizado a partir de la hidrogenación del dióxido de carbono mediante reacciones a alta presión en presencia de diferentes catalizadores de cobre (279) o níquel, dando lugar a la reacción (reacción 7):



Otras especies como monóxido de carbono (280), dimetil éter (281) o hidrocarburos gaseosos ligeros (282) (283) pueden ser sintetizadas por hidrogenación del dióxido de carbono, aunque sus exigentes condiciones energéticas y la desactivación de los catalizadores por la aparición de agua restan interés industrial a estas vías de producción.

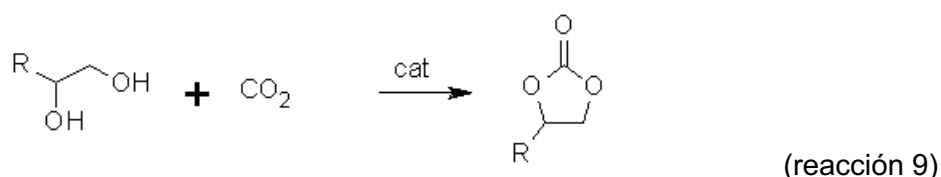
1.9.2.2. Reacciones con derivados orgánicos oxigenados

El dióxido de carbono reacciona con compuestos orgánicos con contenido en oxígeno, especialmente con epóxidos y alcoholes para la obtención de carbonatos orgánicos, cuya utilización presenta ventajas debido a sus propiedades de altos puntos de fusión y de *flash-point*, niveles bajos de olor, poca evaporación y baja toxicidad. Su utilización está dirigida a su uso como detergentes, electrolitos en baterías de litio o ión litio, disolventes o monómeros para la producción de policarbonatos o poliuretanos. La reacción de obtención mediante dióxido de carbono se realiza siempre en presencia de catalizadores y en condiciones de supercriticalidad. La reacción con los epóxidos se representa a continuación (reacción 8):

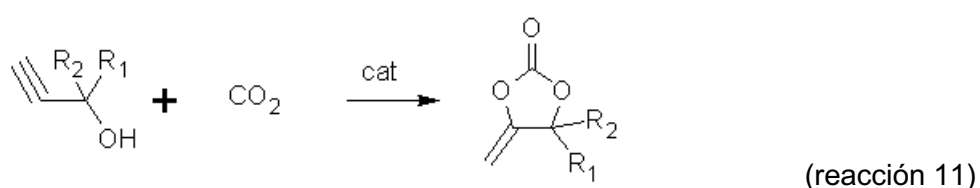
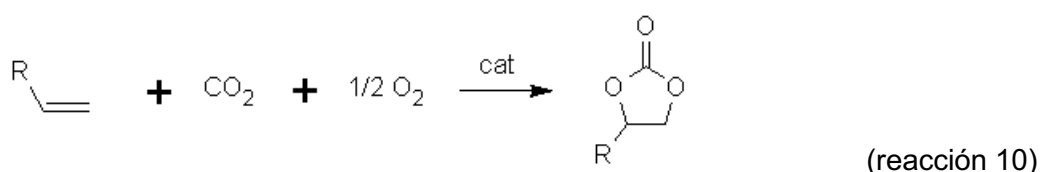


Esta reacción de formación de carbonatos cíclicos se realiza en presencia de catalizadores de níquel, estaño, aluminio, cromo o magnesio, aunque también se puede llegar a la síntesis de carbonatos mediante la utilización de metales de transición como rutenio, cobalto, oro o titanio. También se utilizan otros metales de no transición como cinc, bismuto o litio, o incluso compuestos de amonio, fosfinas, aminas o líquidos iónicos como catalizadores orgánicos (281). Las reacciones siempre se producen en condiciones de presión por encima de la atmosférica y en la mayoría de los casos por encima del punto crítico del dióxido de carbono. En muchos casos la selectividad de la reacción es alta, aunque debido al consumo de catalizador, quedan lejos de ser procesos de utilización industrial.

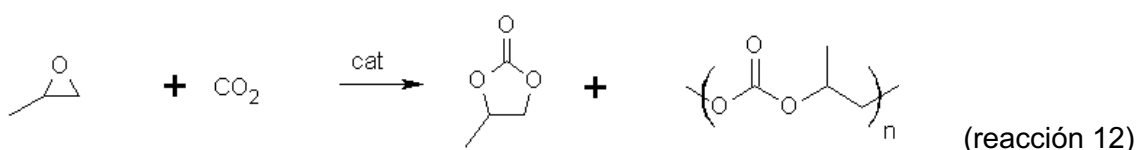
La formación del carbonato cíclico con diferentes radicales también puede obtenerse por otros caminos diferentes, como la reacción con CO₂ de dioles (284) (reacción 9), alquenos (reacción 10) o alcoholes propargílicos (285) (reacción 11).



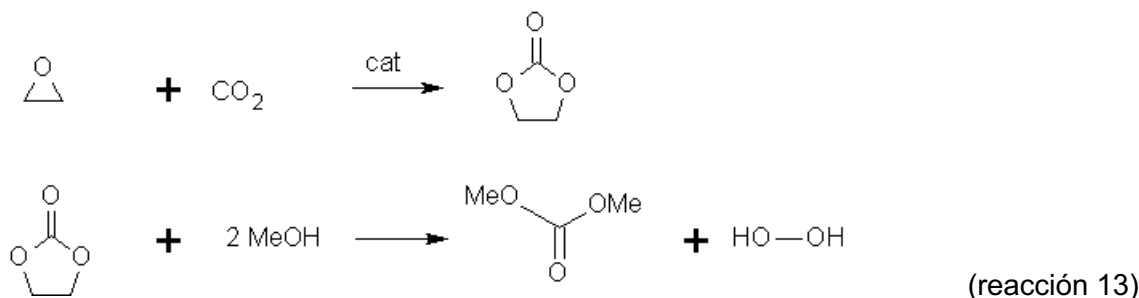
Hay dos rutas principales para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de 1,2-dioles y dióxido de carbono. La primera implica la deshidratación de los dioles mediante el uso de óxidos metálicos, carbonatos metálicos, bases orgánicas o complejos de metales de transición con la ayuda de un agente deshidratante. La segunda es un método indirecto que utiliza derivados de 1,2-dioles.



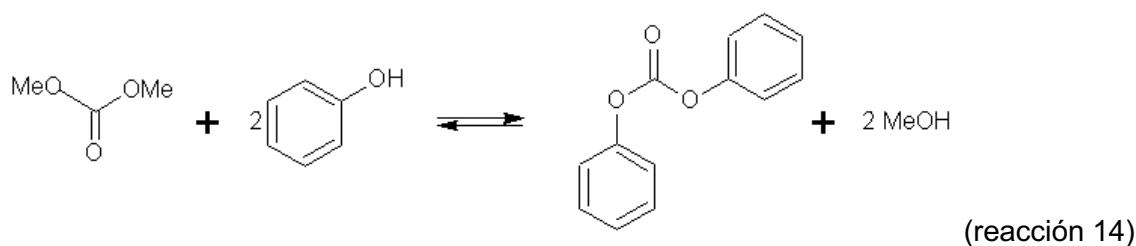
Los carbonatos cíclicos aparecidos son precursores en la producción de policarbonatos. Por su aplicabilidad industrial posterior, es siempre deseable encontrar la vía de síntesis de moléculas polimerizadas en lugar de síntesis de carbonatos cíclicos (286). Se conocen reacciones de polimerización a partir de epóxidos que utilizan formas diferentes de derivados del cinc, estaño, cobalto o aluminio como catalizadores. De manera general, el resultado de la polimerización de los carbonatos proporciona una base de crecimiento de cadenas de alto peso molecular como la ocurrida en la síntesis del carbonato de polipropileno a partir de óxido de propileno (reacción 12):



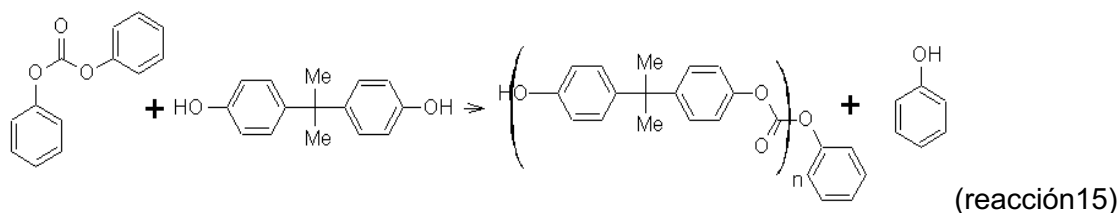
Un proceso destacable por su aplicabilidad industrial en la formación de los policarbonatos a partir de reacción con dióxido de carbono lo constituye el proceso Asahi Kasei (287). Una de las ventajas más destacables que presenta este proceso es la no utilización de fosgeno ni diclorometano en su síntesis. Por otro lado, el proceso Asahi Kasei no produce residuos ni utiliza agua, lo que le convierte en un proceso químico sostenible y respetuoso con el medio ambiente. En este proceso se parte de óxido de etileno y dióxido de carbono para la formación de carbonato de etileno, que es posteriormente reaccionado con metanol para derivar en dimetilcarbonato y etilenglicol (reacción 13). Como producto de la reacción se obtiene etilenglicol.



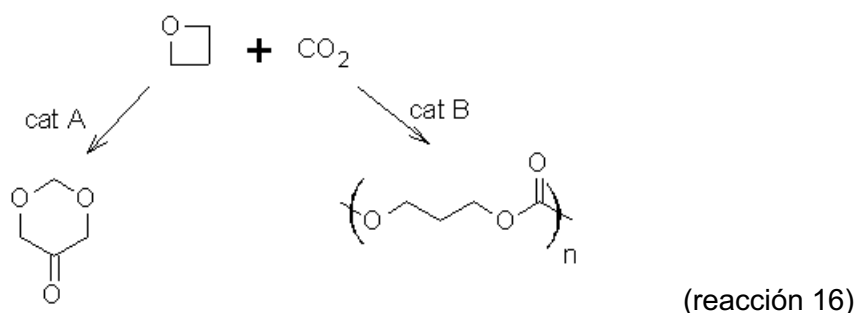
Posteriormente el dimetilcarbonato reacciona con fenol, para formar el difenilcarbonato. El metanol obtenido es nuevamente reintegrado a la reacción anterior (reacción 14).



Finalmente, la reacción de esta última molécula con bisfenol-A completa la reacción de producción del polímero de policarbonato (reacción 15), en la que el fenol producido es reintegrado nuevamente al proceso:



De forma similar a la producción de polímeros mediante epóxidos, la utilización de oxetanos conduce a la aparición de carbonatos y policarbonatos en reacciones con dióxido de carbono, si bien, la elección del catalizador adecuado puede decantar la aparición de una u otra especie (reacción 16). Para favorecer la aparición del carbonato se utilizan catalizadores como Bu_2SnI_2 (Cat. A), mientras que para la aparición de los policarbonatos es necesario trabajar con los mismos catalizadores modificados (Cat. B) o bien utilizar catalizadores complejos de metales de transición (288). Estas reacciones no requieren de altas temperaturas, pero, por el contrario, es necesaria la utilización de presiones por encima del punto crítico del dióxido de carbono.



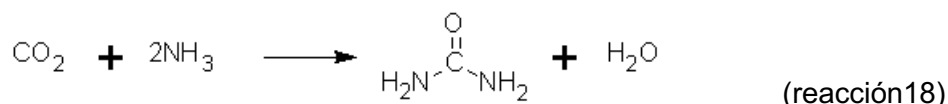
Los alcoholes presentan menor reactividad con el dióxido de carbono (reacción 17) que con los epóxidos u oxetanos. Esta diferencia posiblemente sea debida a la aparición de H_2O en las reacciones, lo que produce una desactivación de los catalizadores.



Una de las principales reacciones para la reacción de alcoholes con dióxido de carbono toma como base el metanol para la producción de dimetil carbonato para su utilización como monómero en la producción de policarbonatos acíclicos. La reacción se ve favorecida por la presión por encima del punto crítico del dióxido de carbono y la concentración de metanol.

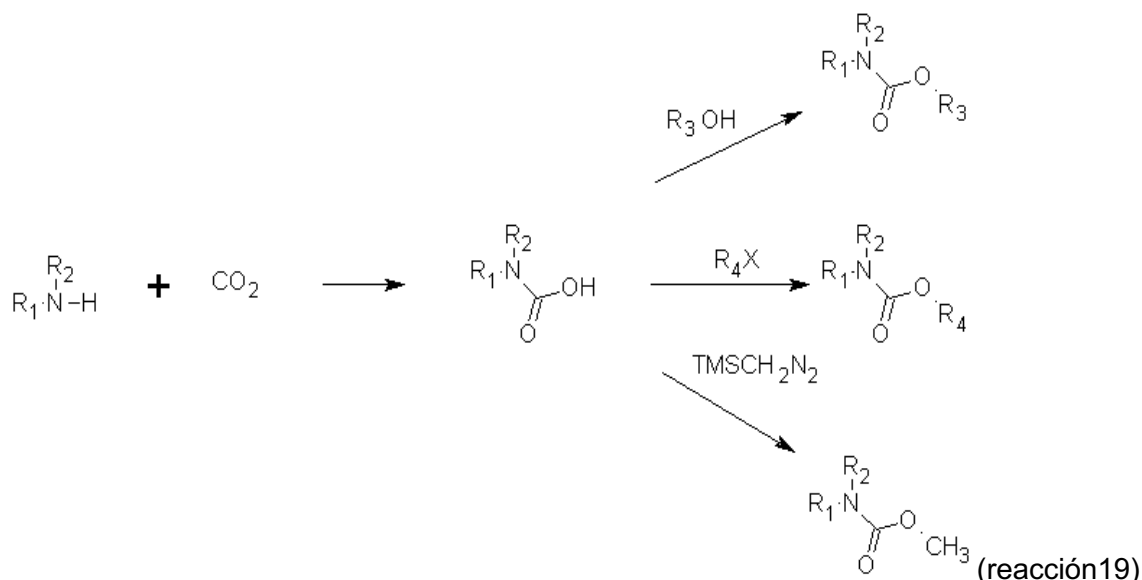
1.9.2.3. Reacciones con derivados orgánicos nitrogenados.

Por la extensión de su producción, la urea es el principal compuesto orgánico proveniente de una reacción en la que entra el dióxido de carbono como materia prima (reacción 18).

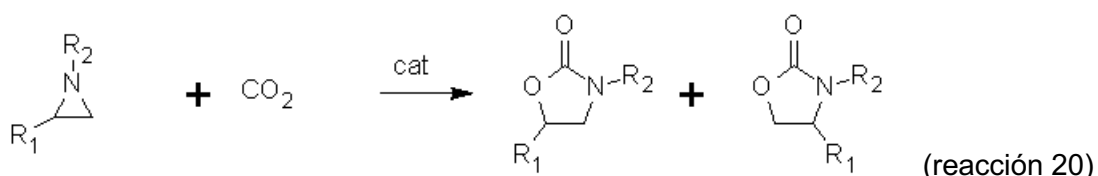


La reacción junto al amoníaco se lleva a cabo en condiciones de 200 bar de presión y a una temperatura de 180 °C. Su tonelaje de producción (> 150 millones de toneladas), está muy por encima de los demás compuestos que se producen a partir de dióxido de carbono. Su principal uso está destinado a la fabricación de fertilizantes agrícolas, aunque también se utiliza en la producción de otros compuestos químicos, especialmente en resinas.

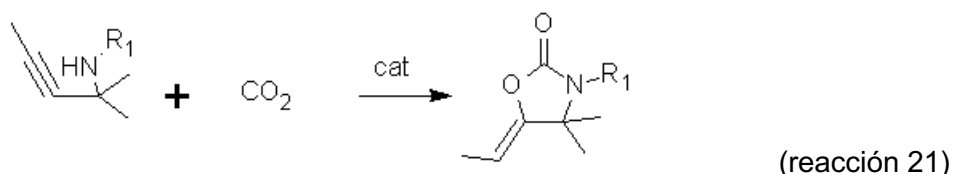
La reactividad de las aminas con dióxido de carbono da lugar a los ácidos carbámicos, que posteriormente, tras un tratamiento con alcoholes, haluros o diazometanos dan lugar a diferentes ésteres de ácido carbámico (reacción 19).



Las aziridinas presentan una reactividad similar a la de los oxácidos (reacción 20) en la formación de oxazolidinonas. En estas reacciones se utilizan diferentes tipos de catalizadores como haluros metálicos, haluros de amonio, cloruro de zirconilo e iones líquidos basados en sales de alquilo de amonio. En todos los casos la presión del dióxido de carbono queda lejos de las condiciones atmosféricas, obteniéndose mayor conversión en reacciones que trabajan con CO₂ supercrítico.

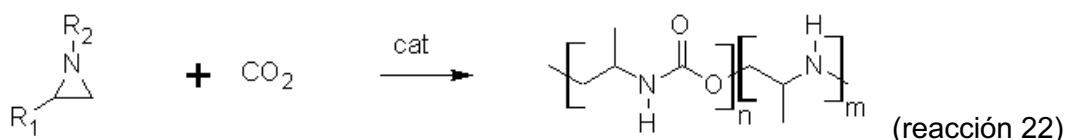


De igual modo a como ocurría en el caso de reacciones con compuestos orgánicos oxigenados, se puede llegar a la síntesis de las oxazolidinonas a partir de aminas propargílicas (285) (reacción 21):



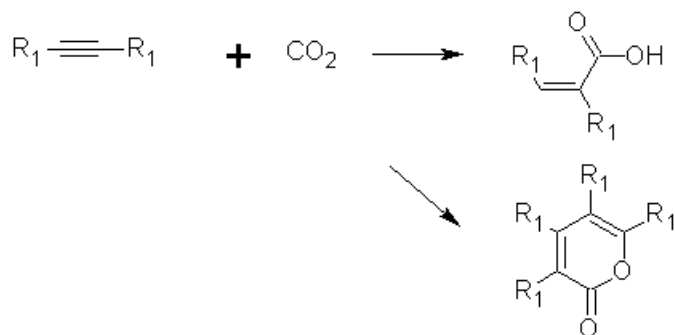
Las sales de plata o de tetralquilamonio son los catalizadores indicados para estas reacciones. En algunos casos, en condiciones de supercriticalidad del dióxido de carbono y debido a la reactividad intrínseca de las aminas propargílicas no es necesario el uso de catalizadores.

La producción de compuestos heterocíclicos como las oxazolidinonas es una de las posibilidades dentro de los productos que se forman en las reacciones anteriores, sin embargo, si se realizan las síntesis en condiciones de alta presión y temperatura, las reacciones tienden a la formación de poliuretanos (reacción 22), que podrían ser utilizados posteriormente en adhesivos, pinturas, fibras y materiales de absorción de impactos.



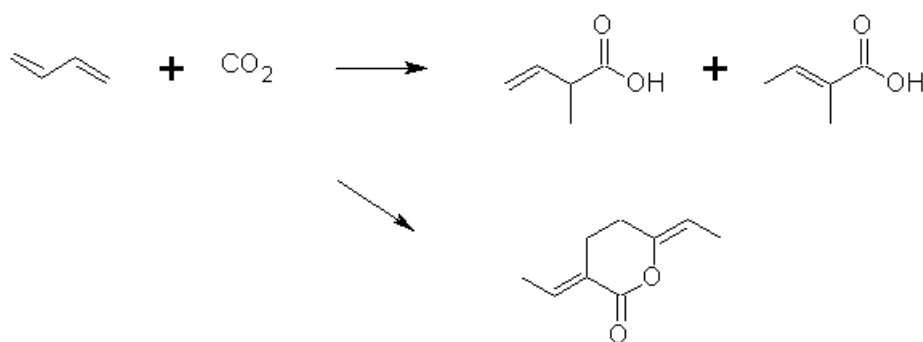
1.9.2.4. Reacciones con derivados orgánicos con enlaces insaturados.

Las reacciones con compuestos con enlaces insaturados carbono-carbono como los alquinos (reacción 23), dienos (reacción 24) y alenos (reacción 25) producen, en las reacciones con dióxido de carbono, lactonas o derivados carboxílicos. La aparición de una u otra especie química depende de las condiciones de operación y del catalizador utilizado en la misma.



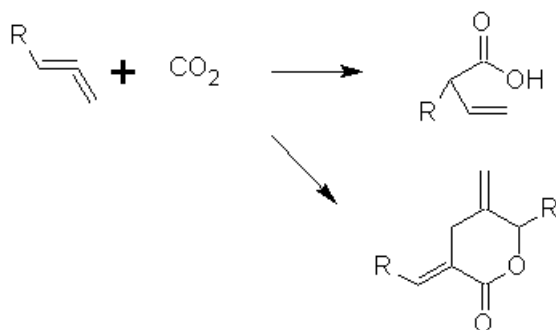
(reacción 23)

La razón de la reactividad entre los compuestos insaturados y el dióxido de carbono se encuentra en las bandas electrónicas π que ambos poseen. Los metales de transición forman complejos- π con estos compuestos, que sirven de anclaje posterior para la carboxilación lineal en el caso de ácidos carboxílicos o cíclica en la producción de lactonas.



(reacción 24)

Los dobles y triples enlaces en las moléculas de carbono facilitan la reactividad con el dióxido de carbono, y las condiciones de reacción son menos exigentes en temperatura y presión. La posición de tales enlaces conlleva también la consecución de diferentes especies, de estructura más o menos compleja. La aparición de varios enlaces insaturados dobles o triples en la cadena del reactivo conlleva también una menor resistencia a la reactividad.



(reacción 25)

Sin embargo, también las olefinas tienen una reactivada frente al dióxido de carbono, aunque las condiciones de presión son excesivamente elevadas para poder pensar en una reacción a escala industrial. El etileno reacciona con el dióxido de

carbono en presencia del catalizador de Wilkinson ($[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$) y una presión de 700 bar y 180 °C. En estas condiciones (reacción 26) se produce una mezcla de ácido propiónico junto a etanol y propionato de etilo, con una alta conversión del etileno y el dióxido de carbono utilizado (289).



Cuando la reacción se lleva a cabo con compuestos de anillo aromático y arilos, se producen ácidos carboxílicos del arilo utilizado, cuyo máximo exponente, debido a su utilización en la síntesis del ácido acetil salicílico, corresponde a la reacción de Kolbe-Schmitt, que será referida a continuación.

1.9.3. Reacción de Kolbe-Schmitt.

Esta reacción fue desarrollada en 1860, cuando Kolbe obtuvo ácido salicílico al calentar una mezcla de fenol y sodio en presencia de dióxido de carbono (290). Posteriormente la reacción se dividió en dos fases, una primera que producía fenóxido sódico, previamente a la reacción segunda con dióxido de carbono.

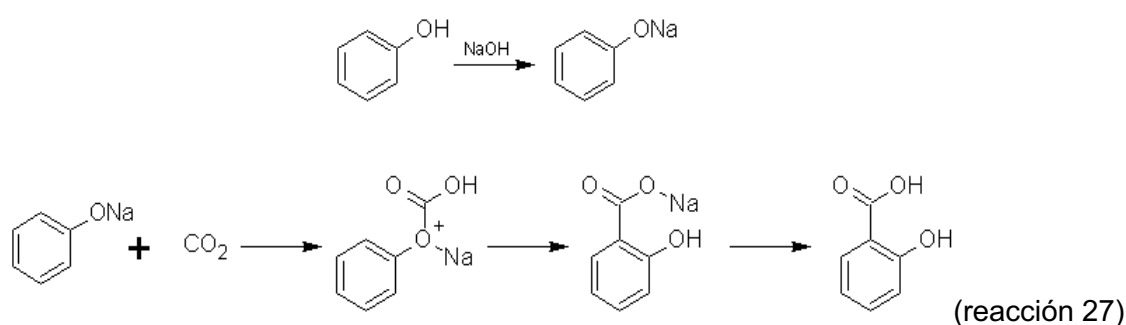
Posteriormente en 1884 Schmitt realizó una modificación a la reacción de Kolbe, al trabajar bajo una atmósfera de 80 a 130 atmósferas de presión (291), con lo que se mejoraba en gran manera el rendimiento de obtención de ácido salicílico. El procedimiento modificado se conoce como reacción de Kolbe-Schmitt, y ha sido la base de preparación de otros ácidos hidroxílicos aromáticos mediante carboxilación. La reacción produce ácido salicílico en mayor cantidad (94 - 97 %) y otros subproductos como ácido *p*-hidroxibenzoico y ácido 4-hidroxi-isoftálico en menor cantidad.

Se han introducido otras modificaciones a la reacción de Kolbe-Schmitt, entre ellas la más destacable es la desarrollada por Marasse en 1893, en la que se hacía reaccionar el fenol con un carbonato de potasio en condiciones de alta presión y alta temperatura (292).

La reacción de Kolbe-Schmitt está afectada por las condiciones de presión y temperatura (293), con una reactividad mayor para valores cercanos a las condiciones supercríticas del dióxido de carbono (294). Ambas condiciones de síntesis también tienen especial incidencia en la selectividad de las especies finales, especialmente por la aparición de diferentes cantidades de grupos hidroxilo en la posición *orto* o *para* del grupo carboxílico. El desarrollo de la reacción necesita por tanto de un aporte energético exterior, en forma de presión y temperatura, aunque existen estudios que sustituyen dicho aporte energético por vibración molecular producida por ultrasonidos (295). Otro

factor que influye en la aparición de diferentes grupos carboxílicos es el tipo de metal alcalino utilizado en la reacción. La utilización de potasio en lugar de sodio dirige la reacción hacia la obtención de ácido *p*-hidroxibenzoico. Por último, el medio en el que se produce la reacción tiene una gran importancia en la consecución de la misma. Las reacciones llevadas a cabo en medio acuoso conducen la reacción a moléculas diferentes que las llevadas en disolventes orgánicos o directamente en fenol (método Wacker). La reacción de Kolbe-Schmitt también se aplica en la carboxilación de otros tipos de fenoles, hidroxiheterociclos y algunas cetonas (296).

A pesar de los años transcurridos desde su aparición, el mecanismo de reacción presenta algunos puntos que todavía no resultan absolutamente claros. Un primer paso en el mecanismo de reacción lo constituye la formación del fenóxido sódico. Sobre el enlace polarizado de O-Na se forma un complejo con el dióxido de carbono, El átomo de carbón electrofílico ataca el anillo en la posición *orto* (297) mediante una desprotonización y una posterior ocupación por un enlace con oxígeno, con lo que se forma el salicilato sódico (reacción 27).



El catión tiene una función determinante en el mecanismo de la reacción, así como en su rendimiento y selectividad, siendo la posición *para* la segunda especie con mayor tendencia a aparecer.

4. OBJETIVOS

En el planteamiento de esta tesis doctoral sobre el ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN DE ESFERAS HIDROFÓBICAS COMPUESTAS POR MATERIALES CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS SOPORTADOS EN γ -ALÚMINA (C@Al₂O₃) PARA SU APLICACIÓN COMO CARBOCATALIZADORES se han buscado dos objetivos principales que son detallados a continuación:

- El primer objetivo es el estudio de la preparación de esferas híbridas C@Al₂O₃. Para la consecución de este objetivo se ha estudiado:
 - El sistema Fe/Al₂O₃, como precursor de las esferas híbridas, con el fin de entender la distribución y el estado de la fase activa para la incorporación de especies nanocarbonosas.
 - El proceso de síntesis de esferas híbridas C@Al₂O₃ prestando especial atención a las principales variables de operación: temperatura de reacción; composición de la alimentación (concentración de la fuente de carbono, acetileno); composición del precursor híbrido (concentración de la fase activa, hierro); y tiempo de contacto.
- El segundo objetivo es la aplicación de esferas híbridas C@Al₂O₃ como catalizador. Aprovechando las propiedades del sistema C@Al₂O₃ se ha ensayado la actividad catalítica para la conversión de fenol en fase acuosa. En este sentido se estudia la posibilidad de valorización de CO₂ tratando de estudiar la reacción de Kolbe-Schmitt en fase acuosa, bajo condiciones suaves de bajo temperatura y presión atmosférica.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. **Ruoff R. S., Qian D., Liu W. K.** *Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements.* Comptes Rendus Physique. 2003. págs. 993-1008. Vol. 4.
2. **Figueiredo J. L.** *Functionalization of porous carbons for catalytic applicatons.* Journal of Material Chemistry A. 2013. págs. 9351-9364. Vol. 1.
3. **Iijima S.** *Helical microtubules of graphitic carbon.* Nature. 1991. págs. 56-58. Vol. 354.
4. **Zavala López E., Kharissova O. V.** *Síntesis de nanotubos y fullerenos.* Ingenierías. 2002. págs. 7-13. Vol. V. 14.
5. **Tersoff J.** *Energies of fullerenes.* Physical Review B. 1992. págs. 15546-15549. Vol. 46.
6. **Castañeda R., Jordá J. L., Díaz-Cabañas M. J., Rives V., Puche M., Vicente M. A., Primo A., Quesada M., Mifsud M., Latorre-García L., López-Gresa P.** *Materiales porosos y de alta superficie.* 2014. págs. 159-180.
7. **Hamada N., Sawada S., Oshiyama A.** *New one-dimensional conductors: graphitic microtubules.* The American Physical Society. 1992. págs. 1579-1581. Vol. 68.
8. **Chavan R., Desai U., Mhatre P., Chinchole R.** *A review: carbon nanotubes.* International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2012. págs. 125-134. Vol. 13.
9. **Teo K. K., Singh C., Chhowalla M., Milne W. I.** *Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers.* Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2003. págs. 1-22. Vol. X.
10. **Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.** *Electronic structure of graphene tubules based on C60.* Applied Physical Letters. 1992. págs. 1804-1811. Vol. 46.
11. **Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.** *Electronic structure of chiral graphene tubules.* Applied Physical Letters. 1992. págs. 2204-2206. 18.

12. **Chico L., Crespi V. H., Benedict L. X., Louie S. G., Cohen M. L.** *Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions.* Physical Review Letters. 1996. págs. 971-974. Vol. 76.
13. **Peng H., Alemany L. B., Margrave J. L., Khabashesku V. N.** *Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes.* Journal American Chemistry Society. (2003). págs. 15174-15182. Vol. 125.
14. **Sundqvist P., Garcia-Vidal F. J., Flores F., Moreno M., Gómez-Navarro C., Bunch J. S., Herrero J. G.** *Voltage and length-dependent phase diagram of the electronic transport in carbon nanotubes.* Nano Letters. 2007. págs. 2568-2573. Vol. 7.
15. **Datta, S.** *Electronic transport in mesoscopic systems.* Cambridge University Press, 1995.
16. **Yao Z., Kane C. L., Dekker C.** *High-Field electrical transport in single-wall carbon nanotubes.* Physics Review Letters. 2000. págs. 2941-2945. Vol. 84.
17. **Peierls R. E.** *Quantum Theory of Solids.* Oxford University Press, 2001.
18. **Tans S. J., Verscheuren R., Alwin R., Dekker C.** *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube.* Nature. 1998. págs. 49-52. Vol. 393.
19. **Ghavami B., Raji M., Pedram H., Tahoori M. B.** *Design and analysis of a robust carbon nanotube-based asynchronous primitive circuit.* ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems. 2013. págs. 1-4. Vol. 9.
20. **Kang J. H., Shin D. H., Yun K. N., Masud F. A., Lee C. J., Kim M. J.** *Super growth of vertically-aligned carbon nanofibers and their field emission properties.* Carbon. 2014. págs. 149-155. Vol. 79.
21. **Overney G., Zhong W., Tománek D.** *Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules.* Zeitschrift für Physik D. 1993. págs. 93-96. Vol. 27.
22. **Lu J. P.** *Elastic properties of nanotubes and nanoropes.* Physical Review Letters. 1997. págs. 1297-1300. Vol. 79.
23. **Thamaraikannan S., Pradhan S. C., Sunny M. R.** *Parametric study on topology of carbon nanotube effects on mechanical properties.* Materials Today Proceedings. 2017. págs. 9117-9125. Vol. 4.
24. **Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Charlier J. C., Hernández E.** *Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes.* Philosophical Transactions Royal Society London A. 2004. págs. 2065-2098. Vol. 362.

25. **Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W., Yianilos P. N., Treacy M. M. J.** *Young's Modulus of single walled nanotubes.* Physical Review B. 1998. págs. 14013-14019. Vol. 20.
26. **Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M.** *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes.* Nature. 1996. págs. 678-680. Vol. 381.
27. **Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M.** *Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness and nanorods and nanotubes.* Science. 1997. págs. 1971-1975. Vol. 277.
28. **Salvetat J. P., Briggs G. A. D., Bonard J. M., Bacsá R. R., Kulik A. J., Stockli T., Burnham N. A., Forro L.** *Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes.* Physical Review Letters. 1999. págs. 944-947. Vol. 82.
29. **Sammalkorpi M., Krasheninnikov A., Kuronen A., Nordlund K., Kaski K.** *Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects.* Physical Review B. 2004. págs. 2454161-2454168. Vol. 70.
30. **Salvetat J.-P., Bonard J.-M., Thomson N. H., Kulik A. J., Forró L., Benoit W., Zuppiroli L.** *Mechanical properties of carbon nanotubes.* Applied Physics A. 1999. págs. 255-260. Vol. 69.
31. **Yu M. F., Lourie O., Dyer M. J., Meloni K., Kelly T. F., Ruoff S. R.** *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load.* Science. 2000. págs. 637-640. Vol. 287.
32. **Demczyk B. G., Wang Y. M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R. O.** *Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes.* Material Science and Engineering. 2002. págs. 173-178. Vol. 334.
33. **Ozkan T., Naraghi M., Chasiotis J.** *Mechanical properties of vapor grown carbon nanofibers.* Carbon. 2010. págs. 239-244. Vol. 48.
34. **Yu M-F., Files B. S., Arepalli S. Ruoff R. S.** *Tensile loading of ropes os single-wall carbon nanotubes and their mecanical properties.* Physical Review Letters. 2000. págs. 5552-5555. Vol. 84. 24.
35. **Andrews R., Weisenberger M. C.** *Carbon nanotube polymer composites.* Current Opinion in Solid State & Material Science. 2004. págs. 31-37. Vol. 8.

36. **So H. H., Cho J. W., Sahoo N. G.** *Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites.* European Polymer Journal. 2007. págs. 3750-3756. Vol. 43.
37. **Ci L., Suhr J., Pushparaj V., Zhang X., Ajayan P. M.** *Continuous carbon nanotube reinforced composites.* Nano Letters. 2008. págs. 2762-2767. Vol. 8.
38. **Berber S., Kwon Y .K., Tomanek D.** *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes.* Physical Review Letters. 2000. págs. 4613-4617. Vol. 84.
39. **Che J., Çagin T., Goddard III W.** *Thermal conductivity of carbon nanotubes.* Nanotechnology. 2000. págs. 65-69. Vol. 11.
40. **Hone J.** Phonons and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon nanotubes. Synthesis, structure, properties and applications.* Springer, 2001, págs. 273-286.
41. **Kim P., Shi L., Mandujar A., McEuen P. L.** *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes.* Physical Review Letters. 2001. págs. 2155021-2155024. Vol. 87.
42. **Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H.** *Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature.* Nano Letters. 2006. págs. 96-100. Vol. 6.
43. **Zhang W., Zhu Z., Wang F., Wang T., Sun L., Wang Z.** *Chirality dependence of the thermal conductivity of carbon nanotubes.* Nanotechnology. 2004. págs. 936-939. Vol. 15.
44. **Lozano K.** *Vapor-grown carbon fiber composites: processing and electrostatic dissipative applications.* JOM. 2000. págs. 34-36. Vol. 52.
45. **Choi S. U. S., Chang Z. G., Yu W., Lockwood F. E., Grulke E. A.** *Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions.* Applied Physics Letters. 2001. págs. 2252-2254. Vol. 79.
46. **Bhat A., Balla V. K., Bysakh S., Basu D., Bose S., Bandyopadhyay A.** *Carbon nanotube reinforced Cu–10Sn alloy composites mechanical and thermal properties.* Materials Science and Engineering A. 2011. págs. 6727-6732. Vol. 528.
47. **Chu K., Guo H., Jia C., Yin F., Zhang X., Liang X., Chen H.** *Thermal properties of carbon nanotube–copper composites for thermal management applications.* Nanoscale Research Letters. 2010. págs. 868-874. Vol. 5.

48. **Thostenson E. T., Ren Z., Chou T-W.** *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review.* Composites Science and Technology. 2001. págs. 1899-1912. Vol. 61.
49. **Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gun'ko Y. K.** *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotubes-polymer composites.* Carbon. 2006. págs. 1624-1652. Vol. 44.
50. **Hammel E., Tang X., Trampert M., Schmitt T., Mauthner K., Eder A., Pötschke P.** *Carbon nanofibers for composite applications.* Carbon. 2004. págs. 1153-1158. Vol. 42.
51. **Collins P.** *Carbon multiwall nanotubes as a conductive or flame retardant additive for wire and cable.* Hyperion Catalysis International.
52. **Díez Pascual A. M., Naffakh M., Marco C., Gómez Fatou M. A., Ellis G. J.** *Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: a review.* Current Opinion in Solid State & Material Science. 2013.
53. **Al-Saleh M. H., Uttandaraman S.** *A review of vapor growth carbon nanofiber/polymer conductive composites.* Carbon. 2009. págs. 2-22. Vol. 47.
54. **Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Kopke U., Fiedler B., Schulte K.** *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content.* Compos. Sci. Technol. 2004. págs. 2363-2371. Vol. 64.
55. **Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Fiedler B., Schulte K.** *Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study.* Composites Science and Technology. 2005. págs. 2300-2317. Vol. 65.
56. **Fiedler B., Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Nolte M. C. M., Schulte K.** *Fundamental aspects of nano-reinforced composites.* Composites Science and Technology. 2006. págs. 3115-3125. Vol. 66.
57. **Baughman R. H., Zakhidov A., de Heer W.A.** *Carbon nanotubes-the route toward applications.* Science. 2002. págs. 787-792. Vol. 297.
58. **Endo M., Hayashi T., Kim Y. A., Terrones M., Dresselhaus M.** *Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century.* The Royal Society. 2004. págs. 2223-2238. Vol. 362.
59. **Endo M., Hayashi T., Kim Y.** *Large-scale production of carbon nanotubes and their applications.* Pure Appl. Chem. 2006. págs. 1703-1713. Vol. 78.

60. **de Volder M., Tawfick S., Baughman R., Hart J.** *Carbon nanotubes: Present and Future Commercial Applications*. Science. 2013. págs. 535-539. Vol. 339.
61. **Dillon A. C, Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J.** *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes*. Nature. 1997. págs. 377-379. Vol. 386.
62. **Llobet E.** *Gas sensors using carbon nanomaterials: A review*. Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. págs. 32-45. Vol. 179.
63. **Le Poche H., Guerin H., Pohle R., Fernández-Bolaños M., Dijon J., Ionescu A. M.** *Resistive gas sensors fabricated by wafer-scale in-situ integration of horizontal carbon nanotube membranes*. Transducers. 2013. págs. 2584-2587.
64. **Eaternadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi M., Zarghami N., Akbarzadeh A., Abasi M., Hanifehpour Y., Woo S.** *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification and medical applications*. Nanoscale Research Letters. 2014. págs. 393-406. Vol. 9.
65. **Hirlekar K. N., Yamagar M., Garse H., Yu M., Kadam V.** *Carbon nanotubes and its applications: a review*. Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research. 2009. págs. 17-26. Vol. 2.
66. **Li H., Guan L., Shi z., Gu Z.** *Direct synthesis of high purity single-walled carbon nanotube fibers by arc discharge*. The Journal of Physical Chemistry. 2004. págs. 4573-4575. Vol. 108.
67. **Kim Y. A., Muramatsu H., Hayashi T., Endo, M.** *Catalytic metal-free formation of multi-walled carbon nanotubes in atmospheric arc discharge*. Carbon. 2012. págs. 4588-4595. Vol. 50.
68. **Su Y., Zhang Y., Qian B., Yang Z., Zhang Y.** *Length-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge with variable cathode diameters*. Physica E. 2012. págs. 1548-1551. Vol. 44.
69. **Ijima S., Ichihashi T.** *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature. 1993. págs. 603-605. Vol. 363.
70. **Lambert J. M., Ajayan P. M., Bernier P., Planeix J. M.** *Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters. 1994. págs. 364-372. Vol. 226.

71. **Saito Y., Tani Y., Miyagawa N., Mitsushima K., Kasuya A., Nishina Y.** *High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh–Pt mixed catalysts.* Chemical Physics Letters. 1998. págs. 593-598. Vol. 294.
72. **Journet C., Maser W. K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J. E.** *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique.* Nature. 1997. págs. 756-758. Vol. 388.
73. **Yao M., Liu B., Zou Y., Wang L., Cui T., Zou G., Li J., Sundqvist B.** *Effect of rare-earth component of the RE/Ni catalyst on the formation and nanostructure of single-walled carbon nanotubes.* Journal Physical Chemistry. 2006. págs. 15284-15290. Vol. 110.
74. **Li H., Guan L., Shi Z., Gu Z.** *Direct synthesis of high purity single-walled carbon nanotube fibers by arc discharge.* The Journal of Physical Chemistry. 2004. págs. 4576-4575. Vol. 108.
75. **Charinpanitkul T., Tanthapanichakkon W., Sano N.** *Carbon nanostructures synthesized by arc discharge between carbon and iron electrodes in liquid nitrogen.* Current Applied Physics. 2009. págs. 629-632. Vol. 9.
76. **Antisari M. V., Marazzi R., Krsmanovic R.** *Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments.* Carbon. 2003. págs. 2393-2401. Vol. 41.
77. **Imasaka K., Kanakate Y., Ohshiro Y., Suehiro J., Hara M.** *Production of carbon nanotubes and nanotubes using an intermittent arc discharge in water.* Thin Solid Films. 2006. págs. 250-254. Vol. 507.
78. **National Aeronautics and Space Administration (NASA).** *Report.* NASA's Goddard Space Flight Center. 2005.
79. **Dimitrov A. T., Chen G. Z., Kinloch I. A., Fray D. J.** *A feasibility study of scaling-up the electrolytic production of carbon nanotubes in molten salts.* Electrochimica Acta. 2002. págs. 91-102. Vol. 48.
80. **Hsu W. K., Hare J. P., Terrones M., Kroto H. W., Walton D. R. M.** *Electrolytic formation of carbon nanostructures.* Chemical Physics Letters. 1996. págs. 161-166. Vol. 262.
81. **Novoselova I. A., Oliinyk N. F., Volkov S. V., Konchits A. A., Yanchuk I. B., Yefanov V. S., Kolesnik S. P., Karpets M. V.** *Electrolytic synthesis of carbon nanotubes from carbon dioxide in molten salts and their characterization.* Physica E. 2008. págs. 2231-2237. Vol. 40.

82. **Guo T., Nikolaev P., Rinzler A. G., Tománek D., Colbert D.T., Smalley R. E.** *Self-assembly of tubular fullerenes.* Journal Physics Chemistry. 1995. págs. 10694-10697. Vol. 99.
83. **Muñoz E., Maser W. K., Benito A. M., Martinez M. T., de la Fuente G. F., Maniette Y., Right E., Anglaret E., Sauvajol J. L.** *Gas and pressure effects on the production of single-walled carbon nanotubes by laser ablation.* Carbon. 2000. págs. 1445-1451. Vol. 38.
84. **Dillon C., Parilla P. A., Aleman J. L., Perkins J. D., Heben M. J.** *Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power.* Chemical Physics Letters. 2000. págs. 13-18. Vol. 316.
85. **Gaillard M., Boulmer-Leborgne S., Semmar N., Millon E., Petit A.** *Carbon nanotube growth from metallic nanoparticles deposited by pulsed-laser deposition on different substrates.* Applied Surface Science. 2012. págs. 9237-9241. Vol. 258.
86. **Dai H., Rinzler A. G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E.** *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide.* Chemical Physical Letters. 1996. págs. 471-475. Vol. 260.
87. **Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., Quate C. F., Dai H.** *Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers.* Nature. 1998. págs. 878-881. Vol. 395.
88. **Jung M., Eun K.Y., Lee J., Baik Y., Lee K., Park J.** *Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition.* Diamond and Related Materials. 2001. págs. 1235-1240. Vol. 10.
89. **Ali Rafique M. M., Iqbal J.** *Production of carbon nanotubes by different routes - a review.* Journal of encapsulation and adsorption sciences. 2011. págs. 29-34. Vol. 1.
90. **Cheng H. M., Li F., Su G., Pan H.Y., He L. L., Sun X., Dresselhaus M. S.** *Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons.* Applied Physics Letters. 1998. págs. 3282-3284. Vol. 72.
91. **Zhou Y., Zhu Y., Chen J., Du G., Xu B.** *In situ synthesis of cobalt sulfide nanostructure-filled carbon nanotubes and their luminescence property.* Materials Letters. 2012. págs. 139-141. Vol. 86.
92. **Mori S., Suzuki M.** *Catalyst-free low-temperature growth of carbon nanofibers by microwave plasma-enhanced CVD.* Thin Solid Films. 2009. págs. 4264-4267. Vol. 517.

93. **Hasegawa K., Noda S.** *Moderating carbon supply and suppressing Ostwald ripening of catalyst particles to produce 4.5 mm tall single walled carbon nanotube forest.* Carbon. 2011. págs. 4497-4504. Vol. 49.
94. **Merkulov V. I., Melechko A.V., Guillorn M. A., Lowndes D. H., Simpson M. L.** *Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition.* Applied Physics Letters. 2001. págs. 2970-2972. Vol. 79.
95. **Ren Z. F., Huang Z. P., Wang D. Z., Wen J. G., Xu J. W., Wang J. H., Calvet L. E., Chen J., Klemic J. F., Reed M. A.** *Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot.* Applied Physics Letters. 1999. págs. 1086-1088. Vol. 75.
96. **Chaisitsak S., Yamada A., Konagai M.** *Hot Filament enhanced CVD synthesis of carbon nanotubes by using a carbon filament.* Diamond and related materials. 2004. págs. 438-444. Vol. 13.
97. **Lee S., Choi S., Park K. H., Chae K. W., Cho J.B., Ahn Y., Park J-Y. Koh K.H.** *Hot-filament CVD synthesis and application of carbon nanostructures.* Thin Solid Films. 2008. págs. 700-705. Vol. 516.
98. **Jayatissa A. H., Guo K.** *Synthesis of carbon nanotubes at low temperature by filament assisted atmospheric CVD and their field emission characteristics.* Vacuum. 2009. págs. 853-856. Vol. 83.
99. **Zhu M., Wang J., Outlaw R. A., Hou K., Manos D. M., Holloway B. C.** *Synthesis of carbon nanosheets and carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition.* Diamond and related materials. 2007. págs. 196-201. Vol. 16.
100. **Qi J. L., Tian H. W., Peng Y. S., Liu C., Zheng W. T.** *Syntheses of carbon nanomaterials by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition.* Journal of Alloys and Compounds. 2009. págs. 265-272. Vol. 486.
101. **Cheung C. L., Kurtz A., Park H., Lieber C. M.** *Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes.* Journal of Physical Chemistry. 2002. págs. 2429-2433. Vol. 106.
102. **Zhang J., Huang Q., Zhao M. Q. Qian W. Z., Wei F.** *Carbon nanotube mass production: principles and processes.* ChemSusChem, 2011. págs. 864-889. Vol. 4.
103. **Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., Quate C. F., Dai H.** *Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers.* Nature. 1998. págs. 878-881. Vol. 395.

104. **Harutyunyan A. R., Chen G., Paronyan T. M., Pigos E. M., Kuznetsov O. A., Hewaparakrama K., Kim S. M., Zakharov D., Stach E. A., Sumanasekera G. U.** *Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity.* Science. 2009. págs. 116-120. Vol. 326.
105. **Ding L., Tselev A., Wang J., Yuan D., Chu H., McNicholas T. P., Li Y., Liu J.** *Selective growth of well-aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes.* Nano Letters. 2009. págs. 800-805. Vol. 9.
106. **Richter H., Hernadi K., Caudano R., Fonseca A., Migeon H., Nagy J. B., Schneider S., Vandooren J., Van Tiggelen P. J.** *Formation of nanotubes in low pressure hydrocarbon flames.* Carbon. 1996. págs. 427-429. Vol. 34.
107. **Vander Wal R. L., Ticich T. M.** *Flame and furnace synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes and nanofibers.* Journal Physical Chemistry. 2001. págs. 10249-10256. Vol. 105.
108. **Vander Wal R. L., Hall L.J., Berger G. M.** *Optimization of flame synthesis for carbon nanotubes using supported catalyst.* The Journal of Physical Chemistry. 2002. págs. 13122-13132. Vol. 106.
109. **Height M. J., Howard J. B., Tester J. W., Van der Sande J. B.** *Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes.* Carbon. 2004. págs. 2295-2307. Vol. 42.
110. **Gore J. P., Sane A.** *Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. Carbon nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications.* Siva Yellampalli, 2011, 7, págs. 121-140.
111. **Luxembourg D., Flamant G., Laplaze D.** *Solar synthesis of single-walled carbon nanotubes at medium scale.* Carbon. 2005. págs. 2302-2310. Vol. 43.
112. **Hsu W. K., Hare J. P., Terrones M., Kroto H. W., Walton D. R. M.** *Electrolytic formation of carbon nanostructures.* Chemical Physical Letters. 1996. págs. 161-166. Vol. 262.
113. **Matveev A. T., Goldberg D., Novikov V. P., Klimkovich L.L., Bando Y.** *Synthesis of carbon nanotubes below room temperature.* Carbon. 2001. págs. 155-158. Vol. 39.
114. **Nikolaev P., Bronikowski M. J., Bradley R. K., Rohmund F., Colbert D. T., Smith K. A., Smalley R. E.** *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide.* Chemical Physics Letters. 1999. págs. 91-97. Vol. 313.
115. **Kitiyanan B., Alvarez W. E., Harwell J. H., Resasco D. E.** *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalyst.* Chemical Physics Letters. 2000. págs. 497-503. Vol. 317.

116. **Resasco D. E., Alvarez W. E., Pompeo F., Balzano L., Herrera J. E., Kitiyanan B., Borgna A.** *A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNT's) by catalytic disproportionation of Co on a solid catalyst.* Journal of Nanoparticle Research. 2002. págs. 131-136. Vol. 4.
117. **Scott C. D., Arepalli S., Nikolaev P., Smalley R. E.** *Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser ablation process.* Applied Physics A. 2001. págs. 573-580. Vol. 72.
118. **Harris F.** *Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes.* Carbon, 2007. págs. 229-239. Vol. 45.
119. **Li Y., Liu J.** *Preparation of monodispersed Fe-Mo Nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes.* Chem. Mater. 2001. págs. 1008-1014. Vol. 13.
120. **Lee C. J., Park J., Yu J. A.** *Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition.* Chemical Physics Letters. 2002. págs. 250-255. Vol. 360.
121. **Choi H. C., Kim W., Wang D. W., Dai H.** *Delivery of catalytic metal species onto surfaces with dendrimer carriers for the synthesis of carbon nanotubes with narrow diameter distribution.* Journal of Physical Chemistry B, 2002. págs. 12361-12365. Vol. 106.
122. **Gavillet J., Loiseau A., Journet C., Willaime F., Ducastelle F., Charlier J. C.** *Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes.* Physical Review Letters, 2001. págs. 275504/1-275504/4. Vol. 87.
123. **Doorn S. K., O'Connell M. J., Zheng L. X., Zhu Y., Huang S. M., Liu J.** *Raman spectral imaging of a carbon nanotube intramolecular junction.* Physical Review Letters. 2005. págs. 16802/1-16802/4. Vol. 94.
124. **Yoshida H., Takeda S.** *Elucidation of the origin of grown-in defects in carbon nanotubes.* Carbon. 2014. págs. 266-272. Vol. 70.
125. **de Jong K., Geus J.M.** *Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications.* Catalysis Review Science & Engineering. 2000. págs. 481-510. Vol. 42.
126. **Brukh R., Mitra S.** *Mechanism of carbon nanotube growth by CVD.* Chemical Physics Letters. 2006. págs. 126-132. Vol. 424.
127. **Yoshida H., Takeda S., Uchiyama T., Kohno H., Homma Y.** *Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles.* Nano Letters. 2008. págs. 2082-2086. Vol. 8.

128. **Lin C. C., Leu I. C., Yen J. H., Hon M. H.** *A possible approach exploring the melting state of catalyst during the low-temperature growth of carbon nanotubes.* Diamond and Related Materials. 2005. págs. 1901-1905. Vol. 14.
129. **Seidel R., Duesberg G. S., Unger E., Graham A. P., Liebau M., Kreupl F.** *Chemical vapor deposition growth of single-walled carbon nanotubes at 600 °C and a simple growth model.* Journal Physical Chemistry B. 2004. págs. 1888-1893. 108.
130. **Kumar M., Ando Y.** *Chemical Vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010. págs. 3739-3758. Vol. 10.
131. **Qi W. H., Wang M. P.** *Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles.* Materials Chemistry and Physics. 2004. págs. 280-284. Vol. 88.
132. **Jiang Q., Zhang S., Zhao M.** *Size-dependent melting point of noble metals.* Materials Chemistry and Physics. 2003. págs. 225-227. Vol. 82.
133. **Qi W. H.** *Size effect on melting temperature of nanosolids.* Physica B. 2005. págs. 46-50. Vol. 368.
134. **Attarian Shandiz M., Safaei A., Sanjabi S., Barber Z. H.,** *Modeling size dependence of melting temperature of metallic nanoparticles.* Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. págs. 1396-1399. Vol. 68.
135. **Saito Y., Okuda M., Tomita M., Hayashi T.** *Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source.* Chemical Physics Letters. 1995. págs. 419-426. Vol. 236.
136. **Teo K., Singh C., Chhowalla M., Milne W.** *Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers.* Encyclopedia of Nanoescience and Nanotechology, 2003. págs. 1-22. Vol. 10.
137. **Ting J. M., Hung S. W.** *Deposition and characteristics of iron–silicon thin film catalyst for CNT growth.* Diamond and Related Materials. 2006. págs. 1834-1838. Vol. 15.
138. **Liao K.H., Ting J. M.** *Effects of Ni-catalyst characteristics on the growth of carbon nanowires.* Carbon. 2004. págs. 509-514. Vol. 42.
139. **De los Arcos T., Vonau F., Garnier M. G., Thommen V., Boyen H. G., Oelhafen P.** *Influence of iron–silicon interaction on the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition.* Applied Physical Letters. 2002. págs. 2383-2385. Vol. 80.

140. **Morales M., Cucatti S., Acuña J. J. S., Zagonel, L. F., Antonin O., Hugon M. C., Marsot N., Bouchet-Fabre B., Minea T., Alvarez F.** *Influence of the structure and composition of titanium nitride substrates on carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition.* Journal of Physics D: Applied Physics. 2013. págs. 155308/1-155308/3. Vol. 46.
141. **Su C. C., Chang S. H.** *Effective growth of vertically aligned carbon nanotube turfs on flexible Al foil.* Materials Letters. 2011. págs. 2700-2702. Vol. 65.
142. **Wu W., Teng F.-W., Ting J.-M.** *The effect of an Al underlayer of Fe-Si thin film catalyst for the improved growth of carbon nanotubes.* Carbon, 2011. págs. 4589-4594. 49.
143. **Lai M. K. Mohamed, N. M., Begam K. M.** *The role of Al₂O₃ buffer layer in the growth of aligned CNTs.* Advanced Materials Research. 2008. págs. 29-32. Vol. 32.
144. **Kaneko A., Yamada K., Kumahara R., Kato H., Homma Y.** *Comparative study of catalytic activity of iron and cobalt for growing carbon nanotubes on alumina and silicon oxide.* The Journal of Physical Chemistry C. 2012. págs. 26060-26065. Vol. 116.
145. **Noda S., Hasegawa K., Sugime H., Kakehi K., Zhang Z., Maruyama S., Yamaguchi Y.** *Millimeter-thick single-walled carbon nanotube forests: hidden role of catalyst support.* Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters. 2007. pág. 399. Vol. 46.
146. **Nessim G. D., Hart A. J., Kim J. S., Acquaviva D., Oh J., Morgan C. D., Seita M., Leib J. S., Thompson C. V.** *Tuning of vertically-aligned carbon nanotube diameter and real density through catalyst pre-treatment.* Nano Letters. 2008. págs. 3587-3593. Vol. 11.
147. **Ward J., B. Wei Q., Ajayan P. M.** *Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane.* Chemical Physics Letters. 2003. págs. 717-725. Vol. 376.
148. **Li G., Chakrabarti S., Schulz M., Shanov V.** *The effect of substrate positions in chemical vapor deposition reactor on the growth of carbon nanotube arrays.* Carbon. 2010. págs. 2111-2115. Vol. 48.
149. **Alonso-Nuñez G., Morales de la Garza L., Rogel-Hernández E., Reynoso E., Licea-Claverie A., Félix-Navarro R. M., Berhault G., Paraguay-Delgado F.** *New organometallic salts as precursors for the functionalization of carbon nanotubes with*

metallic nanoparticles. Journal of Nanoparticules Research. 2011. págs. 3643-3656. Vol. 13.

150. **Dittert B., Bergmair I., Haubner R., Schöftner R.** *Micro fluid contact printing of sol-gel-derived in-situ formed catalysts for the structured growth of carbon nanotubes*. Surface and Coatings Technology. 2010. págs. 3647-3651. Vol. 204.

151. **Azadi P., Farnood R., Meier E.** *Preparation of Multiwalled carbon nanotube-supported nickel catalysts using incipient wetness method*. Journal of Physical Chemistry A. 2010. págs. 3962-3968. Vol. 114.

152. **Li N., Wang X., Derrouiche S., Haller G. L., Pfefferle L. D.** *Role of surface cobalt silicate in single-walled carbon nanotube synthesis from silica-supported cobalt catalysts*. ACS Nano. págs. 1759-1767. Vol. 4.

153. **Ago H., Komatsu T., Oshima S., Kuriki Y., Yumura M.** *Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays*. Applied Physics Letters. 2000. págs. 79-81. Vol. 77.

154. **Moisala A., Nasibulin A. G., Brown D. P., Jiang H., Khriachtchev L., Kauppinen E. I.** *Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor*. Chemical Engineering Science. 2006. págs. 4393-4402. Vol. 61.

155. **Sinnott S. B., Andrews R., Qian D., Rao A. M., Mao Z., Dickey E. C.** *Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition*. Chemical Physics Letters. 1999. págs. 25-30. Vol. 315.

156. **Nishimura K., Okazaki N., Pan L., Nakayama Y.** *In situ study of iron catalysts for carbon nanotube growth using X-Ray diffraction analysis*. Japanese Journal Applied Physics. 2004. págs. 471-474. Vol. 43.

157. **Hikata T., Okubo S., Higashi Y., Matsuba T., Utsunomiya R., Tsurekawa S., Murakami K., Fujita J.** *Growth of bridging carbon nanofibers in cracks formed by heat-treating iron oxide thin sheets in acetylene gas*. AIP Advances. 2013. págs. 042127/1-042127/12. Vol. 3.

158. **Klinke C., Bonard J. M., Kern K.,** *Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films*. Surface Science. 2001. págs. 195-201. Vol. 492.

159. **Ermakova M. A., Ermakova D. Y., Chuvilin A. L., Kuvshinov G. G.** *Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield*

of carbon and morphology of carbon filaments. Journal of Catalysis. 2001. págs. 183-197. Vol. 201.

160. **Harutyunyan A. R., Pradhan B. K., Kim U. J., Chen G., Eklund P. C.,** *CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under “soft” conditions.* Nano Letters. 2002. págs. 525-530. Vol. 2.

161. **Sharma H., Shukla A. K., Vankar V. D.** *Influence of Fe nanoparticles diameters on the structure and electron emission studies of carbon nanotubes and multilayer graphene.* Materials Chemistry and Physics. 2013. págs. 802-810. Vol. 137.

162. **Hong G., Chen Y., Li P., Zhang J.** *Controlling the growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using metal and non-metal catalysts.* Carbon. 2012. págs. 2067-2082. Vol. 50.

163. **Ding X-Z., H L., Zeng X. T., Lau S. P., Tay B. K., Cheung W. Y., Wong S. P.** *Catalytic chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on iron nanoisland formed from Fe+ implanted SiO₂ films.* Carbon. 2004. págs. 3030-3033. Vol. 42.

164. **G., Busca.** *Structural, surface and catalytic properties of aluminas.* Advances in Catalysis, 2014. págs. 319-404. Vol. 57.

165. **Boumaza A., Favaro L., Lédion J., Sattonnay G., Brubach J. B., Berthet P., Huntz A. M., Roy P., Tétot R.** *Transition alumin phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study.* Journal of Solid State Chemistry. 2009. págs. 1171-1176. Vol. 182.

166. **Paglia G.** Tesis doctoral: Determination of the structure of gamma-alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments. Curtin University of Philosophy. 2004.

167. **Pecharromán C., Sobrados I., Iglesias J. E., González-Carreño T., Sanz J.** *Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR Spectroscopy.* Journal Physical Chemistry. 1999. págs. 6160-6170. Vol. 103.

168. **Souza-Santos P., Souza-Zantos H., Toledo S. P.** *Standard transition aluminas. Electron microscopy studies.* Material Research. 2000. págs. 104-114. Vol. 3.

169. **Cejka J.** *Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis.* Applied Catalysis A: General. 2003. págs. 327-338. Vol. 254.

170. **Jawad A. D., Richeh I., Saleh A.** *Determination of the optimum operating conditions in the granulation of gamma alumina catalyst support.* Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. 2010. págs. 1-11. Vol. 11 (4).
171. **International, Ceramics,** . *Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina.* Ananthakumar S., Manohar P., Warriar K .G. K. págs. 837-842. Vol. 30.
172. **Chang H. P., Bard A. J.** *Scanning Tunneling Microscopy studies of carbon oxygen reactions on highly oriented pyrolytic graphite.* Journal of American Chemistry Society. 1991. págs. 5588-5596. Vol. 113.
173. **Ebbesen T. W., Ajayan P. M., Hiura H., Tanigaki K.** *Purification of nanotubes.* Nature. 1994. pág. 519. Vol. 367.
174. **Ajayan P. M., Ebbesen T. W., Ichihashi T., Ijima S., Tanigaki K., Hiura H.** *Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling.* Nature. 1993. págs. 522-525. Vol. 362.
175. **Suri A., Coleman K. S.** *The superiority of air oxidation over liquid-phase oxidative treatment in the purification of carbon nanotubes.* Carbon. 2011. págs. 3031-3038. Vol. 49.
176. **Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E., Margrave J. L., Hauge R. H.** *Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes obtained from the gas-phase decomposition of CO (HIPco process).* Journal Physical Chemistry B. 2001. págs. 8297-9301. Vol. 105.
177. —. *Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes.* Journal Physical Chemistry B. 2001. págs. 1157-1161. Vol. 105.
178. **Jeong T., Kim W. Y., Haha Y. B.** *A new purification method of single wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas.* Chemical Physics Letters. 2001. págs. 18-22. Vol. 344.
179. **Xu Y. Q., Peng H. Q., Hauge R. H., Smalley R. E.** *Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes.* Nano Letters. 2005. págs. 163-168. Vol. 5.
180. **Zimmerman J. L., Bradley R. K., Huffman C. B., Hauge R. H., Margrave J. L.** *Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes.* Chemistry of Materials. 2000. págs. 1361-1366. Vol. 12 (5).
181. **Tobias G., Shao L. D., Salzmann C. G., Huh Y., Green M. L. H.** *Purification and opening of carbon nanotubes using steam.* The Journal of Physical Chemistry B. 2006. págs. 22318-22322. Vol. 110 (45).

182. **Hamilton R. E., Xiang C., Li M., Ka I., Yang F., Ma D., Porter D. W., Wu N., Holian A.** *Purification and sidewall functionalization of multiwalled carbon nanotubes and resulting bioactivity in two macrophage models.* Inhalation toxicology. 2013. págs. 199-210. Vol. 25.
183. **Kruusenberg I., Alexeyeva N., Tammeveski K., Kozlova J., Matisen L., Sammelselg V., Solla-Gullón J., Feliu J. M.** *Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction acid solution.* Carbon. 2011. págs. 4031-4039. Vol. 49.
184. **Dujardin E., Ebbesen T. W., Krishnan A., Treacy M. M. J.** *Purification of Single-Shell Nanotubes.* Advanced Materials. 1998. págs. 611-613. Vol. 10.
185. **Hu H., Zhao B., Itkis M. E., Haddon R. C.** *Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes.* The Journal of Physical Chemistry B. 2003. págs. 13838-13842. Vol. 107.
186. **Tchoul M. N., Ford W. T., Lolli G., Resasco D. E., Arepalli S.** *Effect of mild nitric acid oxidation on dispersability, size, and structure of single-walled carbon nanotubes.* Chemistry of Materials. 2007. págs. 5765-5772. Vol. 19.
187. **Feng Y., Zhang H., Hou Y., McNicholas T. P., Yuan D., Yang S., Ding L., Feng W., Liu J.** *Room temperature purification of few-walled carbon nanotubes with high yield.* ACS Nano. 2008. págs. 1634-1638. Vol. 2 (8).
188. **Wang Y. H., Shan H. W., Hauge R.H., Paquali M., Smalley R. E.** *A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes.* The Journal of Physical Chemistry B. 2007. págs. 1249-1252. Vol. 111 (6).
189. **Liu J., Rinzler A. G., Dai H., Hafner J. H., Bradley R. K., Boul P. J., Lu A., Iverson T., Shelimov K., Huffman C. B., Rodríguez-Macía F., Colbert D. T., Smalley R. E.** *Fullerene Pipes.* Science. 1998. págs. 1253-1255. Vol. 280.
190. **Li Y., Zhang X. B., Luo J. H., Huang W. Z., Cheng S. G.** *Purification of CVD synthesized single-walled carbon nanotubes by different acid oxidation treatments.* Nanotechnology, 2004. págs. 1645-1649. 15.
191. **Chena J., Chena Q., Mab Q., Li Y., Zhub Z.** *Chemical treatment of CNTs in acidic KMnO₄ solution and promoting effects on the corresponding Pd–Pt/CNTs catalyst.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2012. págs. 114-120. Vol. 356.

192. **Colomer F., Piedigrosso P., Fonseca A., Nagy J. B.** *Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis.* Synthetic Metals. 1999. págs. 2482-2483. Vol. 103.
193. **Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C.** *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes.* Carbon. 2008. págs. 833-840. Vol. 46.
194. **Suri A., Cloeman K.S.** *The superiority of air oxidation over liquid-phase oxidative treatment in the purification of carbon nanotubes.* Carbon. 2011. págs. 3031-3038. Vol. 49.
195. **Fang H. T., Liu C. G., Liu C., Li F., Liu M., Cheng H. M.** *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation.* Chemistry of Materials. 2004. págs. 5744-5750. Vol. 16.
196. **Ye X. R., Che L. H., Wang C., Aubuchon J. F., Chen I. C., Gapin A. I.** *Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotubes arrays.* The Journal of Physical Chemistry B. 2006. págs. 12938-12942. Vol. 110.
197. **Bandow S., Rao A. M., Williams K. A., Thess A., Smalley R. E., Eklund P. C.** *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration.* The Journal of Physical Chemistry B. 1997. págs. 8839-8842. Vol. 101.
198. **Yu A. P., Beyarova E., Itkis M. E., Fakhruddinov D., Webster R., Haddon R. C.** *Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes.* Journal of the American Chemical Society. 2006. págs. 9902-9908. Vol. 128 (30).
199. **Seo J. W. T., Yoder N. L., Shastry T.A., Humes J. J., Johns J. E., Green A. A., Hersam M. C.** *Diameter refinement of semiconducting arc discharge SWCNT via density gradient ultracentrifugation.* Journal of Physical Chemistry Letters. 2013. págs. 2805-2810. Vol. 4 (17).
200. **Huang W., Wang Y., Luo G., Wei F.** *99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing.* Carbon. 2003. págs. 2585-2590. Vol. 41.
201. **Kim Y. A., Muramatsu H., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Dresselhaus M. S.** *Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment.* Chemical Physical Letters. 2004. págs. 87-92. Vol. 398.

202. **Huang X., Mclean R. S., Zheng M.** *High-resolution length sorting and purification of DNA-wrapped carbon nanotubes by size-exclusion chromatography.* Analytical Chemistry. 2005. págs. 6225-6228. Vol. 77 (19).
203. **Krupke R., Hennrich F., von Lohneysen H., Kappes M. M.** *Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes.* Science. 2003. págs. 344-347. Vol. 301.
204. **Sato Y., Ogawa T., Motomiya K., Shinoda K., Jeyadevan B., Tohju, K.** *Purification of MWNTs combining wet grinding, hydrothermal treatment and oxidation.* The Journal of Physical Chemistry B. 2001. págs. 3387-3392. Vol. 105 (17).
205. **Montoro L. A., Rosolen J. M.** **Carbon.** *A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes.* Carbon. 2006. págs. 3293-3301. Vol. 44.
206. **Serp P., Corrias M., Kalck P.** *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis.* Applied Catalysis A: General. 2003. págs. 337–358. Vol. 253.
207. **Matos I., Bernardo M., Fonseca I.** *Porous carbon: A versatile material for catalysis.* Catalysis Today. 2017. págs. 194–203. Vol. 285.
208. **H., García.** *Allotropic carbon nanoforms as advanced metal-free catalyst or as supports.* Advances in Chemistry. 2014. págs. 1-20. Vol. 2014.
209. **Aghabozorg H. R., Kish S. S., Rashidi A. M.** *Solubility of functionalized carbon nanotubes in different solvents.* Journal of Applied Chemical Researchers. 2010. págs. 29-33. Vol. 3 (12).
210. **Hu H., Xin J. H., Hu H., Wang X., Kong Y.** *Metal-free graphene-based catalyst—Insight into the catalytic activity: A short review.* Applied Catalysis A: General. 2015. págs. 1–9. Vol. 492.
211. **Dreyer D. R., Bielawski C. W.** *Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry.* Chemical Science. 2011. págs. 1233-1239. Vol. 2.
212. **Kholtoff I. M.** *Properties of active charcoal reactivated in oxygen at 400°.* Journal American Chemistry Society. 1932. págs. 4473–4480. Vol. 54 (12).
213. **Rideal E. K., Wright J. M.** *Low temperature oxidation at charcoal surfaces. Part I. The behaviour of charcoal in the absence of promoters.* Journal of the Chemical Society. 1925. págs. 1347-1357. Vol. 127.
214. **F., Rodríguez-Reinoso.** *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis.* Carbon. 1998. págs. 159-175. Vol. 36 (3).

215. **Wang L., Chua C. K., Khezri B., Webster R. D., Pumera M.** *Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities.* *Electrochemistry Communications.* 2016. págs. 17–20. Vol. 62.
216. **Zhang H., Pan X., Bao X.** *Facile filling of metal particles in small carbon nanotubes for catalysis.* *Journal of Energy Chemistry.* 2013. págs. 251–256. Vol. 22.
217. **Chen X., Deng D., Pan X., Bao X.** *Iron catalyst encapsulated in carbon nanotubes for CO hydrogenation to light olefins.* *Chinese Journal of Catalyst.* 2015. págs. 1631-1637. Vol. 36.
218. **Yang Z., Pan X., Wang J., Bao X.** *FeN particles confined inside CNT for light olefin synthesis from syngas: Effects of Mn and K additives.* *Catalysis today.* 2012. págs. 121-127. Vol. 186.
219. **Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M.** *Chemistry of carbon nanotubes.* *Chem. Rev.* 2006. págs. 1105-1136. Vol. 106.
220. **Lim M. C. G., Zhong Z. W.** *Effects of electromigration on copper atoms in carbon nanotube channels.* *Physica A.* 2011. págs. 963-971. Vol. 390.
221. **Borowiak-Palen E., Mendoza E., Bachmatiuk A., Rummeli M. H., Gemming T., Nogues J., Skumryev V., Kalenczuk R. J., Pichler T., Silva S. R. P.** *Iron filled single-wall carbon nanotubes - a novel ferromagnetic medium.* *Chemical Physics Letters.* 2006. págs. 129-133. Vol. 421.
222. **A., Hirsch.** *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes.* *Angewandte Chemical International Edition.* 2002. págs. 1853-1859. Vol. 41. 11.
223. **Niyogi S., Hamon M. A., Hu H., Zhao B., Bhowmik P., Sen R., Itkis M. E., Haddon R. C.** *Chemistry of single-walled carbon nanotubes.* *Accounts on Chemical Research.* 2002. págs. 1105-1113. Vol. 35.
224. **Kamaras K., Itkis M. E., Hu H., Zhao B. Haddon R. C.** *Covalent bond formation to a carbon nanotube metal.* *Science.* 2003. pág. 1501. 301.
225. **Hirsch A., Vostrowsky O.** *Functionalization of Carbon Nanotubes.* *Topics in Current Chemistry.* 2005. págs. 193-237. Vol. 245.
226. **Moghaddam M. J., Taylor S., Gao M., Huang S., Dai L., McCall M. J.** *Highly efficient binding of DNA on the sidewalls and tips of carbon nanotubes using photochemistry.* *Nano Letters.* 2004. págs. 89-93. Vol. 4 (1).

227. **Banerjee S., Hemraj-Benny T., Wong S. S.** *Covalent Surface Chemistry of SWCNTs.* *Advanced Materials.* 2005. págs. 17-29. Vol. 17 (1).
228. **Holzinger M., Vostrowsky O., Hirsch A., Hennrich F., Kappes M., Weiss R., Jellen F.** *Sidewall functionalization of carbon nanotubes.* *Angewandte Chemical International Edition.* 2001. págs. 4002-4005. Vol. 40 (21).
229. **Chen J., Chen Q., Mab Q.** *Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes.* *Journal of Colloid and Interface Science.* 2012. págs. 32-38. Vol. 370.
230. **Sebastián D., Suelves I., Moliner R., Lázaro M. J.** *Effect of functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity.* *Carbon.* 2010. págs. 4421-4431. Vol. 48.
231. **Hamon M., Chen J., Hu H., Chen Y. S., Itkis M., Rao M. A., Eklund P. C., Haddon R. C.** *Dissolution of single-walled carbon nanotubes.* *Advanced Materials.* 1999. págs. 834-840. 11 (10).
232. **Hamon M. A., Hui H., Bhowmik P., Itkis H. M. E., Haddon R. C.** *Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes.* *Applied Physics A.* 2002. págs. 333-338. Vol. 74 (3).
233. **Qu L., Martin R. B., Huang W., Fu K., Zweifel D., Lin Y., Sun Y. P.** *Interactions of functionalized carbon nanotubes with tethered pyrenes in solution.* *Journal Chemical Physics.* 2002. págs. 8089-8094. Vol. 117 (11).
234. **Alvaro M., Atienzar P., Bourdelande J. L., Garcia H.** *An organically modified single wall carbon nanotube containing a pyrene chromophore: fluorescence and diffuse reflectance laser flash photolysis study.* *Chemical Physics Letters.* 2004. págs. 119-123. Vol. 384.
235. **Sun Y. P., Huang W., Lin Y., Fu K., Kiatygorodskiy A., Riddle L. A., Yu Y. J., Carroll D. L.** *Soluble dendron-functionalized carbon nanotubes: preparation, characterization, and properties.* *Chemistry of Materials.* 2001. págs. 2864-2869. Vol. 13 (9).
236. **Sano M., Kamino A., Okamura J., Shinkai S.** *Ring Closure of carbon nanotubes.* *Science.* 2001. págs. 1299-1301. Vol. 293.
237. **Azamian B. R., Coleman K. S., Davis J.J., Hanson N., Green M. L. H.** *Directly observed covalent coupling of quantum dots to single-wall carbon nanotubes.* *Chemical Communications.* 2002. págs. 366-367. Vol. 366.

238. Klein K. L., Melechko A. V., McKnight T.E., Rettere S. T., Rack P. D., Fowlkes J. D., Joy D. C., Simpson M. L. *Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers*. Applied Physics Reviews. 2008. págs. 06130110-06130126. Vol. 103.
239. Zhang Y., Li J., Shen Y., Wang M., Li J. *Poly-L-lysine functionalization of single-walled carbon nanotubes*. Journal Physical Chemistry B. 2004. págs. 15343-15346. Vol. 108.
240. Wohlstadter J. N., Wilbur J. L., Sigal B. Bieduyck, H. A., Biladeau M. A., Dong L., Fischer A. B., Gudibande S. R., Jameison S. H., Kenten J. H., Leginus J., Leland J. K., Massey R. J., Wohlstadter S. J. *Carbon Nanotubes based biosensors*. Advanced Materials. 2003. págs. 1184-1187. Vol. 15 (14).
241. Balasubramanian K., Burghard M. *Chemically functionalized carbon nanotubes*. Small. 2005. págs. 180-192. Vol. 1 (2).
242. Mickelson T., Fuman C. B., Rinzler A. G., Smalley R. E., Hauge R. H., Margrave J. L. *Fluorination of single-wall carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters. 1998. págs. 188-194. Vol. 296.
243. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. *Nitrogen-doped carbon materials*. Carbon. 2018. págs. 104-140. Vol. 132.
244. Brownlie L., Shapter J. *Advances in carbon nanotube n-type doping: Methods, analysis and applications*. Carbon. 2018. págs. 257-270. Vol. 126.
245. N., Sahiner. *Modified multi-wall carbon nanotubes as metal free catalyst for application in H₂ production from methanolysis of NaBH₄*. Journal of Power Sources. 2017. págs. 178-184. Vol. 366.
246. Soria-Sánchez M., Maroto-Valiente A., Álvarez-Rodríguez J., Muñoz-Andrés V., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. *Carbon nanostructured materials as direct catalysts for phenol oxidation in aqueous phase*. Applied Catalysis B: Environmental. 2011. págs. 101–109. Vol. 104.
247. Malaika A., Wower K., Kozlowski M. *Chemically modified activated carbon as catalysts of oxidative dehydrogenation of n-butane*. Acta Phisica Polonica A. 2009. págs. 459-464. Vol. 118.
248. Zhang J., Liu X., Blume R., Zhang A., Schlögl R., Su DS. *Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-butane*. Science. 2008. págs. 72-77. Vol. 322.

249. **Chen C., Zhang J., Zhang B., Yu C., Peng F.** *Revealing the enhanced catalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotubes for oxidative dehydrogenation of propane.* ChemComm. 2013. págs. 8151-8153. Vol. 49.
250. **Hu Z-P., Chen C., Ren J-T., Yuan Z-Y.** *Direct dehydrogenation of propane to propylene on oxidized multiwall carbon nanotubes.* Applied Catalysis A: General. Vol. In press.
251. **Frank B., Morassutto M., Schomacker R., Schlögl R., Su D D.** *Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Multiwalled Carbon Nanotubes.* ChemCatChem. 2010. págs. 644–648. Vol. 2.
252. **Delgado J. J., Chen X-W., Frank B., Schögl R.** *Activation processes of highly ordered carbon nanofibers in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene.* Catalyst Today. 2012. págs. 93-98. Vol. 186.
253. **Zhao Z., Dai Y., Ge G., Guo X., Wang G.** *Increased active sites and their accessibility of a N-doped carbon nanotube carbocatalyst with remarkably enhanced catalytic performance in direct dehydrogenation of ethylbenzene.* RSC Advances. 2015. págs. 53095-53099. Vol. 5.
254. **Zhao Z., Ge G., Li W., Guo X., Wang G.** *Modulating the microstructure and surface chemistry of carbocatalyst for oxidative and direct deshydrogenation: A review.* Chinese Journal of Catalysis. 2016. págs. 644-670. Vol. 34.
255. **Dathar, G. K., Tsai, Y. , Gierszal, K. , Xu, Y. , Liang, C. , Rondinone, A. J., Overbury, S. H., Schwartz, V.** *Identifying active functionalities on few-layered graphene catalysts for oxidative dehydrogenation of isobutane.* ChemSusChem. 2014. págs. 483-491. Vol. 7.
256. **Qi W., Su D.** *Metal-free carbon catalyst for oxidative dehydrogenation reactions.* ACS Catalysis. 2014. págs. 3212-3218. Vol. 4.
257. **Cao Y., Yu H., Tan J., Peng F., Wang H., Li J., Zheng W., Wong N.** *Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane.* 57. Carbon, 2013. págs. 433-442.
258. **Watanabe H., Asano S, Fujita S., Yoshida H., Ara M.** *Nitrogen-doped, metal-free activated carbon catalysts for aerobic oxidation of alcohols.* ACS Catalysis. 2015. págs. 2886-2894. Vol. 5.
259. **ChemSusChem, .** *Metal-free oxidation of glycerol over nitrogen-containing carbon nanotubes.* 2017. págs. 3030-3034. Vol. 15.

260. **Luo J., Peng J., Wang H., Yu H.** *Enhancing the catalytic activity of carbon nanotubes by nitrogen doping in the selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol.* Catalysis Communications. 2013. págs. 44-49. Vol. 39.
261. **Luo J., Yu H., Wang H., Wang H., Peng F.** *Aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by carbon nanotubes without any promoter.* Chemical Engineering Journal. 2014. págs. 434-442. Vol. 14.
262. **Wu S., Wen G., Schlögl R., Su D. S.** *Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction.* Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. págs. 15678-1571. Vol. 17.
263. **Lin Y., Wu S., Shi W., Zhang B., Wang J., Kim Y. A., Endo M., Su D. S.** *Efficient and highly selective boron-doped carbon materials-catalyzed reduction of nitroarenes.* Chemical Communications. 2015. págs. 13086-13089. Vol. 51.
264. **Medina F. A., Larsen J. W., Schobert H. H.** *Carbon as catalyst for organic electron-transfer reactions.* Fuel Chemistry. 2003. págs. 28-29. Vol. 48 (1).
265. **Gu X., Qi W., Wu C., Sun Z., Xu X., Su D.** *Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes as metal-free catalysts for the reduction of nitrobenzene.* Catalysis Science & Technology. 2014. págs. 1730-1733. Vol. 4.
266. **Wu S., Wen G., Wang J., Rong J., Zong B., Schlögl R., Su A. S.** *Nitrobenzene reduction catalyzed by carbon: does the reaction really belong to carbocatalysis?* Catalysis Science & Technology. 2014. págs. 4183-4187. Vol. 4.
267. **Song S., Yang H., Rao R., Liu H.** *Defects of multi-walled carbon nanotubes as active sites for benzene hydroxylation to phenol in the presence of H₂O₂.* Catalysis Communications. 2010. págs. 783-787. Vol. 11.
268. **Zhao Q., Mao Q., Zhou Y., Wei J., Liu X., Yang J., Luo L., Zhang J., Chen H., Chen H., Tang L.** *Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation process: A review on heterogeneous catalysts and applications.* Chemosphere. 2017. págs. 224-238. Vol. 189.
269. **Duan X., Ao Z., Sun H., Wand G., Wang S.** *Ocurrence of radical and nonradical pathways from carbocatalysts for aqueous and nonaqueous catalytic oxidation.* Applied Catalysis B: Environmental. 2016. págs. 98-105. Vol. 188.
270. **Wen G., Wu S., Li B., Dai C., Su D. S.** *Active sites and mechanisms for direct oxidation of benzene to phenol over carbon Catalysts.* Angewandte Chemie. 2015. págs. 4105-4109. Vol. 54 (13).

271. **Wei Q., Fan H., Qin F., Ma Q., Shen W.** *Metal-free honeycomb-like porous carbon as actalyst for direct oxidation of benzene to phenol.* Carbon. 2018. págs. 6-13. Vol. 133.
272. **Yu D., Nagelli E., Du F., Dai L.** *Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalist and last longer.* Physical Chemistry Letters. 2010. págs. 2166-2173. Vol. 1.
273. **Change, United Nations Climate.** *Acuerdo de París .* Naciones Unidas. Paris : s.n., 2015.
274. **(PTECO2), Plataforma Tecnológica Española del CO2.** *Usos del CO2: un camino hacia la sostenibilidad.* 2013.
275. **Rios, Enrique Gutiérrez.** *Química Inorgánica.* Barcelona : Reverté, 1987.
276. **Braker W., Mossman A.L.** *Gas Data Book.* Sacaucus, N. Y. : Matheson, 1980.
277. **Liquide, L'air.** *Encyclopedie des gaz.* Elsevier, 2015.
278. **Tanaka R., Yamashita M., Nozaki K.** *Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III) - Pincer complexes.* Journal American Chemical Society. 2009. págs. 14168-14169. 131.
279. **Van der Ham L., Van der Berg H., Benneker A., Simmelink G., Timmer J., Van Weerden S.** *Hydrogenation of carbon dioxide for methanol production.* Chemical Engineering Transactions. 2012. Vol. 29.
280. **Fujiwara M., Sakurai H., Shiokawa K., Iizuka Y.** *Synthesis of C₂+ hydrocarbons by CO₂ hydrogenation over the composite catalyst Cu-Zn-Al oxide and HB zeolite using two-stage reactor system under low pressure.* Catalyst Today. 2015. págs. 255-260. Vol. 242.
281. **I., Omae.** *Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals.* Coordination Chemistry Reviews. 2012. págs. 1384-1405. Vol. 256.
282. **Li C., Yuan X., Fujimoto K.** *Direct synthesis of LPG from carbon dioxide over hybrid catalyst comprising modified methanol synthesis catalyst and beta-type zeolite.* Applied Catalyst A: General. 2014. págs. 155-160. Vol. 475.
283. **Li C., Fujimoto K.** *Efficient conversion of carbon dioxide to non-methane light hydrocarbons - Two stage process with intercooler.* Fuel Processing Technology. 2015. págs. 50-55. Vol. 136.

284. **Guo C-X., Ma R., He L-N.** *Metal-promoted synthesis of cyclic carbonates from 1,2-diols and carbon dioxide.* The Open Organic Chemistry Journal. 2014. págs. 6-14. Vol. 8.
285. **Kikuchi S., Yoshida S., Sugawara Y., Yamada W., Cheng H-M., Fukui K., Sekine K., Iwakura I., Ikeno T., Yamada T.** *Silver-catalyzed carbon dioxide incorporation and rearrangement on propargylic derivatives.* Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2011. págs. 698-717. Vol. 84 (7).
286. **Pescarmona P., Taherimehr M.** *Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂.* Catalyst Science & Technology. 2012. págs. 2169-2187. Vol. 2.
287. **Fukuoka S., Tojo M., Hachiya H., Aminaka M., Hasegawa k.** *Green and Sustainable chemistry in practice: development and industrialization of a novel process for polycarbonate production from CO₂ without using phosgene.* Polymer Journal. 2007. págs. 91-114. Vol. 39. 2.
288. **Darensbourg D. J., Moncada A. I., Choi W., Reibenspies J. H.** *Mechanistic studies of the copolymerization reaction of oxetane and carbon dioxide to provide aliphatic polycarbonates catalyzed by (salen) CrX complexes.* Journal American Chemical Society. 2008. págs. 6523-6533. Vol. 130 (20).
289. **Omae I.** *Aspects of carbon dioxide utilization.* Catalysis Today. 2006. págs. 33-52. Vol. 115.
290. **Kolbe E., Lautemann H.** *Ueber die Constitution und Basicitat der Salicyl-saure.* European Journal of Organic Chemistry. 1860. págs. 157-206. Vol. 113 (2).
291. **Schmitt R.** J. Prakt. Chem., 1885. pág. 397. 31.
292. **S., Marasse.** 73279 Patente alemana. 1893. Frdl. 3, 821.
293. **Lindsey A. S., Jeskey H.** *The Kolbe-Schmitt reaction.* Chemical Reviews. 1957. págs. 583-620. Vol. 57 (4).
294. **Iijima T., Yamaguchi T.** *The improved Kolbe-Schmitt reaction using supercritical carbon dioxide.* Tetrahedron Letters. 2007. págs. 5309-5311. Vol. 48.
295. **Shanthi B., Palanivelu K.** *Conversion of carbon dioxide to resorcylic acid under ultrasonication by Kolbe-Schmitt reaction.* Ultrasonics Sonochemistry. 2015. págs. 268-276. Vol. 27.

296. **Baine O., Adamson G. F., Barton J. W., Fitch J. L., Swayampati D. R., Jeskey H.** *A study of the Kolbe-Schmitt reaction. II The carbonation of phenols.* Journal Organic Chemistry. 1853. págs. 510-514. Vol. 19 (44).

297. **Markovic Z., Engelbrecht J. P., Markovic S.** *Theoretical study of the Kolbe-Schmitt reaction mechanism.* Zeitschrift fur Naturforschung. 2002. págs. 812-818. Vol. 57.

CAPITULO II

Procedimiento Experimental

En este capítulo se enumeran y detallan los materiales empleados en la preparación de catalizadores sobre soporte de γ -alúmina, en la síntesis de especies carbonosas nanoestructuradas y en la

reacción catalítica de fenol en fase acuosa. También se describen las técnicas de caracterización fisicoquímica y procedimientos experimentales utilizados en la elaboración de esta memoria.

1. MATERIALES Y REACTIVOS.

1.1. PREPARACIÓN DE LAS ESFERAS IMPREGNADAS ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

En la preparación de las esferas impregnadas ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) precursoras de los materiales híbridos ($\text{C}@\text{Al}_2\text{O}_3$), sobre las que se ha realizado la fijación y crecimiento de materiales carbonosos, se han utilizado esferas de γ -alúmina de 3 mm de diámetro medio, comercializadas por la empresa Sigma-Aldrich (1) (*figura 1.1.1*).



Figura 1.1.1. Esferas de alúmina de 3 mm de diámetro medio.

Las esferas de alúmina han sido impregnadas con cloruro férrico utilizando disoluciones en acetona (Panreac, 99.5%) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 97% pureza), preparadas al 30 %, 15 %, 5 %, 1,5 %, 0,15 %, 0,015 %, 0,0015 % y 0,00015 % de concentración en peso .

1.2. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE HIERRO (Fe).

En la determinación de la cantidad de hierro (Fe) incorporado en las esferas de γ -alúmina impregnadas mediante el método espectrofotométrico de la fenantrolina (2), se han utilizado los siguientes reactivos:

- Hidrocloruro de 1,10-fenantrolina monohidrato ($C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, >99.5 %, Fluka).
- Clorhidrato de hidroxilamina ($H_3NO \cdot HCl$, 99 %, Sigma-Aldrich).
- Acetato de sodio ($C_2H_3NaO_2$, 99 %, Fluka).
- Sulfato de Hierro II heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, >98 %, Panreac).
- Ácido Clorhídrico (HCl, 37 %, QP).

1.3. SÍNTESIS DE LOS HÍBRIDOS $C@Al_2O_3$.

La fijación de materiales carbonosos sobre las esferas impregnadas (Fe/Al_2O_3) se ha realizado mediante la técnica de deposición química en fase vapor (*CVD, Chemical Vapor Deposition*). Para la síntesis de estos materiales se han utilizado los siguientes gases:

- Acetileno N-36 (C_2H_2) (99.96%).
- Nitrógeno N-50 (N_2) (99,999 %).
- Hidrógeno N-50 (H_2) (99,999 %).

1.4. CONVERSIÓN DE FENOL CON DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) EN MEDIO ACUOSO.

En la reacción catalítica de fenol se han utilizado los siguientes reactivos y gases:

- Fenol (C_6H_6O , 90 %, Fluka).
- Dióxido de carbono (CO_2 , Praxair, 99,999 %).
- Agua bidestilada (H_2O).
- Esferas recubiertas de carbono sintetizadas en el laboratorio.

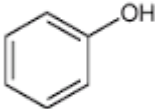
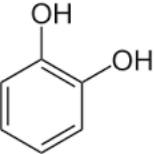
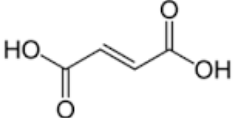
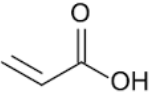
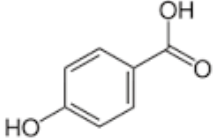
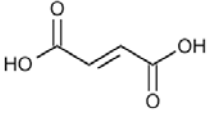
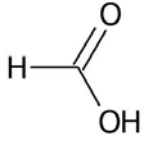
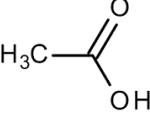
1.5. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).



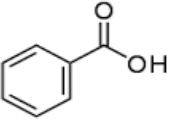
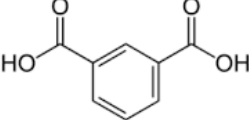
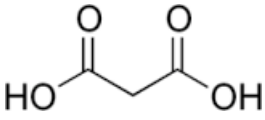
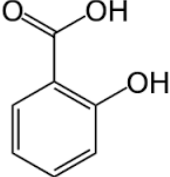
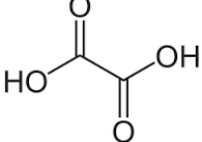
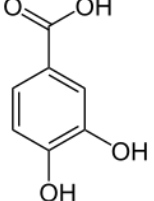
El análisis de las especies resultantes tras la reacción catalítica de fenol con las se ha llevado cabo mediante la técnica de cromatografía líquida HPLC (*High*

Performance Liquid Chromatography), utilizando como fase móvil una mezcla de proporciones variables de acetonitrilo (C₂H₃N) y una disolución de ácido fosfórico (H₃PO₄) 0,02 M en agua bidestilada.

Los diferentes productos químicos utilizados como patrones en el análisis HPLC se muestran en la *tabla 1.5.1*:

Tabla 1.5.1 Compuestos químicos patrón en el análisis HPLC

Producto	Formula química	Pureza	Suministrador	Fórmula desarrollada
Fenol	C ₆ H ₆ O	90%	Fluka	
Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	>99%	Alfa Aesar	
Ácido fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	>99,5%	Fluka	
Ácido acrílico	C ₃ H ₄ O ₂	>98%	Fluka	
Acido 4-hidroxi benzoico	C ₇ H ₆ O ₃	99%	Aldrich	
Ácido maleico	C ₄ H ₄ O ₄	99%	Sigma-Aldrich	
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	>98%	Fluka	
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	99,5%	Panreac	

Benzoquinona	$C_6H_4O_2$	99.5%	Panreac	
Hidroquinona	$C_6H_6O_2$	>98%	Aldrich	
Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$	>99%	Merck	
Ácido Isoftálico	$C_8H_6O_4$	>99%	Sigma Aldrich	
Ácido malónico	$C_3H_4O_4$	99%	Sigma Aldrich	
Ácido salicílico	$C_7H_6O_3$	99%	Sigma Aldrich	
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$	>99%	Fluka	
Ácido 3,4 dihidroxibenzoico	$C_7H_6O_4$	>99%	Sigma Aldrich	

Para la separación y determinación de los diferentes componentes anteriormente citados se ha utilizado una columna de 4,6 x 150 mm modelo *ZORBAX Eclipse Plus C-18*, con un relleno en su fase estacionaria de 5 μ m de poro, manufacturado por la compañía Agilent Technologies.

2. PREPARACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS HÍBRIDOS (C@AL₂O₃).

2.1. PREPARACIÓN DE LAS ESFERAS IMPREGNADAS (Fe/ γ -Al₂O₃).

La preparación de las diferentes muestras sobre las que se ha realizado el crecimiento de las especies carbonosas nanoestructuradas se ha llevado a cabo mediante un método de impregnación.

Previamente a la impregnación, las esferas comerciales de γ -Al₂O₃ (*figura 2.1.1 - izquierda*) se han mantenido durante 12 horas en una estufa a una temperatura de 383 K. Posteriormente se ha realizado la impregnación añadiendo gota a gota, sobre lotes de aproximadamente 10 gramos de esferas de γ -alúmina, una disolución de concentración conocida de FeCl₃·6H₂O disuelto en acetona, hasta que se ha constatado que el líquido añadido no era absorbido por las esferas. Tras esta operación, las esferas impregnadas (*figura 2.1.1 - derecha*) han permanecido 12 horas en una estufa a la temperatura de 273 K.

Se han realizado impregnaciones con diferentes disoluciones de 0,00015 %, 0,0015 %, 0,015 %, 0,15 %, 1,5 %, 5,0 %, 15,0 % y 30,0 % en peso de FeCl₃·6H₂O en acetona. Las esferas impregnadas resultantes se han clasificado como tipo A, B, C, D, E, F, G y H, quedando la nomenclatura O para las esferas de γ -alúmina no impregnadas.

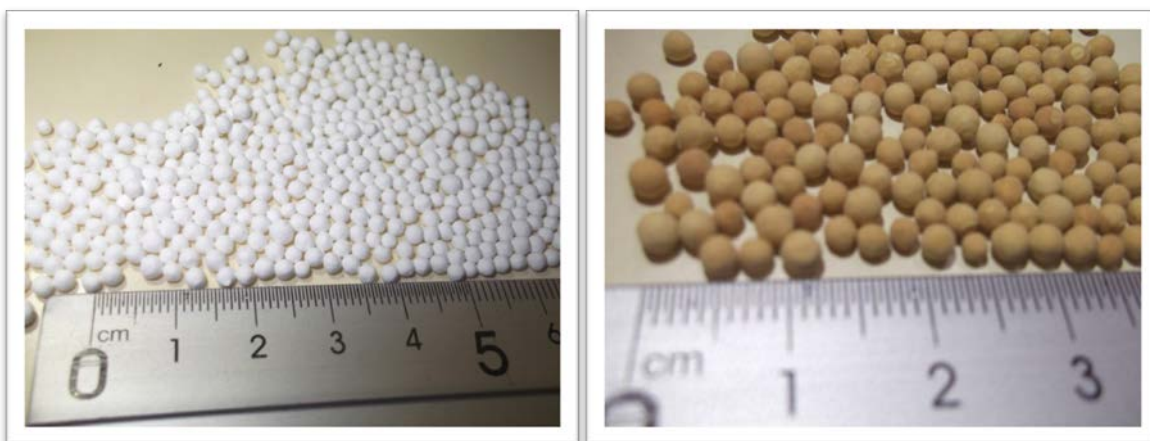


Figura 2.1.1. Esferas de γ -alúmina (izquierda), y esferas impregnadas (derecha)

Debido a que la metodología empleada permite conocer con exactitud la cantidad de fase activa incorporada en las esferas, se ha realizado posteriormente un análisis cuantitativo del hierro contenido en las bolas de alúmina mediante un método colorimétrico empleando espectrofotometría UV-visible del complejo de ortofenantrolina

y mediante un método espectroscópico empleando espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Los resultados obtenidos se muestran en la *tabla 2.1.1*:

Tabla 2.1.1. Relación entre la concentración en peso de FeCl₃ en acetona y contenido en peso de hierro (Fe) en la γ -alúmina

Muestra	Concentración FeCl ₃ en acetona (% peso)	Contenido de Fe en γ -alúmina (% peso)
γ -Alúmina (O)	0	No detectado
A	0,00015	$7,22 \cdot 10^{-5}$
B	0,0015	$3,73 \cdot 10^{-4}$
C	0,015	$5,90 \cdot 10^{-4}$
D	0,15	$4,17 \cdot 10^{-3}$
E	1,5	$2,77 \cdot 10^{-2}$
F	5	0,97
G	15	2,48
H	30	4,48

2.2. SÍNTESIS DE LAS ESFERAS HÍBRIDAS (C@Al₂O₃).

La preparación de los híbridos C@Al₂O₃ se ha realizado mediante la fijación y síntesis de materiales carbonosos sobre las esferas impregnadas (Fe/ γ -Al₂O₃) utilizando la técnica de deposición química en fase vapor (CVD, chemical vapor deposition). Esta técnica consiste en la síntesis de materiales carbonosos a partir de una fuente de carbono, obtenida por descomposición de un precursor en forma gaseosa (monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), etileno (C₂H₄), acetileno (C₂H₂)), o en forma líquida vaporizada (hidrocarburos, alcoholes, etc.) sobre un catalizador metálico (generalmente metales de transición como hierro (Fe), níquel (Ni) o cobalto (Co)).

El montaje experimental utilizado para la síntesis de materiales carbonosos puede verse en la *figura 2.2.1*. Como fuente de energía para la descomposición del precursor carbonoso y la síntesis del material se ha utilizado un horno eléctrico tubular de 600 mm de longitud (*Carbolite Furnaces CTF 12/65/550*) con termopar y control de temperatura, en cuyo interior se ha dispuesto un reactor tubular de cuarzo de 48 mm de

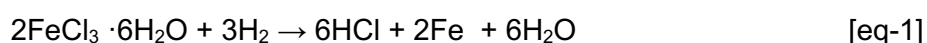
diámetro interior y 1.280 mm de longitud. La entrada de gases de este reactor se encuentra equipada con un filtro “0”, para homogeneizar la mezcla de gases entrantes provenientes de una batería de controladores de flujo másico *Bronkhorst*. En la salida de gases del reactor se ha dispuesto un sistema de borboteadores con la finalidad de mantener una mínima sobrepresión de 10 mm de columna de agua en el reactor, y así evitar retornos indeseados de gases y la entrada de aire al reactor.

Para llevar a cabo la fijación y síntesis de los materiales carbonosos sobre el soporte, se ha introducido en la parte central del reactor una barqueta cerámica con las esferas de γ -alúmina impregnadas. Una vez cerrado el reactor se ha purgado con nitrógeno (N_2) para desalojar otros gases presentes en su interior.



Figura 2.2.1. Imagen del horno CVD de síntesis.

Posteriormente, las muestras se han sometido a un proceso de reducción calentando el reactor hasta 673 K. a una velocidad de 10 K/min, bajo una atmósfera de nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) en una proporción volumétrica 1:1 y un caudal total de 80 mL_{NPT}/min. Una vez alcanzada la temperatura programada se han mantenido las condiciones de operación durante 60 minutos. La reacción de reducción completa del precursor metálico se muestra en la reacción [1]:



Tras esta etapa de acondicionamiento, se ha iniciado una nueva rampa de calentamiento a una velocidad de 10 K/min hasta alcanzar la temperatura de síntesis, manteniendo las mismas condiciones de caudal (80 mL_{NPT}/min) y de composición de los

gases que atraviesan el reactor ($N_2:H_2 = 1:1$). La *figura 2.2.2* muestra un esquema del montaje experimental.

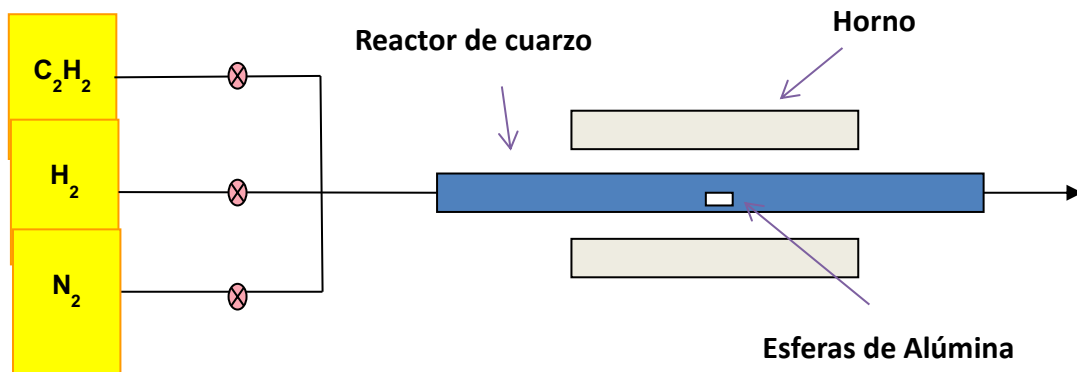


Figura 2.2.2. Representación esquemática del montaje experimental.

Una vez se ha alcanzado la temperatura de síntesis, se modifica la alimentación gaseosa en el reactor para introducir una determinada mezcla de gases, conteniendo acetileno (C_2H_2), nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2), con un caudal total de $120 \text{ mL}_{NPT}/\text{min}$, con una proporción volumétrica 1:1 fija entre el hidrógeno (H_2) y el acetileno (C_2H_2), quedando el nitrógeno como gas portador. Con estas condiciones se verifica la reacción [2] de descomposición catalítica del acetileno:



El carbono resultante forma diferentes especies carbonosas a partir de las partículas reducidas de catalizador presente en el sustrato.

Una vez terminada la reacción, se suprime el calentamiento y se deja enfriar bajo una corriente inerte de nitrógeno (N_2), quedando completado el ciclo de preparación (*figura 2.2.3*).

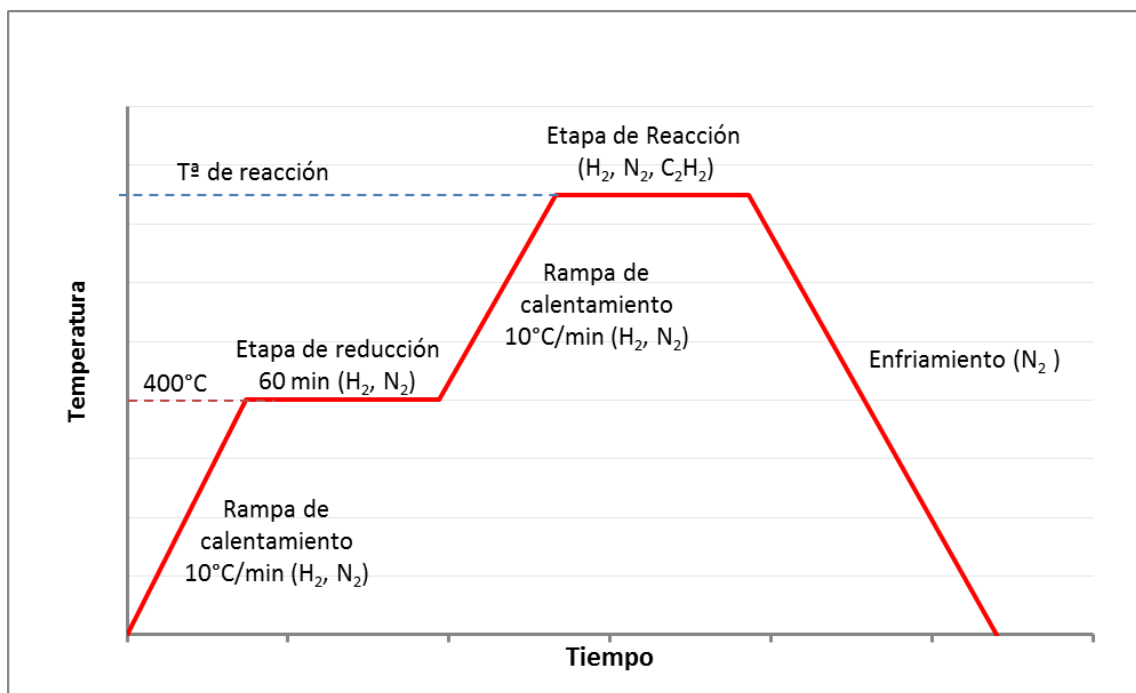


Figura 2.2.3. Ciclo térmico de la reacción

Se han producido 180 series de muestras con material carbonoso combinando cuatro variables de proceso como son tiempo, caudal de acetileno, temperatura de operación y concentración de fase activa en el sustrato de γ -alúmina.

Cada muestra se ha designado con un código tipo LXYZ, compuesto por una letra (L), relacionada con el contenido de hierro, y por tres dígitos relacionados con los valores de temperatura (X), tiempo (Y) y caudal de acetileno (Z) empleados en su síntesis. En la [tabla 2.2.1](#) se muestran las condiciones utilizadas y la correspondiente letra o valor del dígito asignado para cada una de las variables de proceso. A modo de ejemplo, un híbrido sintetizado a partir de una esfera impregnada con una disolución del 15% de FeCl_3 en acetona (tipo G) a 1023K, con 40 mL/min de acetileno durante 30 minutos se ha designado con el código G424.

Tabla 2.2.1 Variables de proceso utilizadas en las series de síntesis de material carbonosa

Concentración de FeCl ₃ en disolución de acetona	Letra L
0	O
0,00015	A
0,0015	B
0,015	C
0,15	D
1,5	E
5	F
15	G
30	H
Temperatura de preparación	Dígito X
723 K	1
823 K	2
923 K	3
1023 K	4
1123 K	5
Tiempo de preparación	Dígito Y
15 min	1
30 min	2
60 min	3
90 min	4
120 min	5
Caudal de C ₂ H ₂	Dígito Z
5 mL/min	1
10 mL/min	2
20 mL/min	3
40 mL/min	4

2.3. CONVERSIÓN DE FENOL CON DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) EN MEDIO ACUOSO.

En el desarrollo de esta tesis doctoral se han realizado varias series de ensayos para conocer la las propiedades catalíticas de las esferas híbridas.

Los ensayos han estudiado la acción catalítica de las especies carbonosas en reacciones con fenol en disolución acuosa y atmósfera de dióxido de carbono.

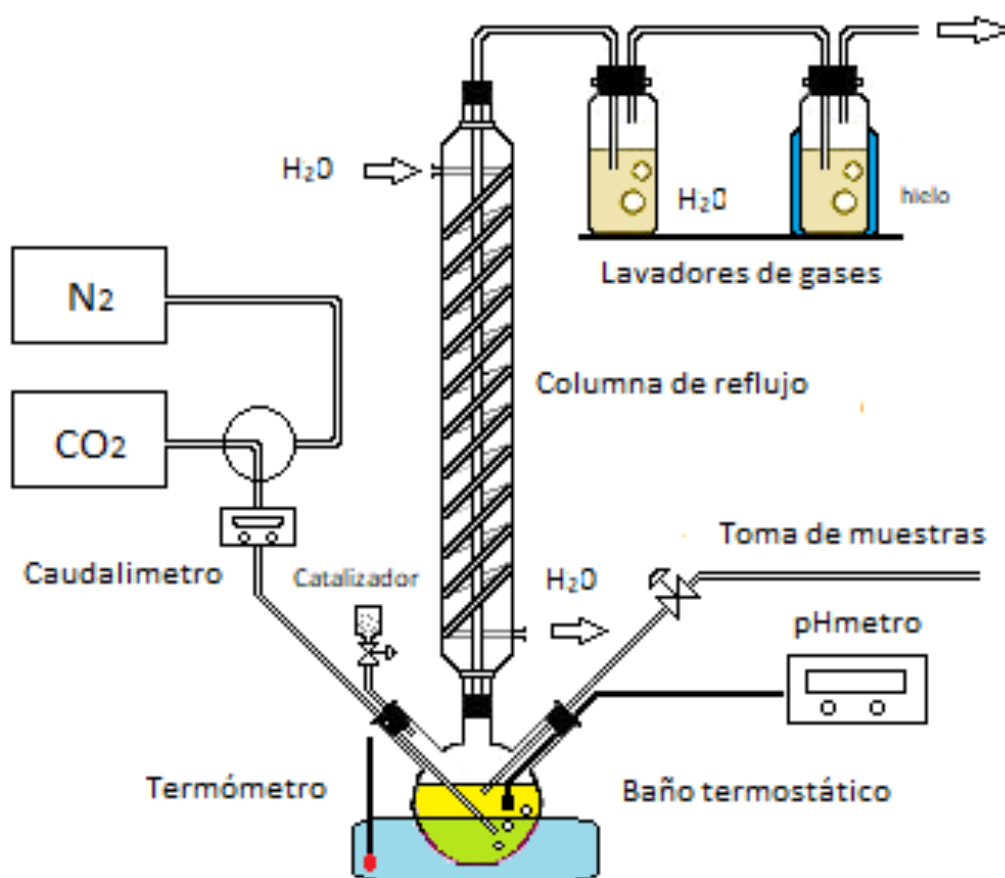


Figura 2.3.1. Esquema de la instalación en sistema cerrado utilizada en la reacción catalítica del fenol con CO₂.

Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor de vidrio equipado con una columna de reflujo refrigerada con agua y un sistema de burbujeo de dióxido de carbono (CO₂) permite mantener su concentración en la fase líquida del reactor (*figura 2.3.1*). Para evitar la entrada de aire y capturar posibles arrastres de fenol, y de los productos de la reacción, se han instalado dos trampas a la salida, el primero que actúa como un lavador de gases con agua destilada en una cantidad conocida, manteniendo una

sobrepresión de 20 mm de columna de agua en el sistema. El segundo lavador ha sido refrigerado mediante un baño con hielo de agua.

En un primer paso se ha introducido en el reactor 300 ml de una disolución de 0,03 g/l de fenol en agua, procediendo inmediatamente a una primera purga por desplazamiento con nitrógeno, con el fin de evitar la presencia de oxígeno en la atmósfera del reactor. Posteriormente se ha calentado la disolución de fenol hasta la temperatura de reflujo. Una vez se han alcanzado estas condiciones se ha comenzado la reacción añadiendo el catalizador al sistema (manteniendo una relación de 1/5 entre catalizador y sustrato), a la vez que se sustituía el nitrógeno por un burbujeo constante de 40 ml/min de dióxido de carbono. En cada una de estas etapas se ha tomado una muestra de 2 ml para su posterior análisis, así como la lectura de pH. Una vez comenzada la reacción se han tomado muestras a 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 y 270 minutos para su posterior análisis. Una vez finalizado este tiempo se ha detenido el calentamiento y el burbujeo de CO₂, dejando enfriar la disolución hasta la temperatura ambiente. Finalmente, se han tomado muestras de los frascos lavadores.

Previamente se han realizado diferentes pruebas en blanco en las cuales se han variado las condiciones de partida, Así, se han analizado las posibles reacciones de las esferas de alúmina sin carbono en las condiciones anteriormente citadas, o bien se han realizado reacciones llevadas a cabo utilizando otros gases (aire o nitrógeno) con esferas de alúmina y con esferas con estructuras carbonosas y especies carbonosas aisladas. También se han realizado reacciones sin fenol, para discriminar aquellas especies que pudieran aparecer por la simple introducción de las esferas carbonosas, y la disolución de sustancias aparecidas en su síntesis. Por último, se han realizado reacciones sin las esferas sintetizadas para poder comparar el efecto catalítico de las especies carbonosas presentes.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1. DETERMINACIÓN DE HIERRO (Fe).

Se ha determinado la composición en hierro de las esferas de γ -alúmina en cada etapa de preparación. Así, se han realizado mediciones del hierro presente en las esferas impregnadas antes de ser sometidas a los procesos síntesis de los híbridos, tanto en después de la impregnación como después de su tratamiento térmico de reducción. Para esta verificación se han utilizado dos técnicas diferenciadas: un método colorimétrico mediante espectroscopía ultravioleta-visible y un método espectroscópico mediante espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

3.1.1. Determinación de hierro (Fe) mediante método de ortofenantrolina. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).

Este método está especialmente indicado para el análisis de trazas de hierro en muestras sólidas (2). Dicho método tiene como fundamento la medida de la concentración en disolución acuosa de un compuesto orgánico de hierro (Fe) con ortofenantrolina, característico por su tinción rojo-naranja. Mediante esta técnica es necesario que todo el hierro presente en la muestra se encuentre como Fe^{2+} . La ortofenantrolina posee dos pares de electrones desapareados localizados en sus átomos de nitrógeno, que se utilizan para formar enlaces covalentes coordinados (figura 3.1.1). La cadena $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ forma un complejo juntamente con los iones metálicos en forma de anillo quelato de cinco eslabones (4).

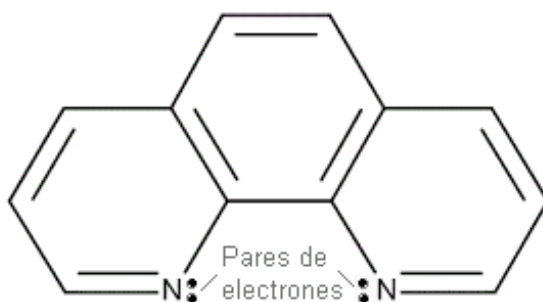
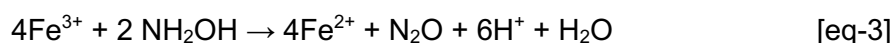


Figura 3.1.1. Molécula de ortofenantrolina con los pares de electrones deslocalizados (4).

La preparación de las muestras se ha realizado mediante disolución en caliente de las esferas de alúmina impregnada con hierro. Se han añadido las muestras sólidas

a 50 ml de una disolución 1 M de cloruro de hidrógeno (HCl) y se ha calentado con agitación hasta la completa disolución de la esfera de alúmina. Una vez enfriada, se toma 1 ml de la disolución y se le añade 2 ml de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH-HCl) al 10 % utilizada como reductor del Fe³⁺. La disolución se mantiene a temperatura ambiente durante 10 minutos. La reacción de reducción que tiene lugar se desarrolla según la reacción [3]:



Es necesario que la disolución mantenga un pH = 2,3, para lo cual se añaden 5 ml de una disolución tampón de acetato de amonio 2 M (NH₄C₂H₃O₂). Finalmente se añaden 5 ml de solución colorante de ortofenantrolina al 0,2 % en peso. Por último, se enrasa la solución resultante en un matraz de 100 ml con agua destilada.

Las disoluciones resultantes ya coloreadas se dejan reposar durante 1 hora antes de proceder a la medición de la absorbancia.

Previamente se realiza una recta de calibrado con diferentes disoluciones patrón de hierro, preparadas a partir de cantidades conocidas de sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O). El método de preparación de las muestras patrón sigue el mismo procedimiento que el descrito anteriormente. También se han realizado pruebas en blanco de las esferas de γ-alúmina sin impregnación de hierro.

Para los análisis y caracterizaciones del hierro presente en las muestras se ha utilizado un equipo de espectrofotometría ultravioleta visible *Varian Cary 100/300 UV-VIS* (Figura 3.1.2). Como cubetas de absorción se utilizaron celdillas de cuarzo fundido de caras ópticamente planas de 1 cm de paso, de caras ópticamente planas con una transmisión a 200 nm del 82,0%. Previamente al análisis de las muestras se ha realizado una recta de calibración con diferentes concentraciones conocidas de hierro. Los análisis se han realizado comparando la absorbancia de la muestra frente a una cubeta que contenía agua bidestilada.



Figura 3.1.2. Equipo de espectrofotometría Varian Cary 1E-UV-VIS

La determinación de hierro se ha realizado utilizando una longitud de onda de 510 nm, recomendada en el método analítico ASTM-E394 (2) por encontrarse en el máximo de absorción uv-visible el complejo y no haber absorción a esa longitud de onda del compuesto orgánico.

3.1.2. Determinación de hierro (Fe) por ICP-OES.

Para la determinación de la cantidad de hierro fijado en las esferas impregnadas de γ -alúmina se ha utilizado la técnica de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).

Mediante la técnica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) se hace pasar un aerosol, transportado mediante un flujo de argón, a través de una antorcha de plasma acoplado inductivamente por radiofrecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas (4000K - 8000K), los analitos son atomizados e ionizados, transportándose a estados energéticos superiores. Al cesar la energía las partículas excitadas se relajan a niveles de menor contenido energético, cediendo el exceso de energía en forma de fotones, emitiendo una radiación con una longitud de onda característica del elemento que la compone.

Los espectros son dispersados mediante la difracción (*figura 3.1.4*), tras lo cual un detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas dando lugar a la espectrometría de emisión óptica (OES).

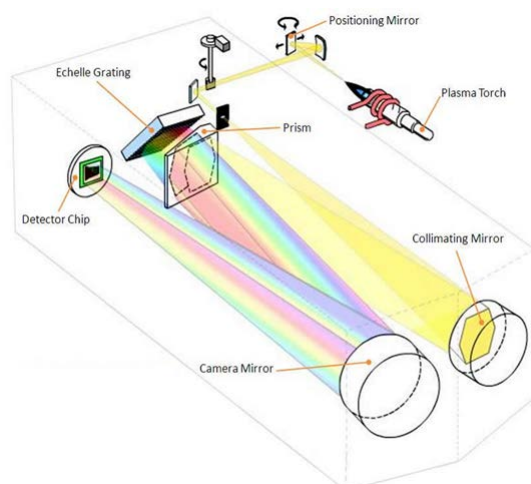


Figura 3.1.3. Esquema de un sistema ICP.OES

Mediante la técnica ICP-OES se pueden determinar concentraciones desde p.p.b. a mg/l, para lo que es necesario disolver completamente la muestra a analizar. La preparación de las muestras se ha realizado mediante disolución en caliente de las esferas de alúmina impregnada con hierro, para lo cual se han añadido las muestras sólidas a 50 mL de una disolución 1 M de cloruro de hidrógeno (HCl) y se ha calentado con agitación hasta la completa disolución de la esfera de alúmina (7). El líquido resultante se ha enrasado con agua bidestilada en un matraz aforado de 100 ml.

Para la detección mediante ICP-OES se ha utilizado un equipo *Varian 720-ES* de la Universidad Rey Juan Carlos de Móstoles (Madrid) (*figura 3.1.5*).



Figura 3.1.4. Equipo Varian 720-ES utilizado en la detección de hierro.

Debido a que la técnica ICP-OES es un método relativo es necesaria una recta de calibración, para lo cual se han preparado muestras patrón de concentración conocida de hierro, con el mismo método que para las muestras problema. Se han utilizado cuatro longitudes de onda (234,350 nm, 239,563 nm, 238,204 nm y 259,940 nm) y se han obtenido cuatro rectas de calibración con cada una de ellas (*figura 3.1.6*), a partir de las cuales se han realizado las mediciones de contenido de hierro en las esferas de γ -alúmina.

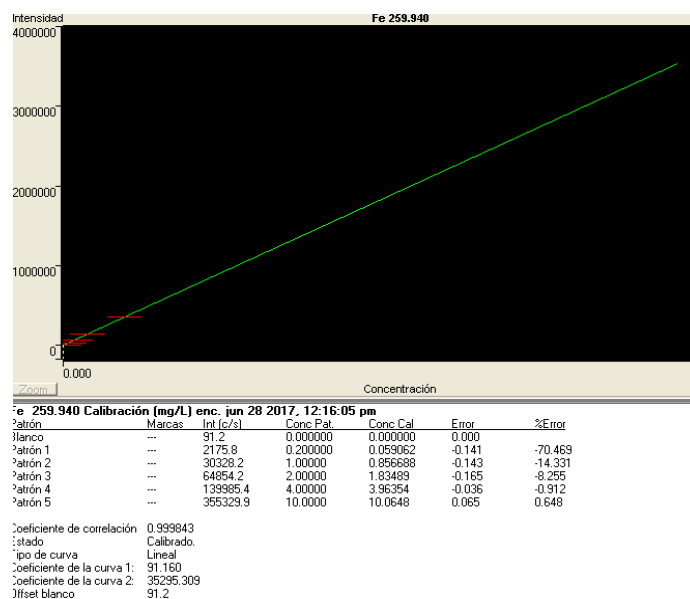


Figura 3.1.5. Recta de calibración obtenida.

Finalmente, se ha calculado el límite de detección del equipo mediante la desviación estándar del equipo y posteriormente el límite de cuantificación ligado a la cantidad de muestra y su dilución.

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD).

Se ha utilizado la técnica de difracción de rayos-X para el análisis de la cristalinidad del soporte de la γ -alúmina, y el efecto de la temperatura de operación sobre la misma.

La radiación monocromática de rayos-X difractada sobre una muestra da lugar, como consecuencia de la repetitividad que caracteriza a las estructuras cristalinas, a un patrón de líneas de difracción características de cada material particular y de cada estructura cristalina.

Una de las aplicaciones directas de la difracción de rayos-X más utilizadas en catálisis heterogénea es la determinación del tamaño de partícula a partir de la ecuación de Scherrer (8) (ec.5):

$$d_{RX} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{ec.5}$$

donde d_{RX} es el diámetro medio de partícula; λ es la longitud de onda de la radiación; θ es del ángulo de Bragg del pico de difracción; K es una constante que depende de la forma de la partícula y oscila entre 0,7-1,7 (normalmente se utiliza el valor 1); β es la anchura del pico de difracción corregido por los efectos de ensanchamiento producidos por el equipo instrumental, mediante la relación $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, donde B es la anchura del pico de difracción de la muestra y b el ensanchamiento instrumental (la medida de B se realiza dividiendo el área integrada del pico de difracción por la altura del mismo).

La aplicabilidad de esta técnica de catalizadores está condicionada por su límite de detección, ya que dependiendo de la masa atómica de los elementos se requiere un mínimo porcentaje en peso que suele oscilar entre el 1% y el 5%. Además, este método es sólo aplicable para tamaños medios de cristal entre 4 y 50 nm, ya que por debajo de este rango la línea es muy ancha y difusa, y por encima el método resulta poco sensible.

Los difractogramas de rayos X se registraron molturando en un mortero las muestras y siguiendo la metodología convencional de polvo, en un difractómetro Seifert XRD 3000 P, equipado con un monocromador de grafito, utilizando una radiación Cu K α ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) y eliminando la radiación K β mediante un filtro de níquel. Las condiciones de trabajo fueron: 40 kV, 40 mV, con una velocidad de barrido de 0,033°/segundo en el rango de ángulos de Bragg (2θ) entre 0° y 50°. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación con la base de datos de difracción de rayos-X del "Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1971", o con las fichas correspondientes de los compuestos puros publicadas por la *American Standard for Testing of Materials* (ASTM).

3.3. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO₂.

Se han realizado varios estudios de la estabilidad térmica de CO₂ adsorbido sobre las muestras de γ -alúmina tras las etapas de preparación, analizando la cantidad de dióxido de carbono retenido dentro del estudio comparativo de la interacción del dióxido de carbono con las estructuras cristalinas superficiales de las diferentes esferas de γ -alúmina.

Para ello se ha llevado a cabo la desgasificación previa de las esferas a analizar, manteniendo unas condiciones de 473 K y una presión de 5 mbar durante 180 minutos. Tras esta operación preliminar se han mantenido las esferas en una atmósfera de CO₂ a 10 mbar de presión durante 30 minutos. Finalizada esta etapa de preparación se ha realizado una termogravimetría a las muestras siguiendo la desorción de los gases salientes mediante espectrometría de masas. Para el análisis se han utilizado dos programas de análisis. Uno simula las condiciones de las esferas en el ciclo de fijación y síntesis referido en el *apartado 2.2* de este capítulo. El otro programa de calentamiento se ha realizado a una velocidad de 10 K/minuto desde RT hasta 1000K.

Correlacionando la presencia de dióxido de carbono en los espectrogramas de masas de los gases de salida con la pérdida de peso detectada en el equipo de termogravimetría se obtiene la cantidad de CO₂ adsorbido y la temperatura de desorción. La aparición de este gas a diferentes temperaturas se ha asociado a la mayor o menor fortaleza de unión con el soporte de γ -alúmina.

3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopía Raman es una herramienta muy utilizada para la caracterización química y estructural de materiales a partir de sus modos fonónicos energéticos de esos materiales. La preparación de las muestras mediante esta técnica es sencilla, rápida y no destructiva.

La espectroscopía Raman está basada en el fenómeno de dispersión motivada por la incidencia de un haz láser sobre una red cristalina, La dispersión (“*scattering*”) Raman es una interacción muy débil, ya que menos de uno entre un millón de los fotones que inciden sobre la muestra intercambia energía con el material incidido. El haz entrante interacciona con un electrón que produce una transición real o virtual a un nivel de energía superior, donde el electrón interactúa con un fonón (mediante acoplamiento electrón-fonón) antes de retornar al estado electrónico anterior. El proceso de dispersión inelástica Raman puede ilustrarse en tres pasos: (i) un electrón es excitado de la banda de valencia a la de conducción mediante absorción de un fotón; (ii) el electrón excitado es dispersado emitiendo (o absorbiendo) un fonón; y (iii) el electrón se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón. El estado final tiene mayor (o menor) energía que el estado fundamental exactamente en la cantidad de energía correspondiente a un fonón. En el proceso total tiene que haber conservación de la energía de tal manera que (ec.6):

$$E_1 = E_{\text{láser}} \pm E_{\text{fonón}} \quad \text{ec.6}$$

En los sólidos se requiere también que se verifique la conservación del momento (ec.7):

$$k_i = k_s \pm q \quad \text{ec.7}$$

donde k_i y k_s son los vectores de onda de los fotones incidente y dispersado y q es el vector de onda del fonón (el signo corresponde a (-) para Raman Stokes y (+) Raman AntiStokes). En primer orden y debido al pequeño valor de onda de la luz visible de los láseres que se utilizan para excitar el efecto Raman, solamente contribuyen al proceso de dispersión Raman los fonones con $q = 0$.

La espectroscopía Raman es una técnica indicada para el estudio de la estructura de las formas alotrópicas del carbono con hibridación sp^2 y sp^3 , ya que todas ellas son activas y muestran resultados característicos en muchos casos. Esta técnica permite sacar conclusiones en el análisis de nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fullerenos, carbono policristalino, grafito pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite-HOPG*), otras especies gráficas y otros compuestos con hibridación sp^2 . Todos los espectros Raman de materiales carbonosos pueden dividirse en dos regiones principales de primer orden ($100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) y segundo orden ($2200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$).

En la región de primer orden se establece una primera zona debida a los modos correspondientes a la vibración perpendicular de los átomos respecto a la lámina de grafito. Debido a que las interacciones entre capas diferentes son muy débiles, debida únicamente a fuerzas de Van der Waals, su presencia tiene lugar a muy baja frecuencia. Esta región es visible con bandas centradas entre 140 cm^{-1} y 350 cm^{-1} cuando se analizan nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), correspondiente al modo respiratorio A_1 en la dirección radial (*Radial Breathing Mode RBM*) y que depende linealmente del inverso del diámetro del nanotubo (9) (10).

En los espectros de materiales carbonosos, es característica la aparición de un segundo modo E_{2g} relacionado con el movimiento de vibración de los átomos de carbono sobre el plano de la lámina de grafito. Debido a la fortaleza de estos enlaces, la aparición de este modo tiene lugar a alta frecuencia entre frecuencias en el entorno $1575 \text{ cm}^{-1} - 1585 \text{ cm}^{-1}$ (11) denominada como banda G. En la bibliografía se puede encontrar diferentes valores para esta frecuencia, dependiendo del tipo de material carbonoso, del tamaño de cristal analizado y de longitud de onda del láser utilizado (12) (13) (14).

En el caso de que el cristal gráfico fuese perfecto únicamente aparecería la banda G, sin embargo, la presencia de defectos, vacantes, bordes de la lámina, o cualquier motivo que provoque la rotura de la simetría planar, hacen perder la simetría

traslacional de la red y provocan la aparición de una banda denominada banda D en el entorno de 1340 cm^{-1} - 1355 cm^{-1} (11) (12), dependiendo de la longitud de onda del láser incidente (15) y del tipo de estructura gráfica (16).

Tanto la posición, como la intensidad y el ancho de banda de D y G tienen una relación con el tamaño microcristalino planar del grafito (L_a) (17). La primera relación fue establecida por Tuinstra y Koenig (relación TK) (12), por la cual en aquellas muestras en las que se utiliza un láser de $514,532 \text{ nm}$ se puede utilizar la relación entre las intensidades de las bandas (ec.8):

$$L_a \text{ (nm)} = \frac{4.4}{I_D/I_G} \quad \text{ec.8}$$

Esta relación tiene una validez para nanoestructuras de grafito con $L_a > 2 \text{ nm}$, sin embargo, esta aproximación ha de ser utilizada con restricciones para los casos de $L_a < 2 \text{ nm}$, en los que la relación de proporcionalidad se establece entre L_a^2 (18; 19). Posteriores estudios han establecido otras relaciones más adecuadas que toman en cuenta el comportamiento de los fonones en la espectroscopía Raman, en los que se considera que los límites de los cristales de grafito actúan como defectos relacionados con procesos de doble resonancia, por lo que existe una proporcionalidad entre la cantidad de límites cristalinos con el área integrada de la banda D, siendo por tanto inversamente proporcional al tamaño cristalino L_a . A su vez, existe también una relación entre el área de la banda G y la energía del láser utilizada, con lo que se llega a establecer que el tamaño reticular se puede calcular tomando la relación I_D/I_G entre las áreas integradas de las bandas D y G según la expresión dada (ec.9) por Cançado et al. (20).

$$L_a \text{ (nm)} = \frac{560}{E_i^4 (I_D/I_G)} \quad \text{ec.9}$$

Donde E_i hace referencia a la energía de excitación del láser utilizado en eV. Considerando la longitud de onda del láser la expresión sería (ec.10):

$$L_a \text{ (nm)} = \frac{2.4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda_i^4}{(I_D/I_G)} \quad \text{ec.10}$$

El análisis de los espectros Raman conlleva la aparición de otro tipo de bandas asociadas a las D y G. La aparición discontinuidades en la lámina gráfica puede traer consigo la aparición de otras bandas asociadas a la banda D, como la banda D_1 aparecida a $1600\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ (21). También son comunes otras bandas asociadas a la

presencia de carbón amorfo de hibridación sp^3 o a defectos intersticiales entre capas, apareciendo a frecuencias de $1500 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ (22) que denominaremos como D_3 , localizada en la zona intermedia entre las bandas D y G y la línea base. Por último, cabe distinguir una última banda significativa alrededor de 1200 cm^{-1} , que denominaremos en este estudio como D_2 , y que hace su aparición en muestras carbonosas pobremente organizadas por estar atribuido a enlaces sp^2-sp^3 o a vibraciones de los enlaces de C-C o C=C en estructuras poliénicas (13) (23).

Los espectros obtenidos en esta tesis doctoral han sido tratados mediante deconvolución siguiendo el método descrito por Sadezky y al. (23), consistente en la separación de las cinco bandas anteriormente citadas, mediante una combinación de cuatro bandas con perfil lorentziano para las bandas G, D, D_1 y D_2 y un perfil gaussiano para la banda D_3 por considerarse ésta como una distribución estadística de carbón amorfo entre los intersticios de las capas grafiticas (22). Este método tiene en cuenta la posición de los picos y la anchura de las bandas aparecidas en el espectro Raman, puesto que un mayor desorden, un mayor número de bordes limítrofes de los cristales debido a un menor tamaño reticular o la aparición de carbono amorfo conduce a una anchura mayor de estas bandas (22). Para la elaboración de los cálculos se ha utilizado la versión 1.3.1 del programa de software matemático Fityk (24).

También se han utilizado en la caracterización de las estructuras la relación entre las áreas de las bandas deconvolucionadas (25) $R_3 = I_{D_3}/I_G$, lo que proporciona una información relativa entre especies con hibridación sp^2 y sp^3 (13).

En la región de segundo orden ($2200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) es característica la aparición de bandas originadas por los sobretonos de las bandas aparecidas en la región de primer orden como las bandas D ($D + D$) a 2720 cm^{-1} , las bandas D_1 ($D_1 + D_1$) a 3240 cm^{-1} , o las D_2 ($D_2 + D_2$) a 2450 cm^{-1} , o bien originadas por la combinación de los modos D y G a 2950 cm^{-1} . Estas bandas pueden ser deconvolucionadas mediante la utilización de funciones gaussianas (23).

Para el desarrollo de esta tesis se ha utilizado un espectroscopio Raman modelo *Horiba Jobin Yvon T64000 (figura 3.3.1)* perteneciente al servicio de Espectroscopía Raman e Infrarroja de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED). Los espectros Raman han sido obtenidos mediante un láser de 200 mW de potencia, de $514,532 \text{ nm}$ de ión-argón (láser verde) sobre una red de difracción de 1800 surcos/mm y un tiempo de exposición por ventana de 6×100 segundos. El ángulo de incidencia utilizado fue de 90° , tangencial a la muestra de la esfera de alúmina. En las mediciones no se utilizaron filtros interferométricos a la entrada, pero si se utilizaron filtros ópticos

Notch para eliminar la dispersión de Rayleigh. Las mediciones se han realizado siguiendo las recomendaciones sugeridas en la bibliografía para muestras gráficas (26).



Figura 3.4.1. Espectroscopio Raman Horiba Jobin Yvon.

3.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO. TGA.

El análisis termogravimétrico (TGA-*Thermogravimetir Analysis*) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica y la composición de los componentes volátiles de un material. Este análisis se realiza mediante la observación del cambio de masa sufrido por una muestra al ser sometido a un programa de calentamiento controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede mantenerse constante (isotermo), calentarse a velocidad constante, enfriarse o cualquier combinación de ellos. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado, siendo los gases más habituales aire N_2 , Ar, CO_2 o combinaciones de éstos. También pueden usarse otros gases como H_2 , Cl_2 , o SO_2 , dependiendo de la atmósfera oxidante, reductora, inerte o corrosiva que se pretenda estudiar.

La termogravimetría sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso sensible, tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc., y otras que como fusiones o transiciones de fase.

El equipo utilizado en los ensayos termogravimétricos es una termobalanza, que consta de las siguientes partes principales:

- Una microbalanza electrónica y su equipo de control.

- Un horno y sensores de temperatura.
- Un programador de temperatura.
- Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal)
- Dispositivo de almacenamiento de datos de peso y temperatura.

Los resultados de los análisis termogravimétricos se presentan en forma de gráfica denominada termograma o curva termogravimétrica. En ella se representa en el eje y el peso (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x.

En el análisis de sustancias carbonosas nanoestructuradas, el cambio de masa que experimentan las muestras por la aparición de dióxido de carbono gaseoso debido a la oxidación en atmósfera de aire suele venir acompañada de una superposición de ganancia de masa debida a la oxidación del catalizador metálico.

En muchos casos, los análisis TGA de sustancias carbonosas se llevan a cabo en una atmósfera oxidante (aire o mezclas de oxígeno) con una rampa lineal de temperatura para obtener información de las temperaturas a las cuales se verifica la oxidación, o bien se utiliza una atmósfera inerte para tener una idea de los grupos funcionales presentes en la muestra, ya que se produce una desorción de los mismos por efecto de la temperatura creciente. En todos los casos, la máxima temperatura se selecciona de tal manera que la muestra sea estable al finalizar el experimento, para verificar que todas las reacciones químicas se han completado (27). Una vez terminado el análisis se disponen de diferentes informaciones relevantes para su posterior estudio. En el termograma se obtiene información gráfica respecto a cómo se ha desarrollado el análisis, pero también se encuentran diferentes informaciones relevantes, como la cantidad de sustancia residual (M) o la temperatura de oxidación, que puede ser relacionada de varias maneras, bien sea como temperatura a la que comienza la oxidación (T_o) o como temperatura en la cual la pérdida de masa en función de la temperatura (dm/dT_{max}) es máxima. Habitualmente se toma esta segunda temperatura como la referencia para la obtención de los datos, ya que la transición de la temperatura de iniciación presenta dispersiones elevadas, en función de la presencia de diferentes especies carbonosas que comienzan su oxidación en rangos de temperatura diferentes (carbón amorfo, impurezas carbonosas, etc.). En la *figura 3.4.1* se muestra un termograma con los puntos más importantes como T_o o temperatura de comienzo de la oxidación, dm/dT_{max} o punto en el que la pérdida de masa es mayor en función de la temperatura y M , o masa residual.

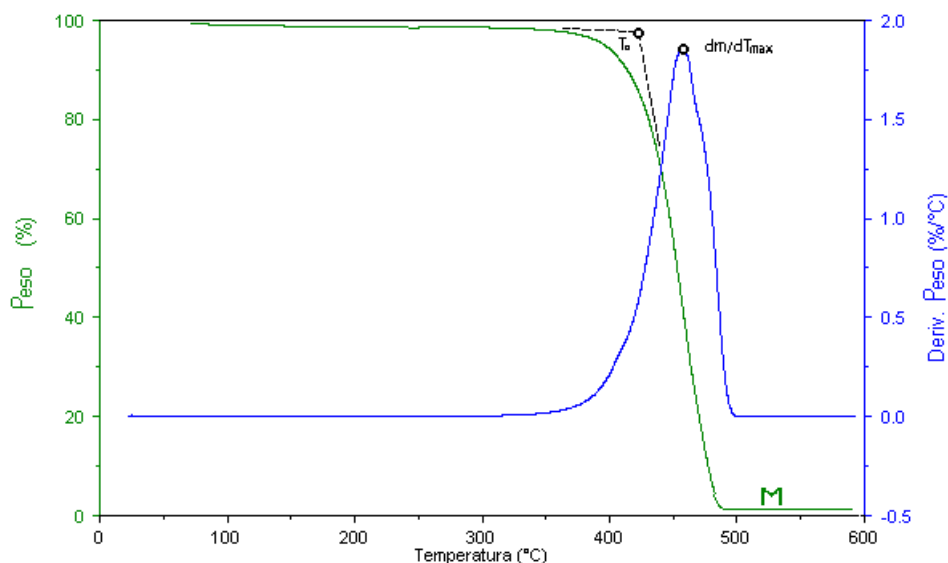


Figura 3.5.1. Termograma de nanofibras de carbono.

El estudio de la curva dm/dT frente a la temperatura o el tiempo constituye el Análisis termogravimétrico derivativo (*DTGA - Derivative thermogravimetric Analysis*). En la derivada del análisis termogravimétrico de sustancias carbonosas, se pueden encontrar termogramas con un único máximo en la curva dm/dT_{max} . Esto es indicativo de que una única especie se oxida rápidamente en un ambiente rico en oxígeno. Por lo general, es común encontrar análisis en los que aparece más de un pico, debidos a múltiples causas como el hecho que el material contenga fracciones de otras especies, contenga diferentes grupos funcionales, presente una estructura con defectos o daños o que su compactación en el crisol portamuestras no sea la adecuada. La determinación de estas especies puede ser cuantificada mediante una deconvolución inversa de los picos obtenidos (28). En el caso de especies nanoestructuradas en las que la síntesis se ha realizado mediante la acción de un catalizador metálico, la posición de cada pico está fuertemente condicionada por la cantidad y la morfología de las partículas de catalizador.

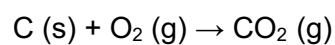
La temperatura de oxidación depende de varios parámetros. Así, por ejemplo, diferentes especies nanocarbonosas muestran diferentes comportamientos frente a la oxidación, entre las que los nanotubos presentan una mayor resistencia (29).. Los defectos o diferentes presencias de grupos funcionales también afectan a la temperatura de oxidación y la presencia de partículas metálicas pueden actuar como catalizadores de la oxidación del carbono, reduciendo su temperatura de oxidación (30). Debido a todos estos factores no es sencillo distinguir entre todas estas contribuciones, por ello una estabilidad térmica en la medida es un buen indicador de la pureza y calidad de las muestras de nanoespecies carbonosas tratadas. .

Los experimentos termogravimétricos han sido realizados en un equipo de la empresa *TA Instruments. Modelo SDT Q600* (figura 3.4.2). En los análisis de las esferas recubiertas con nanoespecies carbonosas se utilizó una única esfera por ensayo dispuesta en una celdilla de alúmina de 40 μl , con un peso por esfera que oscilaban entre los 0,1 g y 0,2 g. Todas las muestras fueron sometidas al menos a tres ensayos termogravimétricos a cada velocidad de calentamiento. De forma general se realizó una primera estabilización isoterma durante 15 minutos a 50°C, para posteriormente comenzar una rampa de calentamiento a 2 K/min o 10 K/min hasta una temperatura máxima de 1273 K en atmósfera de helio, nitrógeno o aire con un caudal de gas constante de 100 mL_{NPT}/min. La utilización de rampas de calentamiento a 2 K/min tiene como objetivo la separación de los diferentes solapamientos entre los diferentes procesos que se producen durante el calentamiento (31). Se ha observado que la utilización de rampas a menor temperatura (1 K/min y 0,5 K/min) no ofrecían datos diferentes que las desarrolladas a 2 K/min. Las rampas a mayor temperatura (10 K/min) han tenido como objetivo el análisis de la cantidad total de carbono contenido en las muestras.



Figura 3.5.2. Equipo de ensayos termogravimétricos TA Instruments SDT Q600.

Cuando el análisis termogravimétrico se produce en atmósfera oxidante, se produce conjuntamente la pérdida de peso por la oxidación de las sustancias carbonosas según la reacción [4]:



[eq- 4] paralelamente a la oxidación de la fase activa, ocasionando una adición de peso al resultado final al unirse los átomos de oxígeno a la fase sólida del hierro. Si la fase

activa de Fe estuviera en estado metálico o en su estado de oxidación Fe (II) se deberían producir las siguientes reacciones [5] y [6] de oxidación:



Este fenómeno se observa cuando se comparan las curvas obtenidas al tratar las muestras carbonosas en atmósfera oxidante frente a atmósfera inerte. El análisis de las curvas termogravimétricas en atmósfera de un gas inerte (N_2) lleva a concluir que hay un solapamiento entre un proceso de separación del dióxido de carbono por oxidación del carbono y el fenómeno de oxidación de la fase activa. En la *figura 3.4.3* puede analizarse la pérdida de peso de dos esferas de alúmina sintetizadas en el mismo proceso y que han sido sometidas a análisis termogravimétrico, una en atmósfera de aire (línea roja) y otra en atmósfera de nitrógeno (línea negra).

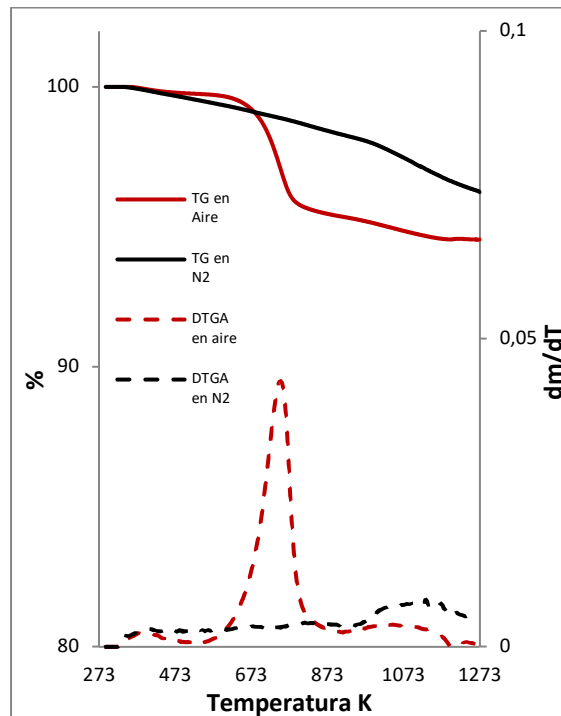


Figura 3.5.3. Análisis termogravimétrico, TGA y DTGA, en atmósfera de aire y nitrógeno.

A bajas temperaturas ambas gráficas presentan el mismo comportamiento, con una disminución de peso similar debido a la eliminación de humedad. A partir de los 373 K las gráficas de TG empiezan a tomar caminos diferentes. En el caso de la muestra cuyo ensayo se ha realizado en atmósfera inerte el peso sigue disminuyendo, mientras que la otra muestra mantiene un peso estable. Este hecho indica que la muestra segunda equilibra la pérdida de peso que ocurriría en atmósfera inerte con la ganancia de peso debida a la oxidación de la fase activa.

Los análisis termogravimétricos han sido realizados siguiendo las directrices y recomendaciones del *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (32) y del *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (31) acerca de los análisis termogravimétricos. En estas publicaciones se recalca que siempre se encuentran variaciones en los valores obtenidos debidos principalmente a la exactitud del instrumento y a la heterogeneidad de las muestras., por lo que se han seguido las recomendaciones de utilizar al menos tres análisis de las especies obtenidas en cada batch para calcular los valores finales como valor medio de las mediciones efectuadas, tanto para la masa residual como para la temperatura de máxima relación dm/dt en el análisis DTGA.

3.5.1. Análisis matemático de las curvas DTGA.

La información extraíble sobre la forma y las características principales de una curva aparecida tras un ensayo DTGA aporta información relativa a las especies cuyo tratamiento ha dado lugar a dicha curva. En una curva pueden observarse los siguientes parámetros básicos (*Figura 3.4.4*) (33):

- Pico máximo o altura de pico, denominado V_{max} , correspondiente al valor máximo alcanzado en el análisis DTGA. Este punto también define el valor T_{max} .
- Área bajo la curva. Debido a la representación de la variación de la masa con el gradiente de temperatura frente a la temperatura, el área bajo la curva tiene una relación directa con la masa de la especie tratada.
- Ancho de curva. Indica la amplitud de la curva. Se establece como norma general el valor representado por FWHM (*Full Widht at Half Maximum*), como la anchura de la curva en el punto medio de la altura del pico de la curva.
- Extremos. Son las zonas de la curva cuyos valores se aproximan asintóticamente a cero. Su contribución al total del área de la curva no es significativa, pero proporciona información acerca de cómo las gráficas se ajustan a una función o un modelo matemático.
- Asimetría. Los valores representados en las gráficas pueden tener un perfil perfectamente simétrico tomando como eje de simetría la línea vertical que pasa por el máximo, o, por el contrario, un lado puede no ser la reflexión del otro y presentar asimetría. En esos casos el análisis puede hacerse tomando la primera parte como el resultado de una función matemática diferente a la de la segunda parte. Este resultado es muy común a la hora de analizar curvas de DTGA de especies carbonosas en un proceso de oxidación. En este caso se definen dos

parámetros denominados LHS (*Left Hand Side*) y RHS (*Right Hand Side*), cuya suma será el valor de FWHM.

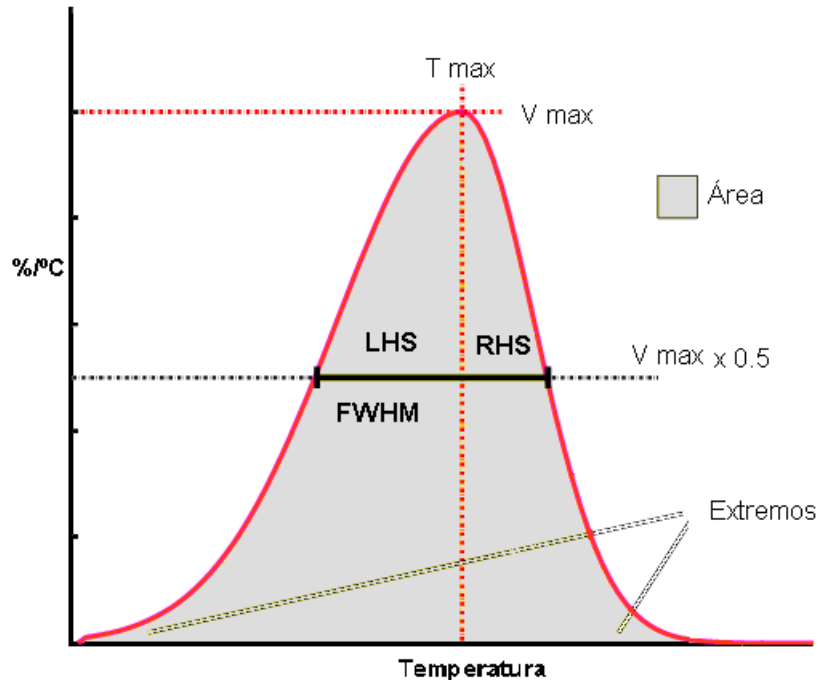


Figura 3.5.4. Perfil tipo de una curva de ensayo DTGA de especies carbonosas bajo atmósfera oxidante de aire u oxígeno.

Los tipos de función más utilizados a la hora de ajustar las figuras obtenidas mediante las curvas DTGA son los siguientes:

Función Gaussiana. Este tipo función (*figura 3.4.5 - A*) es muy común para el ajuste de una curva a una función matemática. La expresión de su función viene dada por (ec. 11):

$$\left(\frac{\%masa}{dT}\right) = Vmax \cdot e^{-\frac{(T-Tmax)^2}{2c^2}} \quad \text{ec.11}$$

siendo c un valor relacionado con la anchura de la curva. La curva resultante de la función es sencilla de calcular y presenta una clara simetría.

Curva Lorentziana. De manera similar a la función Gaussiana, la función que describe una curva Lorentziana es sencilla de calcular y presenta una clara simetría (*figura 3.4.5 - B*). Su principal diferencia se centra en los extremos de las curvas. La expresión de la función Lorentziana viene dada por (ec.12):

$$\frac{\%masa}{dT} = \frac{(FWHM)^2}{\pi[(FWHM)^2 + (T-Tmax)^2]} \quad \text{ec.12}$$

Función Pearson-VII. Esta función parte de una función Lorentziana elevada a una potencia m, cuyos valores perfilan una forma más o menos ajustada a una función Lorentziana ($m \rightarrow 1$) o a una función Gaussiana ($m \rightarrow \infty$) (*figura 3.4.5 - C*). Su expresión viene dada por (ec.13):

$$\frac{\%masa}{dT} = V_{max} \cdot \frac{(FWHM)^{2m}}{\pi[(FWHM)^2 + (2^{1/m} - 1)(T - T_{max})^2]^m} \quad \text{ec.13}$$

Esta función permite ajustar las gráficas a diferentes perfiles de extremos variando el parámetro m.

Función Voigt y pseudo-Voigt. Esta función es el resultado de la combinación entre una función Lorentziana y una función Gaussiana, bien mediante deconvolución (función Voigt) o mediante simple adición (función pseudo-Voigt). La utilización de estos dos tipos de funciones permite ajustar la función elegida con mayor exactitud a la gráfica obtenida. En el caso de la función pseudo-voigt la expresión viene dada por:

$$\frac{\%masa}{dT} = V_{max} \cdot [\eta \mathbf{L} (T - T_{max}) + (1 - \eta) \mathbf{G} (T - T_{max})] \quad \text{ec.14}$$

Siendo η la fracción de función Lorentziana **L** utilizada y $1 - \eta$ la fracción de función Gaussiana **G**. En el caso de la función Voigt la expresión sería de la forma:

$$\frac{\%masa}{dT} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{L} (T - T_{max}) \mathbf{G} (T - T_{max}) dT \quad \text{ec.15}$$

Funciones asimétricas o divididas. Se utilizan cuando la gráfica representada es notablemente asimétrica. Tomando como eje la vertical de la temperatura máxima, se utiliza una función para la parte izquierda de la gráfica anterior al máximo y otra función para la zona posterior (*figura 3.4.5 - D*). El grado de asimetría puede cuantificarse mediante la expresión (ec.16):

$$\frac{LHS - RHS}{LHS + RHS} \quad \text{ec. 16}$$

La utilización de funciones divididas permite una mayor adaptación de las expresiones matemáticas de las funciones a las características de las curvas DTGA.

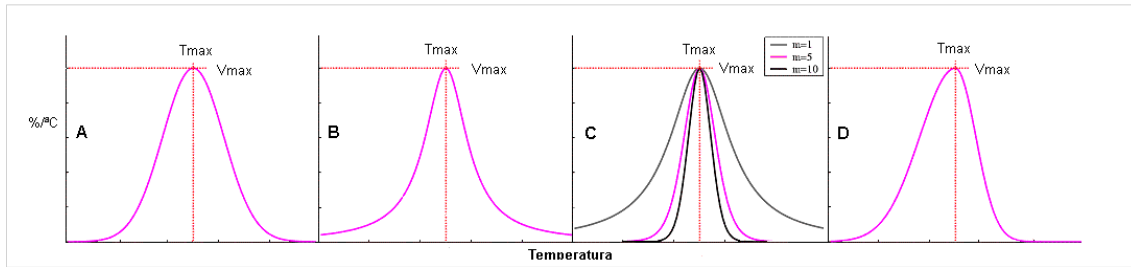


Figura 3.5.5. Diferentes funciones (A) Gaussiana, (B) Lorentziana, (C) Pearson-VII para diferentes valores de m , (D) gráfica asimétrica o dividida.

Este método constituye una primera aproximación para el estudio de las diferentes especies presentes en una muestra a partir de un análisis térmico. Otras técnicas deben aportar mayor información sobre la realidad de las especies presentes, aunque el tratamiento matemático puede ayudar a fijar los objetivos de búsqueda.

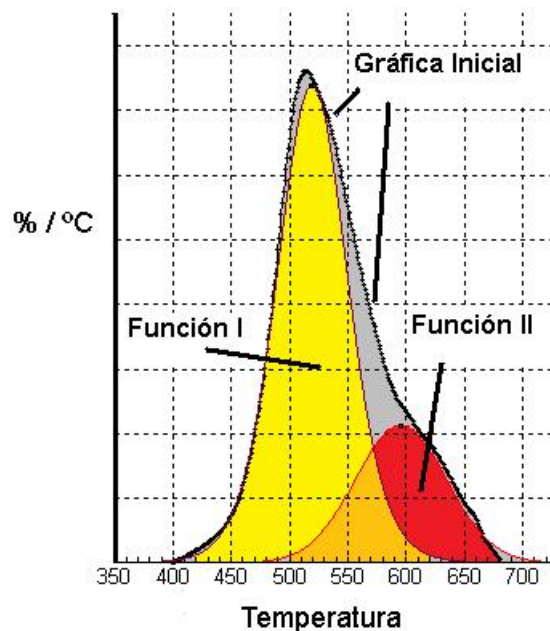


Figura 3.5.6. Gráfica típica de análisis DTGA

3.5.2. Análisis secuencial isotermo de las curvas DTGA.

El análisis matemático de las curvas obtenidas en los análisis DTGA anteriormente expuesto, no es suficiente para determinar las especies presentes en una muestra, ya que no representa más que una hipótesis de base teórica.

Otro método que permite analizar el número de especies presentes en la muestra consiste en mantener en el tiempo condiciones isotermas en diferentes fases de la termogravimetría. El proceso de oxidación de las especies carbonosas es de carácter cinético, por ello, para oxidar una especie presente en una muestra carbonosa es suficiente alcanzar la temperatura a la cual esa especie comienza su oxidación y

mantener esa temperatura durante el tiempo necesario para que dicha especie se agote. De esta manera, las especies cuya oxidación comienza a temperaturas superiores permanecen inalteradas.

Para realizar esta técnica es necesario realizar un primer termograma en el que se pueda observar la temperatura a la cual comienza a desaparecer la primera especie contenida en la muestra. Posteriormente se realiza otro ensayo termogravimétrico con una nueva muestra en la que se mantiene las condiciones isoterma a la temperatura a la cual comienza a producirse dicha oxidación. Una vez oxidada y eliminada esa primera especie de la muestra, se retorna a condiciones de temperatura ambiente para volver a completar el análisis termogravimétrico. De esta manera es posible descubrir que otras especies aparecen tras la eliminación de una de ellas y que habían podido mantenerse enmascaradas en el total de la muestra. Una vez conocida cual es la siguiente especie por tratar, se vuelve a realizar los pasos anteriores añadiendo otra etapa isoterma a la temperatura de oxidación de la segunda especie y así sucesivamente. El estudio secuencial terminará cuando no queden más especies por tratar a la temperatura de comienzo de su oxidación.

3.6. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Se ha utilizado la espectrometría de masas en la caracterización de los gases producidos durante los estudios de termogravimetría.

Una vez ionizada la muestra, los iones moleculares son conducidos a través de tres rendijas. Entre la primera y la segunda existe una diferencia de potencial muy elevada que imprime a las partículas su velocidad final, por lo que adquieren energía cinética que permite su separación en relación a su masa/carga (m/z). (*figura 3.5.1*).

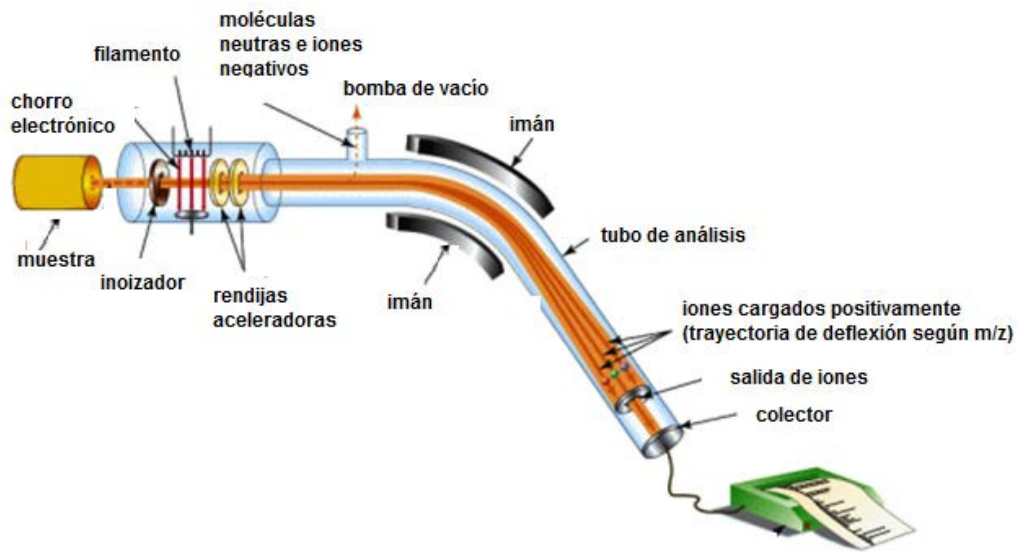


Figura 3.6.1. Esquemización del paso de una muestra por los principales componentes de un espectrómetro de masas

Los iones de una relación m/z determinada son así detectados separadamente de los que presentan otras relaciones m/z debido a la señal eléctrica que producen, que es procesada, ampliada y enviada a un ordenador. El registro obtenido se denomina espectro de masas y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados.

En el desarrollo de esta tesis doctoral se utilizó un espectrómetro de masas *Thermostar GSD 300 T* de *Balzers Instruments* (figura 3.5.2), equipado con un capilar de 2 metros un $30\ \mu\text{m}$ de diámetro conectado a la salida de gases un equipo de termogravimetría. El espectrómetro estaba equipado con el software *Quadstar 422*.



Figura 3.6.2. Equipo espectrómetro de masas.

3.7. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA MEDIANTE ADSORCIÓN DE N_2 .

La adsorción es un fenómeno de superficie por el cual algunas moléculas o átomos en estado líquido o gaseoso quedan adheridas a la superficie de un sólido. Esta adsorción puede ser física si es reversible o química si se produce una reacción conjuntamente al fenómeno de la adsorción, siendo por tanto irreversible. En el caso de adsorciones reversibles la medición de la cantidad de gas adsorbido en la superficie de una especie sólida aporta información sobre el área específica que presenta dicha especie. En el caso de muestras de nanoestructura carbonosa la medición de la superficie específica puede ofrecer información tanto de la organización estructural como de las características texturales. Esta observación de la adsorción y desorción de especies en un sólido se lleva a cabo elaborando las isotermas de adsorción (*figura 3.6.1*), que son el resultado de la interacción entre la superficie del sólido y las moléculas del gas, y permite conocer el área superficial del sólido, así como su porosidad. En las isotermas de adsorción se relaciona la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas (P/P_0). La IUPAC (35) reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. En la *figura 3.6.1* se muestra un esquema de cada una de ellas.

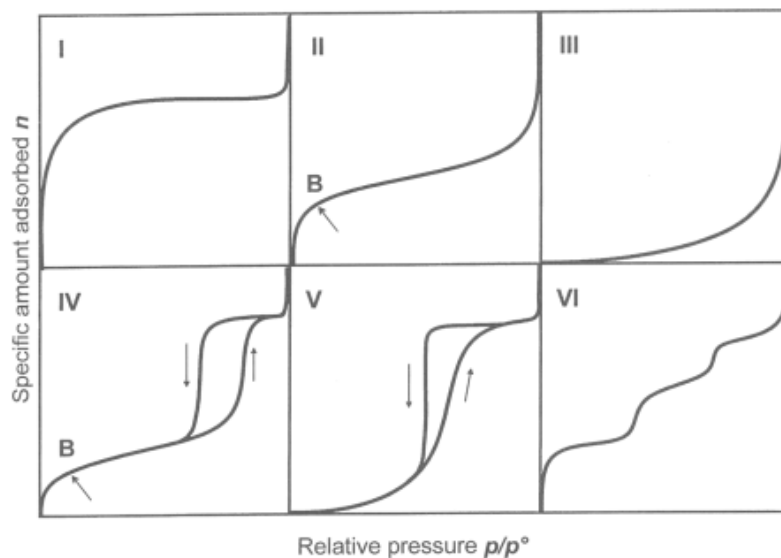


Figura 3.7.1. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción (11).

La isoterma tipo I viene caracterizada por un tipo de adsorción física producida a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (microporo: poro menor de 2nm de diámetro). Esta adsorción está limitada a unas pocas capas moleculares. El llenado de los microporos y por tanto el consumo de gas adsorbido se produce a bajas presiones debido a la estrechez de los poros y al alto potencial de

adsorción, quedando la adsorción gobernada por el acceso al microporo más que por el área superficial interna. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos (poros mayores de 50nm de diámetro) donde a partir del punto B se empieza a producir la adsorción multicapa. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos (poro entre 2 y 50 nm de diámetro) y presenta un ciclo de histéresis indicativo de una condensación en los poros. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias que indica el llenado del poro. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en la aparición de un ciclo de histéresis y en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme (36).

Existen varias teorías cinéticas que intentan relacionar la medida del área superficial con el número de moléculas requeridas para cubrir la superficie del sólido con una única capa molecular. En todo caso el área superficial será (ec. 17):

$$S = A_x N_m \quad \text{ec.17}$$

donde A_x el área de la sección de la molécula adsorbida (0.162 nm^2 en el caso del nitrógeno) y N_m el número de moléculas de adsorbato necesarias para cubrir el sólido con una monocapa. Dentro de estas teorías encontramos la aproximación cinética de Langmuir (36) quien describía las isothermas de tipo I con la premisa de que estaban cubiertas por una monocapa. Esta aproximación estaba muy limitada a quimisorción o adsorción física para nanoporos, pero presentaba grandes lagunas para las demás isothermas. Posteriormente Brunauer, Emmett y Teller (37) propusieron su teoría (BET) que extendía los mecanismos de Langmuir a una adsorción multicapa, postulando que las moléculas adsorbidas en la capa exterior de una multicapa estaban en equilibrio dinámico con el vapor. Esto significaba que allí donde la superficie estuviera cubierta de una monocapa, ésta estaría en equilibrio con el vapor, si fuese una bicapa sería la exterior y así sucesivamente. Al ser el equilibrio dinámico, el número de moléculas en cada capa sería constante (37). La ecuación BET se aplica a isothermas del tipo I, II, IV y VI, asumiendo: (i) la superficie de adsorción es energéticamente uniforme y todos sus centros activos son equivalente, (ii) las capas adsorbidas por encima de la primera son equivalentes y (iii) el calor de adsorción de las capas más altas es igual al calor latente de condensación. Su expresión viene definida por (ec.18):

$$\frac{p}{n(p_0-p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{ec.18}$$

Donde n es la cantidad específica de gas adsorbido a la presión relativa p/p_0 y n_m es la capacidad de la monocapa (cantidad de gas necesaria para cubrir la superficie con una capa completa de moléculas). El parámetro C está relacionado con la entalpía de la primera capa adsorbida. La ecuación de una recta puede ser representada enfrentado los valores de $p/n(p-p_0)$ y de p/p_0 para determinar la capacidad de la monocapa y el parámetro C . Una vez conocida la capacidad de la monocapa es inmediato el cálculo de la superficie específica

La teoría BET describe satisfactoriamente la adsorción de las dos o tres primeras capas, en el rango $0,05 < p/p_0 < 0,3$, pero presenta ciertas limitaciones tanto en el análisis de microporos (38), debido a que la teoría ignora la heterogeneidades de la superficie y las interacciones laterales del adsorbato, como cuando se produce la adsorción multicapa debido a que no considera que el calor de adsorción puede ser mayor en la primera capa que en la siguiente y así sucesivamente. En estos casos es preferible la aproximación de Frenkel-Hasley-Hill (FHH), que considera que la capa adsorbida tiene un grosor que permite tratar la película adsorbida con las mismas propiedades de densidad que un líquido adsorbido a la misma temperatura (39) (40) (41).

Las teorías anteriormente expuestas tienen como fin el estudio de las superficies específicas, pero otra de las aplicaciones de las isothermas de adsorción es el estudio de la porosidad, del tamaño de poro y de la distribución de tamaños de poro. Este estudio puede ser realizado mediante técnicas específicas como la porosimetría de mercurio, que implica el llenado de los intersticios de una muestra previamente evacuada con mercurio para posteriormente aplicar una presión que fuerce al metal a introducirse por los huecos entre partículas y entre los poros internos.

Otra técnica más extendida utilizada en esta memoria ha sido la obtención de la distribución de los tamaños de poro mediante análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. En el caso de tratarse de nanoestructuras carbonosas con diámetros de poro en la región mesoporosa se utiliza el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH) (42) basado en la ecuación de Kelvin (ec. 19). Esta ecuación asume que los poros pueden tratarse como cilindros, y no se producen interacciones entre el fluido y las paredes del sustrato. Los poros se llenan por condensación capilar como si el gas condensase en forma líquida en los poros a una presión menor que la presión de saturación del líquido. La ecuación de Kelvin parte de la premisa que la presión relativa

de la condensación capilar del poro depende del radio del mismo y tiene su expresión (ec.19):

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V_1}{r_p RT} \quad \text{ec.19}$$

siendo γ la tensión superficial del nitrógeno líquido, V_1 el volumen molar del líquido, r_p el radio del poro y R la constante universal de los gases.

En el caso de especies microporosas el mecanismo de ocupación del poro es muy diferente a la condensación en los mesoporos. Cuando el poro tiene un diámetro entre 0,7 y 2 nm (supermicroporo) o inferior a 0,7 nm (ultramicroporo) se ha de considerar que el llenado de los microporos tiene lugar a bajas presiones relativas, y se produce interacciones gas-sólido debido a la proximidad de las paredes del poro. En este caso está más indicado conocer el volumen adsorbido o la capacidad de adsorción de los microporos más que el área superficial. Para su cálculo se utilizan modelos como el de Polayni o Dubinin-Stoeckli (43). Para la determinación de la distribución del tamaño del microporo se hace uso de modelos aplicados a las isothermas de adsorción que ya no tienen en cuenta el uso de la ecuación de Kelvin, como los de Stoeckli, Horváth-Kawazoe (44), el modelo DFT (*"Density Functional Theory"*) (45) o bien modelos empíricos como T-method, o MP-Method.

Las muestras obtenidas en las reacciones de formación de nanoestructuras carbonosas fueron estudiadas en un equipo *Micromeritics ASAP 2020* (figura 3.6.2), especialmente indicado para el estudio de la porosidad y de la superficie específica de las distintas especies tratadas. La técnica consiste en la introducción de una presión conocida de N_2 en un volumen cerrado que contiene las muestras que van a actuar como adsorbente, manteniendo la temperatura a 77 K, temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. A medida que la adsorción progresa, la presión en el volumen cerrado va disminuyendo, hasta que se alcanza el equilibrio. La cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto a la presión de equilibrio. La operación se repite llenando el sistema con N_2 con presiones creciente ensayo tras ensayo. Una vez conocida la cantidad adsorbida a cada presión de equilibrio se puede calcular la isoterma de adsorción.



Figura 3.7.2. Equipo de análisis de superficie específica.

Previamente al paso anteriormente descrito, las muestras han de ser previamente desgasificadas para evitar que algunos gases adsorbidos presentes en las muestras puedan interferir en la medición posterior, para lo cual son sometidas a un ciclo de temperatura y vacío. La etapa de gasificación realizada en todos los ensayos consistió en una primera etapa de evacuación mediante calentamiento hasta 150 °C, para posteriormente comenzar un ciclo de vacío hasta 15 μmm de Hg mantenido durante 60 min, para continuar con una fase de calentamiento a 200 °C durante dos 120 min. Como paso final las muestras vuelven a presurizar con un gas no adsorbente como el helio (He) para pasar a su análisis final (35).

La determinación del area superficial se realizó mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) tomando los datos de adsorción en el rango de presiones relativas (P/P_0) de 0.05 – 0.20.

3.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM - *Scanning Electronic Microscopy*) se ha convertido en una herramienta fundamental para el estudio de la materia a escala nanométrica, ya que permiten el estudio de su tamaño, forma, estructura y composición (*figura 3.7.1*). El reciente desarrollo en microscopía electrónica ha permitido avanzar en el desarrollo del conocimiento de las estructuras carbonos a nivel nanométrico, en sus mecanismos de síntesis, topología, morfología y composición.



Figura 3.8.1. Equipo de microscopía SEM

El modo de operar de un microscopio electrónico es el mismo que el de los sistemas ópticos, con la diferencia de que se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones en lugar de luz para obtener una imagen. Este hecho permite además obtener información semicuantitativa acerca de su composición. Gracias a esto, mediante las microscopías electrónicas es posible examinar objetos a escalas mucho menores que la microscopía óptica, aunque con la limitación de que los haces de electrones pueden provocar alteraciones y daños en las muestras observadas.

Existen varios requisitos que han de cumplir las muestras para ser observadas mediante microscopías electrónicas. Por una parte, la muestra ha de ser estable en vacío y bajo el haz de electrones. Por otro lado, el material a observar tiene que ser conductor, motivo por el que esta técnica es muy indicada para la visualización de materiales carbonosos.

En la microscopía electrónica SEM un haz de electrones con una energía entre 1 y 50 keV y un vacío de 10^{-7} bar se hace incidir sobre la superficie de muestra que se desea analizar. La superficie debe ser opaca a los electrones y en el caso de que no sea conductora eléctrica se recubre con una película metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue al ser bombardeada. El haz electrónico se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Como resultado de esa incidencia se produce una reflexión de electrones retrodispersado de alta energía y a una emisión de electrones secundarios de menor energía (< 50 eV). La intensidad de la emisión de estos dos haces depende fundamentalmente del ángulo de incidencia, y por tanto de su topografía. La corriente electrónica emitida por la muestra se recoge y amplifica; las variaciones en su intensidad, a medida que el haz incidente barre la superficie, combinadas con la variación de la posición de la sonda, se utilizan para conformar una imagen que permita tener una visión clara de la topografía de la muestra. La resolución que se alcanza

mediante esta técnica alcanza los 4 nm – 20 nm y debido a su profundidad de campo permite tener imágenes con perspectiva tridimensional.

En el desarrollo de esta memoria se utilizaron diferentes equipos de microscopía electrónica de barrido: *Hitachi S-3000N* (Universidad Nacional de Educación a Distancia UNED, Madrid), *FEI Nova NanoSEM 320* (figura 3.7.1), (Universidad Rey Juan Carlos; Madrid), *JEOL JSM 6400* (Servicio de microscopía electrónica de la Universidad Complutense de Madrid).

3.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

Otra técnica de microscopía electrónica muy útil para la caracterización de nanoestructuras carbonosas es la microscopía electrónica de transmisión (TEM - *Transmission Electronic Microscopy*), ya que permite obtener información acerca de la organización de los átomos en la muestra y correlacionar dicha información con las propiedades del material.

Mediante la técnica TEM los electrones pasan a través de una muestra delgada (< 200 nm), como la luz en un microscopio óptico y forman una imagen de la sección atravesada. Esa imagen es ampliada y tratada debidamente para ofrecer una imagen final. Su visualización presenta una menor perspectiva que la microscopía SEM, pero alcanza una mayor resolución (46).



Figura 3.9.1. Equipo TEM.

El TEM es una técnica que permite una identificación más correcta de la naturaleza y la forma de las nanoestructuras de carbono. Las medidas de TEM aportan información directa acerca de las estructuras de carbono, permitiendo diferenciar las diferentes capas gráficas que conforman las nanofibras o nanotubos y por tanto medir distancias entre capas. La resolución de la imagen se encuentra en torno al nanómetro y permite mediante TEM de alta resolución (HRTEM) determinar estructuras cercanas a las moleculares.

En el desarrollo de esta memoria se utilizaron diferentes equipos de microscopía electrónica de transmisión *JEOL JEM 2100 HT* (*figura 3.8.1*), con voltaje de aceleración de 200 kV, con una resolución entre puntos de 2,5 nm y cámara *CCD Orius SC100* (Servicio de microscopía electrónica de la Universidad Complutense de Madrid).

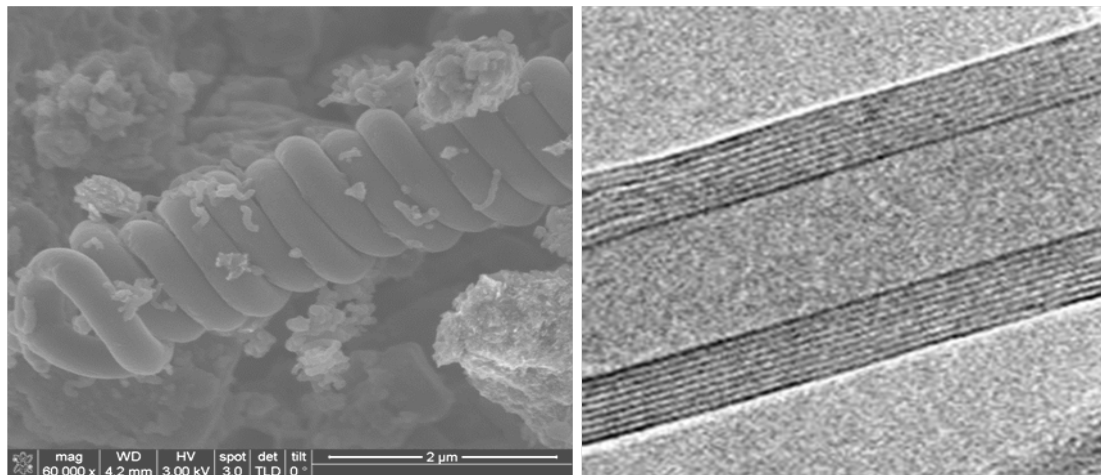


Figura 3.9.2. Imágenes de microscopio electrónico. A la izquierda nanofibra de carbono mediante un microscopio electrónico de barrido SEM (fotografía del autor). A la derecha una imagen de microscopio electrónico de transmisión TEM de un nanotubo de carbono de pared múltiple (47)

3.10. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) es un tipo de espectroscopia electrónica que se utiliza para realizar el análisis químico de la superficie de un material. El más básico de los estudios realizados con XPS puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en una superficie, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas, se puede obtener información detallada sobre la estructura química, organización y morfología de las especies presentes en la superficie estudiada.

El XPS es por tanto una herramienta muy útil que permite identificar todos los elementos presentes en una superficie (excepto H y He) en concentraciones mayores al 0.1 %, determinar semicuantitativamente la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$), obtener información acerca del entorno molecular como su estado de oxidación, la existencia de átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc., y obtener información sobre las estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$. Mediante la técnica XPS es posible obtener información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivación y realizar perfiles de profundidad destructivos y no destructivos. El fundamento físico de esta técnica consiste en la irradiación de una

muestra con un haz de rayos-X blandos monoenergéticos (*figura 3.9.1*), y el análisis de los electrones emitidos en función de su energía cinética.

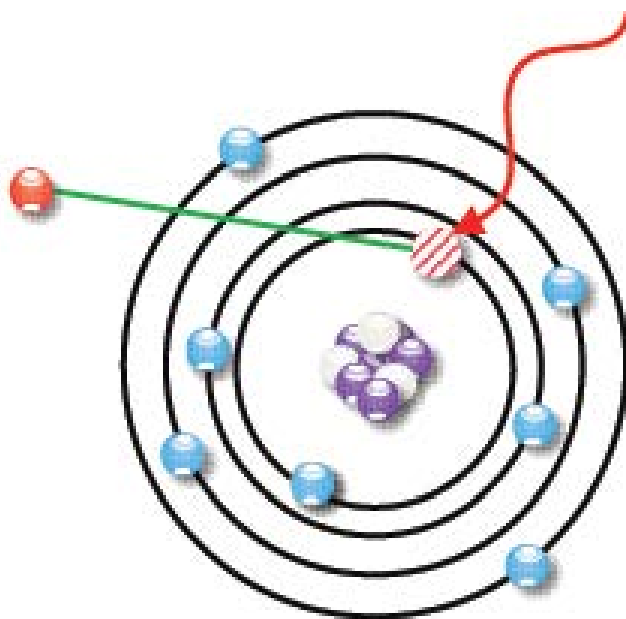


Figura 3.10.1. Esquema del fenómeno de fotoemisión de un electrón cuando incide un haz de rayos X en un átomo.

Los electrones de un nivel atómico que absorben la energía de un fotón incidente pueden salir al vacío con una energía cinética que se relaciona con la energía de enlace del electrón de ese átomo en ese nivel según la ecuación del efecto fotoeléctrico (ec.20):

$$E_c = hv - BE - \phi_s \quad \text{ec.20}$$

donde hv es la energía del fotón incidente (Normalmente Mg $K_\alpha = 1253,6$ eV o Al $K_\alpha = 1486,6$ eV), E_c es la energía cinética del electrón emitido, BE es la energía de enlace del electrón y ϕ_s representa la función de trabajo del espectrómetro (energía necesaria para llevar al electrón desde el nivel de Fermi "virtual" hasta las condiciones de trabajo del espectrómetro).

De esta manera se provoca la emisión de fotoelectrones lo que proporciona información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor. Cada elemento da lugar a un único espectro, de modo que los picos espectrales de una mezcla corresponden aproximadamente a la suma de los picos individuales de cada uno de los componentes. Cada pico se asocia a un tipo de átomo presente en la muestra analizada y generalmente se refieren al átomo y nivel energético de procedencia, indicando símbolo y tipo de nivel.

En un espectro típico de XPS se representa el número de electrones detectados en función de su energía. Cada elemento produce una serie de picos característicos relacionados con su energía de enlace, lo que permite identificar directamente los átomos presentes en la superficie objeto de estudio. Los picos observados se corresponden con la configuración electrónica de los átomos, siendo el número de electrones detectados en cada uno de los picos proporcional a la cantidad del elemento en el área irradiada. Hay que tener en cuenta que la radiación penetra en la materia del orden de $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$, el recorrido medio de los electrones fotoemitidos es de $0,4\ \text{nm}$ y $4\ \text{nm}$ antes de sufrir alguna colisión inelástica con los átomos del sólido así los electrones que provienen de la muestra proceden únicamente de las capas atómicas más superficiales, de tal forma que la técnica proporciona información química de las primeras 5-10 capas superficiales del sólido.

Se ha utilizado un espectrómetro *Escaprobe P* de *Omicron*, provisto con un analizador multicanal de electrones semiesférico EA-125, con 7 canales (energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de emisión de rayos-X de doble ánodo de Mg $K\alpha$ a 100 W (*figura 3.9.2*).

Las muestras se prepararon previamente sobre soportes de cobre para proporcionar una superficie plana y homogénea, evitando de esa manera el arrastre del material en la etapa de desgasificación. El portamuestras se introdujo en la cámara de pretratamiento, donde la muestra ha sido sometida a una presión de desgasificación de $10^{-8}\ \text{Pa}$, para pasar posteriormente a la cámara de análisis donde la presión se mantiene por debajo de $10^{-9}\ \text{Pa}$.

Los análisis de las especies estudiadas en la presente memoria se realizaron empleando radiación $K\alpha$ de Mg. El registro de espectros se realizó con un paso de energía de 50 eV. Se acumularon espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos.

Mediante esta técnica es posible realizar un análisis semicuantitativo a partir de las áreas de los picos e identificar los estados químicos a partir de las posiciones exactas, separaciones y perfiles de las características espectrales. Para ello, las áreas de los picos fotoeléctricos fueron integradas después de suavizar su espectro, de sustraer la línea base (sustracción del tipo Shirley no-lineal), y de ajustarlos con una mezcla de funciones Gaussiana-Lorentziana. Como patrón de referencia de los desplazamientos de los picos por el efecto de carga se usó el pico correspondiente a C1s ($E_b = 284,6\ \text{eV}$). El software empleado en la realización de los análisis fue el Casa XPS.

La determinación semicuantitativa de los elementos en superficie se obtuvo a partir de (ec.21):

$$\frac{M_a}{M_b} = \frac{(I_a/Fs_a)}{(I_b/Fs_b)} \quad \text{ec.21}$$

donde I_i es el área del pico fotoeléctrico del elemento i y Fs_i es el factor de sensibilidad de ese pico, que depende de varios factores del elemento, como radio iónico y orbital de salida del electrón, así como de una serie de factores del instrumento, como su geometría y flujo de rayos-X. Se tomaron los factores de sensibilidad 1, 2, 85 y 16 para las transiciones C1s, O1s y Fe2p respectivamente, en el análisis de las especies analizadas.



Figura 3.10.2. Equipo de espectroscopía XPS ESCAPROBE P.

3.11. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).

El fin principal que persigue la cromatografía es la separación. La cromatografía líquida está basada en el principio de reparto de una mezcla de sustancias entre una fase móvil (disolvente líquido) y una fase estacionaria, soportada sobre un sólido adecuado. Se trata de una potente herramienta para la caracterización, tanto cualitativa como cuantitativamente, de mezclas con analitos similares (48).

Cuando la fase móvil pasa a alta presión (hasta 400 atm) a través de la fase estacionaria contenida en una columna la cromatografía pasa a denominarse HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) (49). La utilización de una alta presión permite la utilización de un menor tamaño de partícula en el material empaquetado en la columna, lo que proporciona una mayor superficie para la interacción entre la fase estacionaria y las moléculas que pasan a su través, y por tanto una mejor separación entre los componentes de la mezcla.

Hay dos tipos de HPLC en función de la polaridad de la fase móvil y la estacionaria. En el primer caso, denominado fase normal, se utiliza un disolvente no polar con una columna polar. A su paso, los compuestos polares de la mezcla a analizar quedarán retenidos más tiempo que los no polares, que pasan más rápidamente a través de la columna. Cuando el efecto es inverso se denomina fase reversa. En este caso la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, y por tanto, los analitos polares tienen menos afinidad por la fase estacionaria que los apolares, pasando en primer lugar. Los solutos se repartirán entre una fase estacionaria apolar y una fase móvil polar. En su desplazamiento los solutos se mueven a diferentes velocidades dependiendo de su afinidad por la fase estacionaria respecto a la fase móvil. Cada analito se distribuirá entre ambas fases según un equilibrio caracterizado por una constante denominada coeficiente de reparto, que es la relación entre la concentración de soluto en la fase estacionaria y en la fase móvil. Cuanto mayor sea el coeficiente de reparto mayor será la afinidad del soluto por la fase estacionaria, y por tanto menor será la velocidad de desplazamiento a través de la columna (50).

La mayor o menor retención de los analitos de una muestra en la fase estacionaria dependen de factores como interacciones iónicas entre especies de carga opuesta, interacciones de Van der Waals, del tipo dipolo-dipolo, por fuerzas de dispersión o por formación de enlaces de hidrógeno.

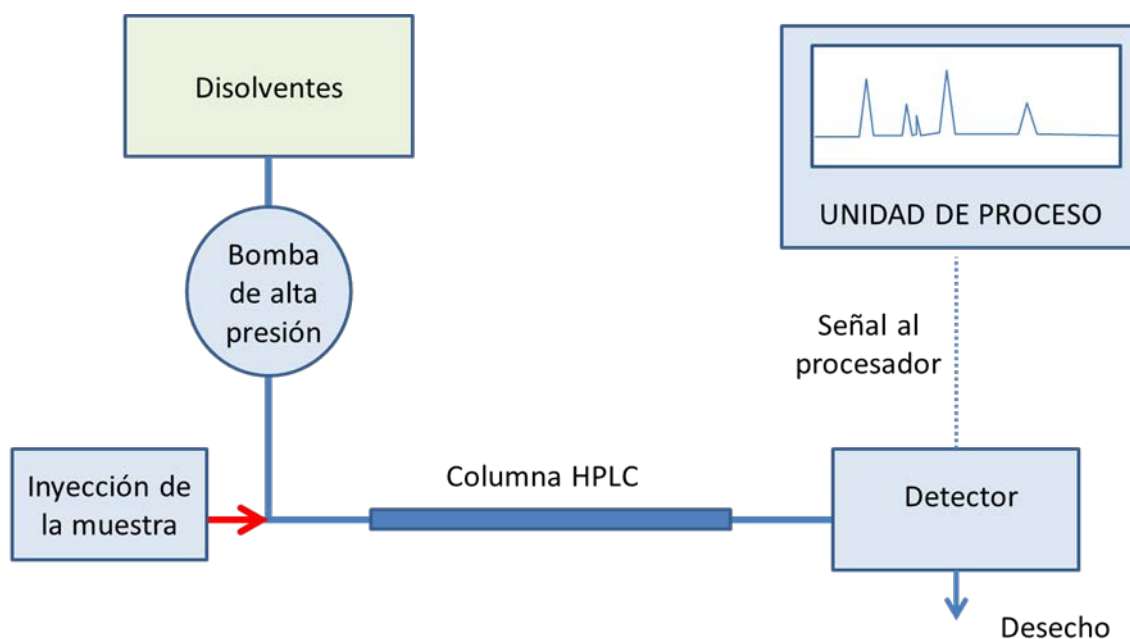


Figura 3.11.1. Esquema de un sistema de cromatografía por HPLC.

A la salida de la columna se ha de disponer de un sistema de detección que permita identificar cada uno de los analitos separados, bien cualitativamente, o bien cuantitativamente, para la cual se comparan los tiempos, las alturas y las áreas de los picos de las señales recibidas en los detectores con respecto a patrones de concentración conocida. Estas señales en forma de picos en el cromatograma son la combinación aditiva de los movimientos aleatorios de las moléculas de soluto. Cada molécula de soluto experimenta miles de transferencias entre las fases móvil y estacionaria. En conjunto, unas moléculas se desplazan con más rapidez que otras que se retrasan debido a que se retienen mayor tiempo que el promedio en la fase estacionaria. La consecuencia de estos procesos individuales aleatorios es una dispersión simétrica de las velocidades alrededor del valor medio, originándose una curva que se asemeja a una función gaussiana. Sin embargo, no siempre sucede así y los picos pueden presentar diversas formas, bien por tener una parte anterior al valor medio más corta que la posterior o viceversa. Estas formas aparecidas en los cromatogramas nos ofrecen información sobre la idoneidad o los procesos paralelos que ocurren en el interior de la columna cromatográfica (51).

El tiempo transcurrido entre la inyección de una muestra y la aparición del pico máximo de un analito tras atravesar la columna cromatográfica se denomina tiempo de retención y depende de varios factores como la presión utilizada y consecuentemente el caudal de disolvente utilizado, la naturaleza de la fase estacionaria, la composición de la fase móvil y la temperatura de la columna.



Figura 3.11.2. Equipo HPLC

Un análisis cromatográfico puede por tanto optimizarse variando la fase móvil, modificando su temperatura, velocidad o composición. Si la composición de la fase móvil no varía durante el análisis, se habla de un sistema de fase móvil isocrático, más utilizado cuando el número de analitos de la muestra a tratar no es demasiado grande. Cuando la composición varía se denomina sistema de fase móvil en gradiente, más indicado cuando se necesitan condiciones óptimas de separación. El esquema de un sistema analítico de cromatografía líquida de alta resolución puede verse en la [figura 3.10.1](#).

El análisis de las especies resultantes de la reacción catalítica de las especies carbonosas sintetizadas sobre las esferas de γ -alúmina se ha llevado a cabo mediante la técnica HPLC con un equipo *Thermo Electron* ([figura 3.10.2](#)) Para la separación y determinación de los diferentes componentes anteriormente citados se ha utilizado una columna de 4,6 x 150 mm modelo *ZORBAX Eclipse Plus C-18*, con un relleno en su fase estacionaria de 5 μm de poro, manufacturado por la compañía *Agilent Technologies*.

El equipo de HPLC utilizado estaba formado por un sistema de bombeo *Spectra System P4000*, un desgasificador de vacío *SCM-1000*, un analizador del espectro ultravioleta *Finnigan UV 6000LP* con un rango de medición entre los 220 y los 360 nm, y un software asociado *ChromQuest*, todo ello de la empresa *Thermo Electron*.

4. BIBLIOGRAFÍA.

1. [Citado el: 30 de Junio de 2015.] www.sigma-aldrich.com.
2. *Standard test method for iron in trace quantities using 1,12-phenanthroline method*. ASTM. American Society for Testing and Materials.
3. **Casarin M., Falcomer D., Glisenti A., Vittadini A.** *Experimental and theoretical study of the interaction of CO₂ with alfa-Al₂O₃*. Inorganic Chemistry, 2003. págs. 436-445. 42.
4. **Walton H. F., Reyes J.** *Análisis químico e instrumental moderno*. Editorial Reverté, 1978.
5. **H., Perkampus.** *UV-VIS Spectroscopy and its applications*. Springer Laboratory, 1992.
6. —. *UV-VIS Atlas organic compounds*. VCH, 1992.
7. **Deen J.** *Determination of Metals in Alumina Using ICP-OES*. Agilent Technologies. 2010. págs. 1-3. Vol. Application Note.
8. **Scherrer P.** *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays)*. Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften. 1918. págs. 98-100. Vol. 2.
9. **Domingo C., Santoro G.** *Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono*. Óptica Pura y Aplicada. 2007. págs. 175-186. Vol. 40.
10. **Jorio A., Pimenta M. A., Souza Filho A. G., Saito R., G Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.** *Characterizing carbon nanotube samples with resonance raman scattering*. New Journal of Physics. 2003. págs. 139/1-139/17. Vol. 5.
11. **Wang Y., Alsmeyer D. C., McCreery R. L.** *Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis of observed spectra*. Chemical Material. 1990. págs. 557-563. Vol. 2.
12. **Tuinstra F., Koenig J. L.** *Raman spectroscopy of graphite*. Journal of Chemical Physics. 1970. págs. 1126-1130. Vol. 53.
13. **Beysac O., Goffé B., Petitot J-P., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J-N.** *On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy*. Spectrochimica Acta. Part A. 2003. págs. 2267-2276. Vol. 59.

- 14. Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszynska M., Bachmatiuk A., Kalenczuk R. J.** *Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy.* Materials Science-Poland. 2008. págs. 433-441. Vol. 26 (2).
- 15. Lobo A. O., Martin A. A., Antunes E. F., Trava-Airoldi V. J., Corat E. J.** *Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman.* Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. 2005. págs. 98-103. Vol. 24.
- 16. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cañado L. G., Jorio A., Saito R.** *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy.* Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. págs. 1276-1291. Vol. 9.
- 17. Cañado L. G., Jorio A., Pimenta M. A.** *Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystalline size.* Physical Review B. 2007. págs. 0644304 1-6. Vol. 76.
- 18. Zickler G. A., Smarsly B., Gierlinger N., Peterlik H., Paris O.** *A reconsideration of the relationship between crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy.* Carbon. 2006. págs. 3239-3246. Vol. 44.
- 19. Ferrari A. C., Robertson J.** *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.* Physical Review B. 2000. págs. 14095-14107. Vol. 61 (20).
- 20. Cañado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M. A.** *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy.* Applied Physics Letters. 2006. págs. 163106 1-3. Vol. 88.
- 21. Naumenko A. P., Korniyenko N. E., Yashchuk V. M., Srikanth S., Bliznyuk V. N.** *Raman spectroscopy of carbon nanostructures: non linear effects and anharmonicity. Raman spectroscopy for nanomaterials characterization.* Springer, 2012.
- 22. Jawhari T., Roid A., Casado J.** *Raman spectroscopy characterization of some commercially available carbon black materials.* Carbon. 1995. págs. 1561-1565. Vol. 33.
- 23. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschk U.** *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectra analysis and structural information.* Carbon. 2005. págs. 1731-1742. Vol. 43.
- 24. Wojdyr M.** *Curve fitting and peak fitting fityk software.* Fityk 1.3.1. 2018. www.nieto.pl.
- 25. Pawlyta M., Rouzaud J-N., Duber S.** *Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information.* Carbon. 2015. págs. 479-490. Vol. 84.

- 26. Beyssac O., Lazzeri M.** *Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences.* European Mineralogical Union. 2012. págs. 415-454. Vol. 12.
- 27. Cassel B., Menard K., Irion J.** Characterization of single-wall carbon nanotube production lots using the Pyris 1 thermogravimetric analyzer (TGA). [En línea] 2018. www.perkinelmer.com.
- 28. Alvarez W.E., Kitiyanan B., Borgna A., Resasco D. E.** *Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single wall carbon nanotubes by decomposition of CO.* Carbon. 2001. págs. 547-558. Vol. 39.
- 29. Pang L. S. K., Saxby J. D., Chatfield S. P.** *Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles.* The Journal of Physical Chemistry. 1993. págs. 6941-6942. Vol. 97 (27).
- 30. McKee O. S. B., Deck C.P., Vecchio K. S.** *Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis.* Carbon. 2009. págs. 2085-2094. Vol. 47 (8).
- 31. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J. J.** *ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations.* Thermochimica Acta. 2014. págs. 1-23. Vol. 590.
- 32. Freiman S., Hooker S., Migler K., Arepalli S.** *Measurement issues in single wall carbon nanotubes.* NIST - National Institute of Standards and Technology. 2008.
- 33. The concept of peak shape.** <http://pd.chem.ucl.ac.uk>. 2001.
- 34. Hoffman E., Stroobant V.** *Mass spectrometry, principles and applications.* John Wiley and sons, LTd, 2007.
- 35. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R. A., Ronquerol J., Siemiewska T.** *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984).* Pure and Applied Chemistry. 1985. págs. 603-619. Vol. 57.
- 36. Lowell S., Shield J. E., Thomas M. A., Thommes M.** *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density.* Springer.
- 37. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.** *Adsorption of gases in multimolecular layers.* Journal of the American Chemical Society. 1938. págs. 309-319.

38. **Li F., Wang Y., Wang D., Wei F.** *Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption.* Carbon. 2004. págs. 2375-2383. Vol. 42.
39. **Frenkel, J.** *Kynetic Theory of Liquids.* Oxford University Press, 1946.
40. **Halsey, G. D.** *Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces.* Journal of Chemical Physics. 1948. págs. 931-937. Vol. 16 (10).
41. **Hill, T. L.** *Theory of Physical Adsorption.* Advances in Catalysis. 1952. págs. 211-258. Vol. 4.
42. **Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. H.** *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.* Journal of American Chemical Society. 1951. pág. 373. Vol. 73.
43. **Dubinín M. M., Stoeckli H.F.** *Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents.* Journal of Colloid Science. 1980. págs. 34-42. Vol. 75.
44. **Horvath G., Kawazoe K.** *Method for the calculation of effective pore-size distribution in molecular-sieve carbon.* Journal of Chemical Engineering of Japan. 1983. págs. 470-475. Vol. 16.
45. **Jagiello J., Thommes M.** *Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions.* Carbon. 2004. págs. 1227-1232. Vol. 42.
46. **González R., Pareja R., Ballesteros C.** *Microscopía electrónica.* EUDEMA Universidad, 1991.
47. **www.nano-lab.com.** 15 de Enero de 2015.
48. **Abbott D., Andrews R. S.** *An introduction to chromatography.* London : Longman Group, LTD, 1970.
49. **High performance liquid chromatography.** [3 de Agosto de 2015.] www.chemguide.co.uk/analysis/chomatography/hplc.htm.
50. **R., Meyer V.** *Practical high-performance liquid chromatography.* cuarta edición. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
51. **M. E. Legaz González, M. Sacristán Sn Cristóbal, E. M. Díaz Peña, B. Alarcón Agualeles, C. Vicente Córdoba.** *Curso de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).* UCM. 2011. págs. 1-32. Vol. 4.

CAPITULO III

Resultados y discusión

En el apartado 1 de este capítulo III se analizarán los resultados obtenidos en el estudio y caracterización de las esferas impregnadas y reducidas, precursoras de las esferas híbridas (C@Al₂O₃). Para la caracterización se han utilizado técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) asociado a EDX, análisis termogravimétrico, ICP-OES, XRD, espectrometría de masas y análisis de la superficie específica.

En el apartado 2 se presentan los resultados de la caracterización de las esferas híbridas y la incidencia de cuatro variables de la síntesis: temperatura; concentración de fase activa en el soporte; concentración de C₂H₂ en la corriente de reacción y tiempo de reacción. Para la caracterización se han utilizado técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) asociado a EDX, microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico, ICP-OES, espectroscopía Raman, XPS, espectrometría de masas y análisis de la superficie específica.

En el apartado 3 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la carboxilación catalítica de fenol en solución acuosa con dióxido de carbono mediante el uso de las esferas híbridas C@Al₂O₃ como catalizadores. La caracterización se ha realizado mediante HPLC asociada a espectrometría UV-visible.

1. SISTEMA Fe/Al₂O₃ PRECURSOR DE LAS ESFERAS HÍBRIDAS

Tal y como se ha referido en el Capítulo II de esta Tesis Doctoral, el sistema precursor de las esferas híbridas (C@Al₂O₃), formado por esferas de γ -alúmina impregnadas con Fe y posteriormente reducidas, constituye el catalizador sobre el que se realizará la fijación y crecimiento de especies carbonosas.

En este apartado se procederá a estudiar la evolución de estas muestras frente a dos variables de proceso, como son la temperatura de operación y la concentración de fase activa en el sistema.

1.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

A continuación, se muestran los resultados de los diferentes análisis físicos destinados a conocer la evolución de la masa del soporte de γ -alúmina con la temperatura de operación, así como la distribución del hierro en la superficie y en el interior de las esferas de γ -alúmina. Por otro lado, se han realizado análisis destinados a conocer la evolución de la cristalinidad tanto del soporte de γ -Al₂O₃ y de las esferas impregnadas con la temperatura, así como ensayos químicos destinados a conocer la evolución del Fe en cada etapa de preparación: proceso de impregnación, reducción y operación.

Dentro de la variedad de esferas impregnadas se ha elegido como más representativa para la exposición de resultados la muestra G (*Capítulo II, apartado 2.1*), cuya composición en hierro incorporado ha alcanzado un 2,48%.

1.1.1. Análisis termogravimétrico.

Se ha estudiado, bajo atmósfera inerte de N₂, la evolución de la masa de las esferas comerciales de γ -alúmina siguiendo el programa de temperatura descrito en el *Capítulo II, apartado 2.1*, común para todas las muestras. El estudio se ha llevado a cabo mediante termogravimetría, analizando simultáneamente los gases producidos mediante espectrometría de masas. Los resultados de la evolución del peso se resumen en la *figura 1.1.1 (esfera de Al₂O₃)*.

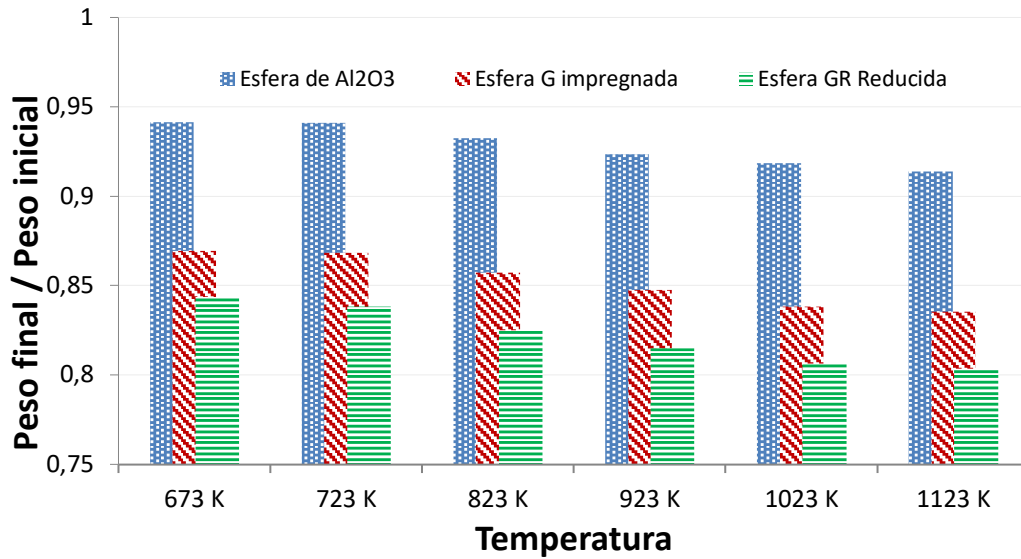


Figura 1.1.1. Pérdida de peso durante las diferentes etapas de síntesis de esferas híbridas.

El estudio del soporte de γ -alúmina en atmósfera de N_2 , muestra una primera etapa correspondiente al calentamiento y posterior estabilización a 673K durante 60 minutos, en la que se produce una disminución de peso del 5,32 %. El análisis de los gases salientes mediante espectrometría de masas a lo largo de todo el ciclo de calentamiento muestra que en esta primera parte la pérdida de masa se debe principalmente al arrastre/desorción de H_2O y CO_2 (figura 1.1.2).

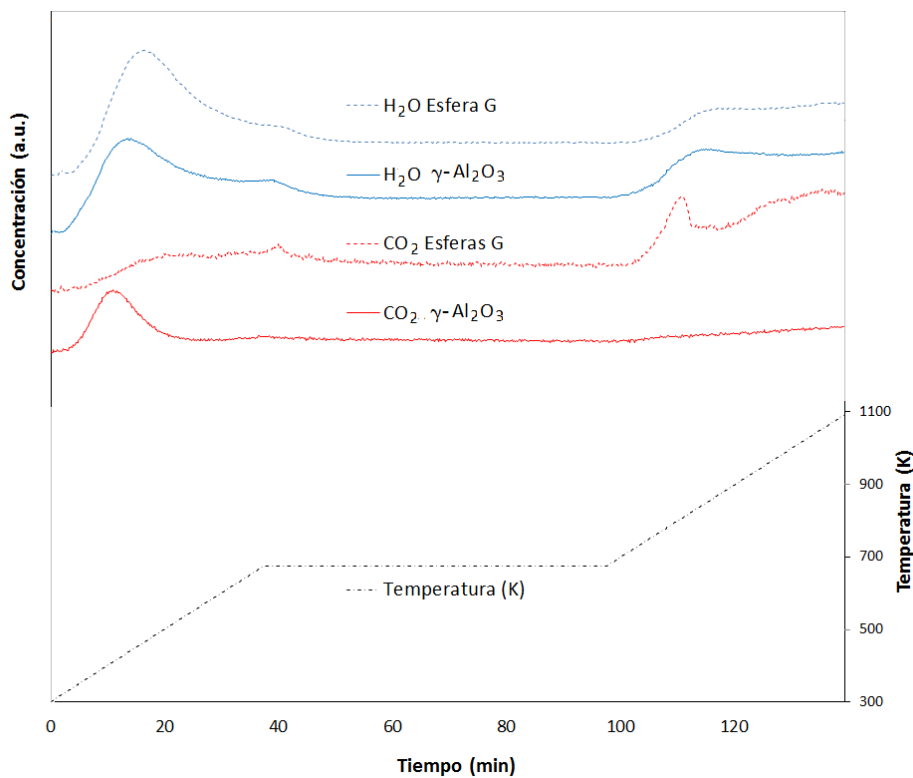


Figura 1.1.2. Aparición de H_2O y CO_2 obtenida por espectrometría de masas al calentar el soporte de γ -alúmina siguiendo la rampa de estudio hasta 1100K.

En las primeras etapas del calentamiento (300–500K) se desorben moléculas de agua presentes en la superficie de la alúmina, y se produce la descomposición de grupos OH⁻ superficiales unidos a átomos de Al insaturadamente coordinados que actúan como ácidos de Lewis débiles (1). Asimismo, en esta etapas iniciales de calentamiento la presencia de CO₂ puede ser asignada a fenómenos de fisisorción en la superficie de la γ-alúmina o a fenómenos de quimisorción por formación de bicarbonatos (2), cuya aparición es característica a bajas temperaturas (3), formados mediante la reacción nucleófila del CO₂ con los grupos OH⁻ presentes en la superficie de la γ-alúmina (4).

Además, se ha detectado una segunda desorción de H₂O a partir de los 700K (*figura 1.1.2*), que puede atribuirse a la disminución de la densidad de grupos hidroxilo adyacentes, unidos a cationes de Al³⁺ de baja coordinación superficial que presentan un comportamiento de ácido de Lewis de mayor fortaleza que los aparecidos a menor temperatura (*figura 1.1.3*) (5). Esta combinación de grupos hidroxilo se produce durante la variación en la estructura interna de la γ-alúmina, debida a la transición entre las fases γ→δ→θ, producidas a temperaturas entre 673K y 1273K, como pasos intermedios hacia la fase α-alúmina (6).

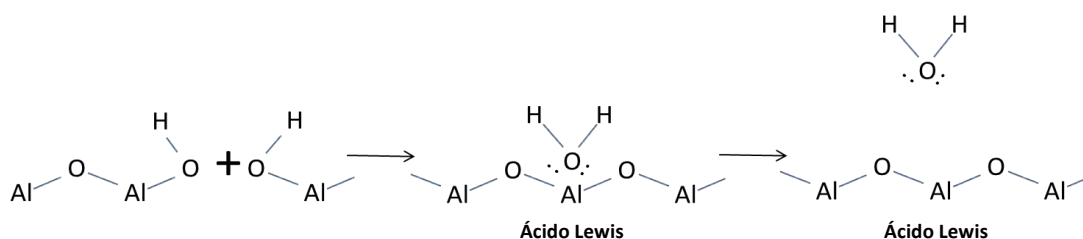
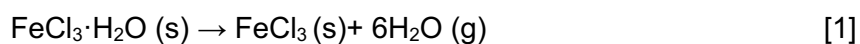


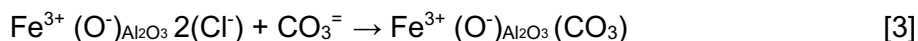
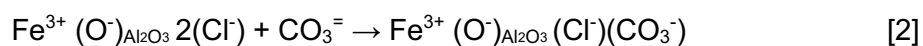
Figura 1.1.3. Esquema de la deshidroxilación de la superficie de la γ-alúmina

Siguiendo los mismos parámetros y técnicas que en el estudio del soporte de γ-alúmina, se ha realizado un estudio de la variación del peso de las esferas de γ-alúmina impregnadas tipo G. La evolución del peso de las esferas impregnadas ha seguido un patrón paralelo que el ocurrido para las esferas sin impregnar, tal y como puede comprobarse en la *figura 1.1.1 (esfera G)*. Así, durante la primera etapa de calentamiento hasta 673K, se han medido pérdidas promedio de peso de las esferas del 13,04%. Este resultado de mayor pérdida de peso es debido a una pérdida de H₂O adicional, proveniente de la deshidratación de la sal hexahidratada (FeCl₃·6H₂O). Esta deshidratación está documentada en el intervalo de temperatura entre 300K y 480K según la reacción [1] (7).



El análisis mediante espectrometría de masas de los gases producidos durante el análisis termogravimétrico de la esfera G, muestra como la aparición de H₂O por deshidratación de la sal de hierro debe aparecer en el mismo intervalo de temperaturas (350–673K) que la desorción de moléculas no disociadas o de grupos hidroxilo (*figura 1.1.2*). Por otra parte, la desorción de H₂O en el tramo de 673-1173K, sigue un comportamiento similar al observado en el caso de la esfera de γ -alúmina.

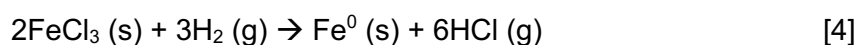
Sin embargo, no ocurre lo mismo con la aparición del CO₂, que en este caso muestra una primera aparición sobre los 600-650K, y posteriormente entre 723–840K. La primera aparición de CO₂ puede ser asociada a la desorción del gas proveniente de bicarbonatos formados sobre los puntos básicos de la superficie de la γ -alúmina, cuya aparición es característica sobre 573-673K (8). La menor aparición de dióxido de carbono en la esfera impregnada G a bajas temperaturas con respecto a la esfera de γ -alúmina sugiere que los centros básicos débiles han quedado coordinados con cationes de hierro. La aparición de CO₂ a temperatura elevada indica que la unión es de carácter fuerte, tipo carbonato, requiriéndose para su detección temperaturas en torno a 730-920K (9), condiciones que promueven su descomposición/desorción. La coordinación del Fe³⁺ con los centros básicos de Lewis formados por el anión oxígeno podría permitir esta adsorción del CO₂ en forma de carbonato monodentado o bidentado (reacciones [2] y [3]) (10).



Finalmente se ha estudiado la pérdida de peso bajo una atmósfera reductora de H₂/N₂ al 50% en volumen (*figura 1.1.1 muestra GR*), condiciones comunes de trabajo previas al crecimiento de materiales carbonosos sobre las muestras de Fe/Al₂O₃. En esta ocasión se han analizado seis muestras de esferas tipo G reducidas (GR). Una primera muestra se ha llevado hasta las condiciones finales de la etapa de reducción, es decir, se ha sometido a un tratamiento térmico hasta 673K (GR-673K) y se ha mantenido bajo una atmósfera reductora usando un flujo de 80 mL/min de una mezcla de H₂/N₂ en proporción 1:1 durante 60 minutos. Para evitar oxidaciones posteriores, se han dejado enfriar las esferas bajo una atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura ambiente. El resto de las cinco muestras de esferas GR (GR-723K, GR-823K, GR-923K, GR-1023K y GR-1123K) se han tratado siguiendo la etapa de reducción y una etapa posterior de calentamiento con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar 723K, 823K, 923K, 102K y 1123K, momento en el que se ha finalizado el tratamiento térmico,

cambiándose la atmósfera reductora por una atmósfera de nitrógeno, y dejando enfriar hasta la temperatura ambiente.

En las seis muestras reducidas se ha observado una pérdida de peso adicional a la sufrida por las esferas de γ -alúmina analizadas anteriormente con y sin impregnación. De igual manera que en los dos casos anteriores, las esferas experimentan una disminución de peso según aumenta la temperatura, con un patrón similar al de las muestras de γ -Al₂O₃ que no fueron sometidas a reducción, con una pérdida adicional de peso (figura 1.1.1). Las causas de esa pérdida de peso adicional están relacionadas con procesos asociados a la reducción de la fase activa. La reacción esperable debido al tratamiento de las esferas a una atmósfera reductora es [4]:



Por tanto, la formación del cloruro de hidrógeno provocaría la disminución de la masa de la esfera impregnada. De acuerdo con el contenido en hierro presente en una esfera G de 2,48%, la cantidad estequiométrica máxima de cloro en fase gaseosa que podría abandonar la esfera de alúmina debería alcanzar un 4,72% de su peso inicial. Sin embargo, como se muestra en la *figura 1.1.4* se ha observado como la diferencia de pérdida de peso entre la esfera de γ -alúmina impregnada G y la muestra GR no es mayor en ningún caso al 3,25%, lo que podría indicar que parte del cloro presente en la esfera impregnada no ha abandonado completamente la muestra reducida.

Además, se ha estudiado la diferencia de peso entre las esferas reducidas y las no reducidas a diferentes temperaturas, observándose una evolución que se ha representado en la *figura 1.1.4*.

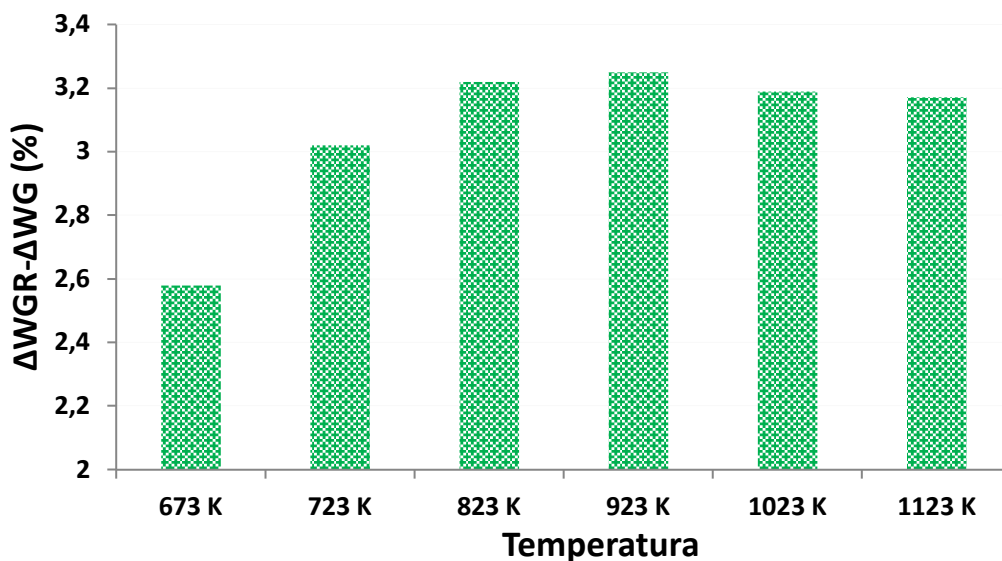
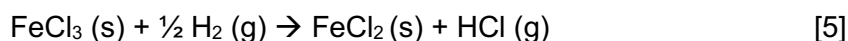
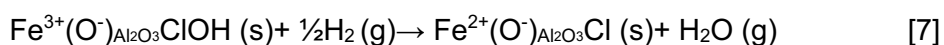
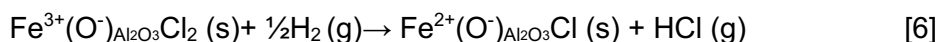


Figura 1.1.4. Valores de las diferencias en las variaciones porcentuales de peso entre la esfera G reducida (ΔW_{GR}) y la esfera G (ΔW_G) en función de la temperatura de tratamiento.

Las diferencias de variaciones porcentuales de peso más altas se alcanzan a 923K, con valores cercanos al 3,20 % de reducción, sin embargo, a la temperatura de 673K y 723K, esta disminución en la variación de peso es menor, lo que sugiere que el proceso de reducción no se ha completado, habiéndose producido reacciones de descomposición parcial del FeCl_3 según la reacción [5].



Esta reacción representa una reducción parcial de la sal de hierro, pero no tiene en cuenta las interacciones que se producen entre los cationes de hierro, los aniones de cloro (11) y el sustrato de γ -alúmina. En este caso las transformaciones que pueden tener lugar en el proceso de reducción serían representadas por las reacciones [6] y [7].



Por otro lado, las diferencias en las pérdidas de peso obtenidas para las temperaturas de 1023K y 1123K se mantienen en el mismo nivel que las alcanzadas a 923K, lo que sugiere que en esas condiciones la reacción de reducción se ha verificado en su totalidad.

Los diferentes fenómenos observados en la muestra G se han observado de manera similar en las otras muestras con diferentes cantidades de Fe.

1.1.2. Topología superficial.

La *figura 1.1.5* muestra la imagen del aspecto superficial de una esfera G impregnada, donde puede observarse una cobertura anaranjada en la que es posible encontrar algunos puntos específicos donde la coloración es más o menos intensa.

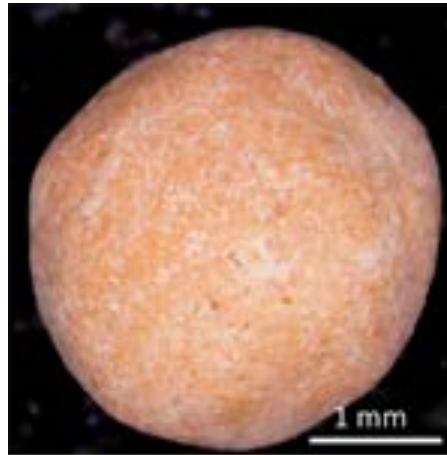


Figura 1.1.5. Aspecto exterior de una esfera G impregnada.

Un análisis de la superficie de la esfera mediante microscopía de barrido (SEM) ofrece más información sobre cómo se produce la fijación del hierro sobre la superficie de la esfera de γ -alúmina. En la *figura 1.1.6* se muestra una imagen de la superficie de la muestra G, así como la población y las diferentes zonas de acumulación de los elementos presentes.

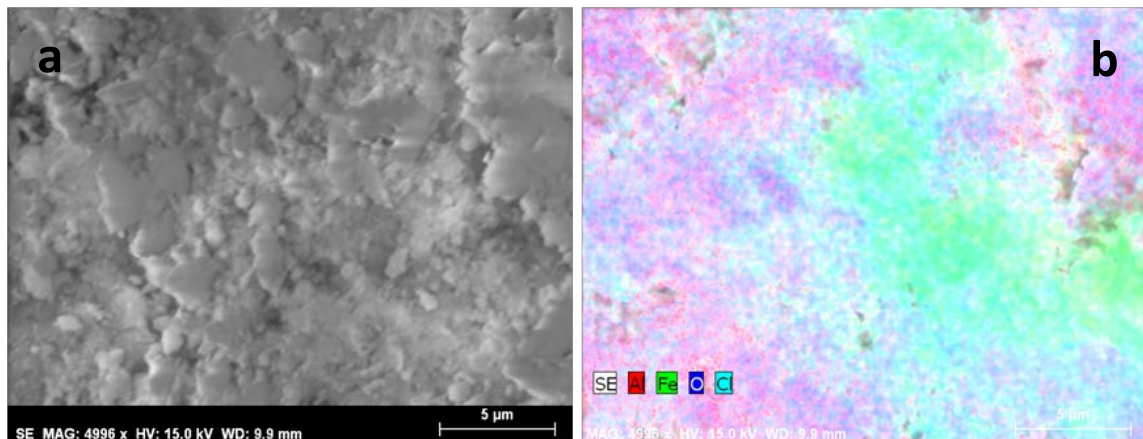


Figura 1.1.6.(a) Imagen SEM y (b) mapeo EDX de la superficie de la esfera G.

El análisis EDX de la superficie observada muestra la aparición de los elementos detectados en la superficie de la esfera G, correspondientes al sistema $\text{FeCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*figura 1.1.7*).

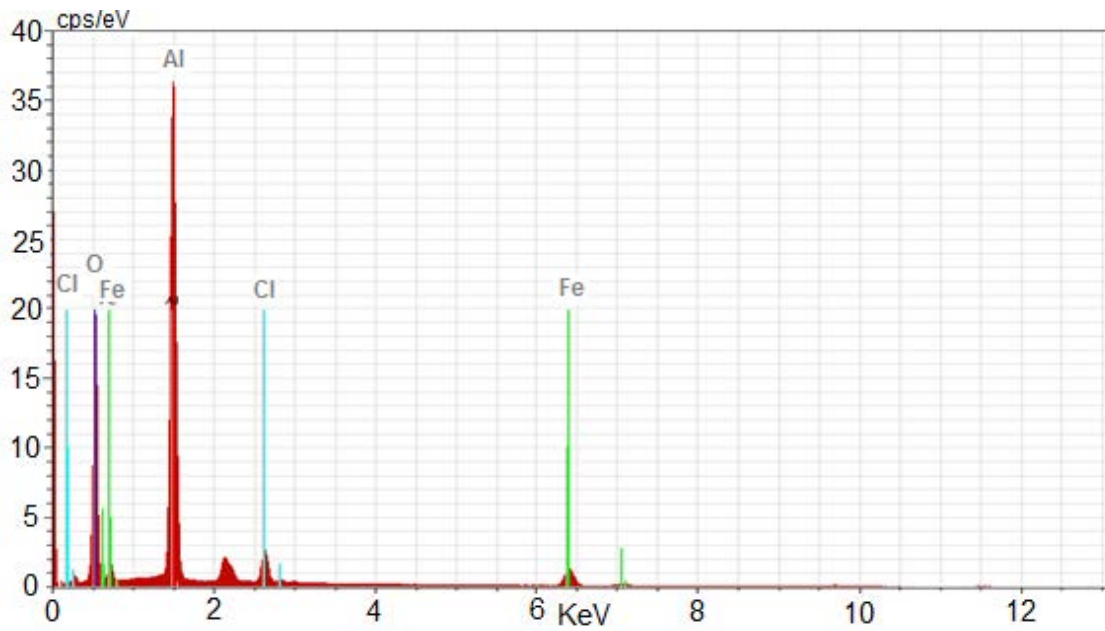


Figura 1.1.7. Espectro de EDX de la superficie de la esfera G.

La presencia del oxígeno y aluminio proveniente del soporte de γ -alúmina es mayoritaria, aunque aparecen zonas con menor densidad de los dos elementos, debidas a un efecto de apantallamiento por la acumulación de hierro y cloro sobre esas zonas (figura 1.1.8).

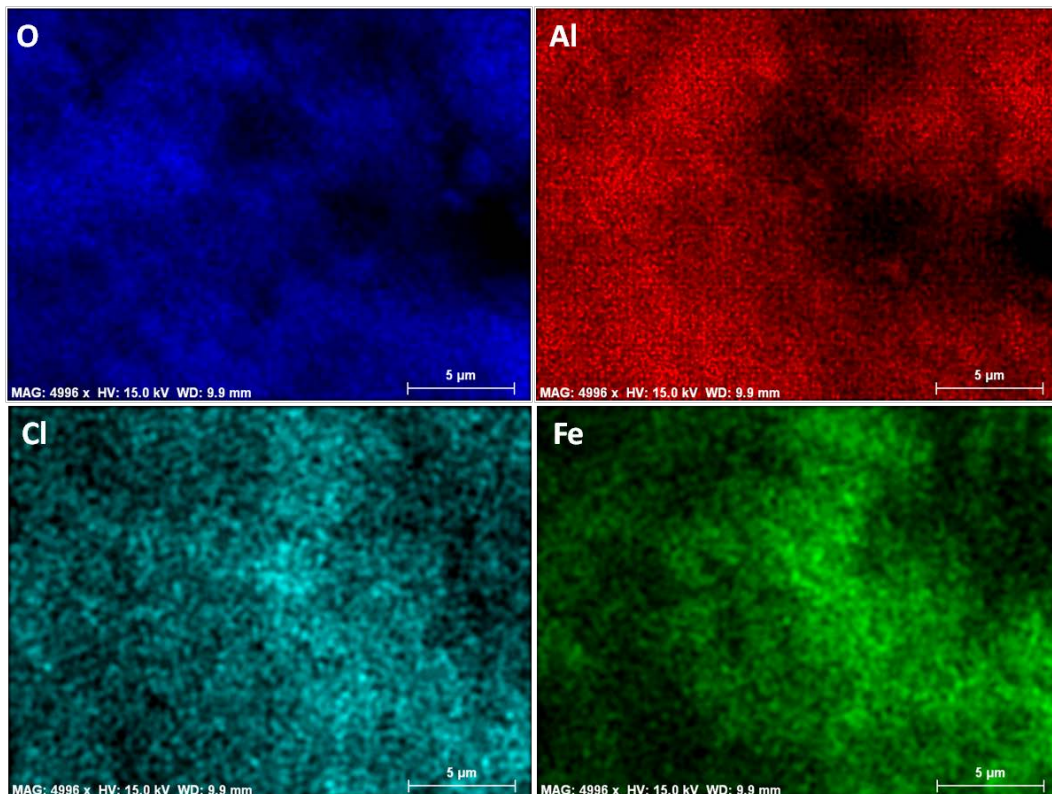


Figura 1.1.8. Análisis de oxígeno, aluminio, hierro y cloro en la superficie del soporte de la esfera G mediante mapeo EDX de la superficie.

Esta heterogeneidad en la superficie puede indicar que el proceso de impregnación no produce una fijación uniforme del hierro, dando lugar a diferentes zonas de acumulación en el soporte de γ -alúmina.

En la *figura 1.1.9* se muestran las imágenes de las esferas reducidas (GR), donde se observan cambios en su coloración exterior, variando de tonalidades naranja a gris-negrusco, dependiendo de las condiciones de estudio. Aparentemente los cambios aparecidos por el efecto de la temperatura han sido de carácter químico, y no se aprecian cambios físicos en las esferas tratadas.

Las esferas tratadas a la menor temperatura de estudio (GR-673K), correspondiente al final de la etapa de reducción (673K), han presentado zonas con diferente coloración, en la que se distinguen tonalidades grisáceas y negruzcas (*figura 1.1.9*). De la misma manera, las esferas GR-723K han mostrado un aspecto exterior similar. Las esferas que han alcanzado la temperatura de estudio de 823K (GR-823K) han presentado un aspecto similar al anterior, con aparición de zonas más oscuras en contraste con otras zonas de un tono grisáceo más claro, aunque este efecto es menos acusado que el producido en las muestras GR-723K. En todos estos casos, la aparición de diferentes tonalidades indica que la reducción ha evolucionado de diferente modo en cada una de las zonas, lo que sugiere que al menos en parte de la superficie no se ha alcanzado las condiciones homogéneas de reducción, quedando parte del compuesto de hierro sin reducir. Este hecho se ve refrendado por las diferencias entre el peso de la muestra reducida y la muestra impregnada, tal y como se ha discutido anteriormente en el *apartado 1.1.1* de este capítulo.

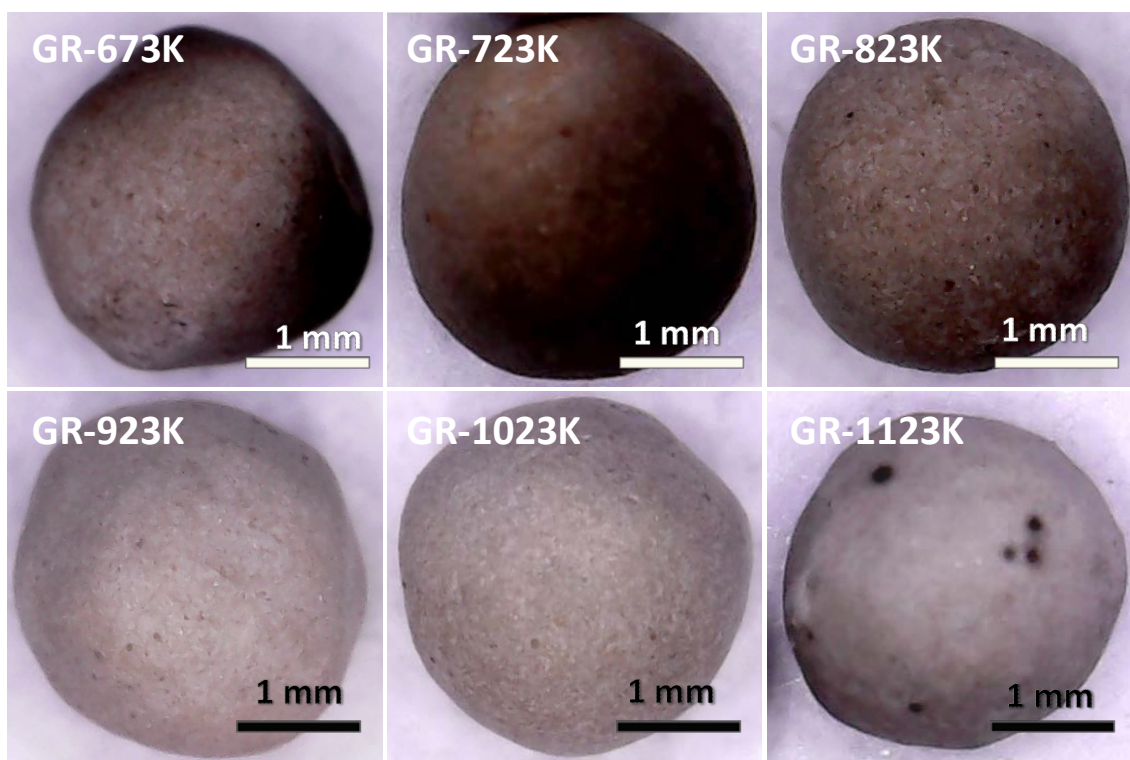


Figura 1.1.9. Aspecto exterior de las esferas GR

Las esferas GR-923K se distinguen por presentar una tonalidad grisácea más clara, brillante y homogénea, no distinguiéndose en su superficie zonas diferenciadas. La uniformidad en la tonalidad en estas muestras sugiere una evolución más avanzada en la reducción de todo el hierro presente en la superficie de la esfera de γ -alúmina. De igual modo, las esferas GR-1023K han presentado una homogeneidad similar a las GR-923K, no apreciándose diferencias significativas entre las tonalidades de la superficie. Nuevamente la tonalidad presenta tonos grisáceos claros y brillantes, sin zonas que denoten diferentes grados de reducción.

Finalmente, las esferas cuya temperatura de estudio ha alcanzado los 1123K (GR-1123K) presentan la misma tonalidad grisácea que las esferas GR-923K y GR-1023K, pero en este caso aparecen áreas perfectamente delimitadas de tonalidad negruzca, localizadas en puntos oscuros aislados sobre la superficie de la esfera. La aparición de estos puntos puede ser atribuida a fenómenos de sinterización de la fase activa en el sustrato de alúmina, o bien ser debido a la formación de nuevas especies químicas resultantes por la combinación entre los diferentes compuestos presentes, favorecida por un cambio de fase del sustrato de γ -alúmina hacia otras fases de transición producidas al aumentar la temperatura (12).

El análisis mediante microscopía SEM y EDX de la superficie de la esfera GR-1123K, muestra nuevamente la presencia de los elementos aparecidos en la esfera sin

reducir (*figura 1.1.10*), lo que confirma que el cloro no se elimina completamente en la etapa de reducción.

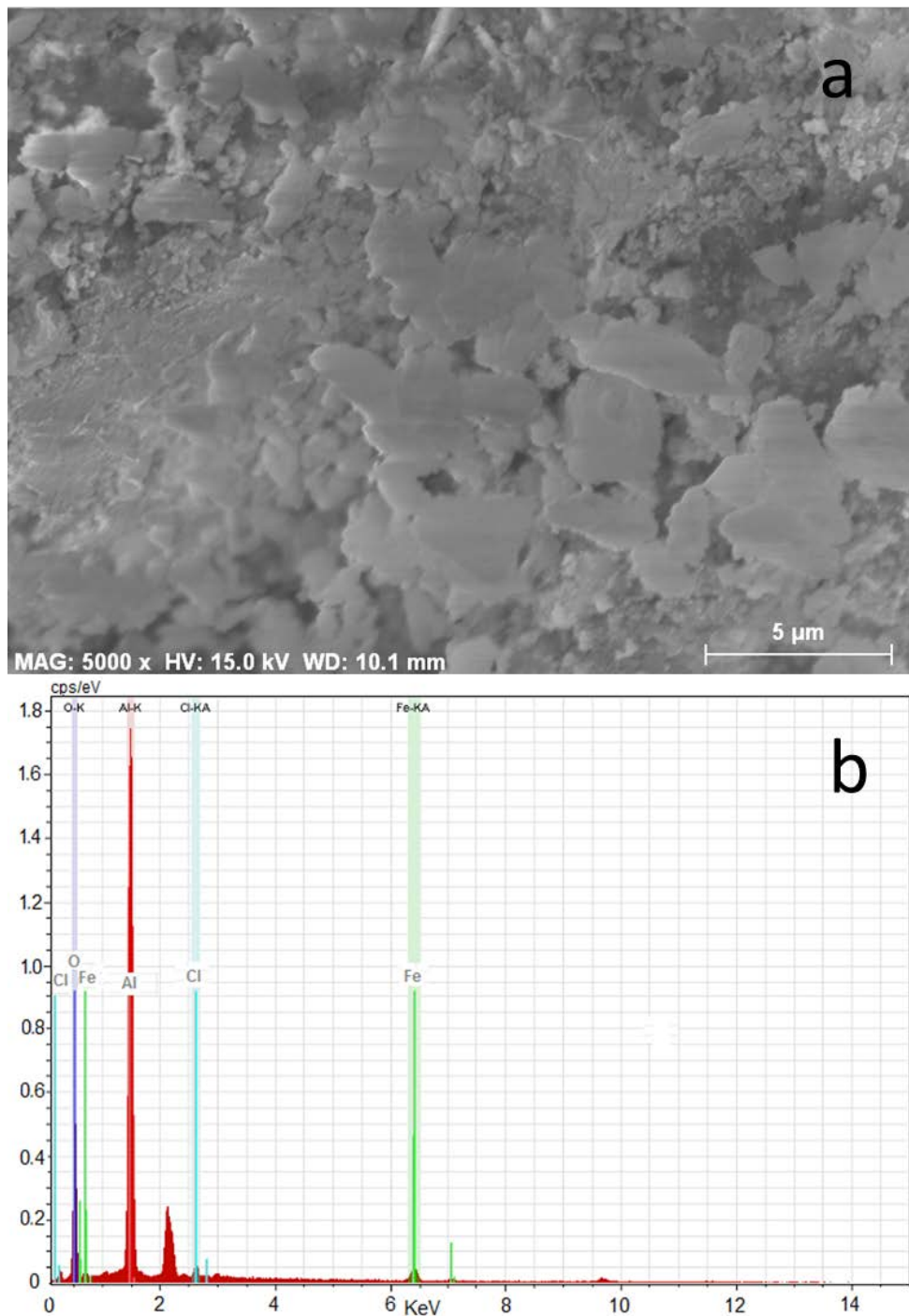


Figura 1.1.10. (a) Imagen SEM. (b) espectro de EDX de la superficie de la esfera tipo GR-1123K.

El mapeo de los elementos sobre la superficie de esta muestra (*figura 1.1.11*) se puede observar como el hierro y el cloro se presentan en formas agregadas, y muestran una disposición más homogénea que la aparecida en el soporte impregnado.

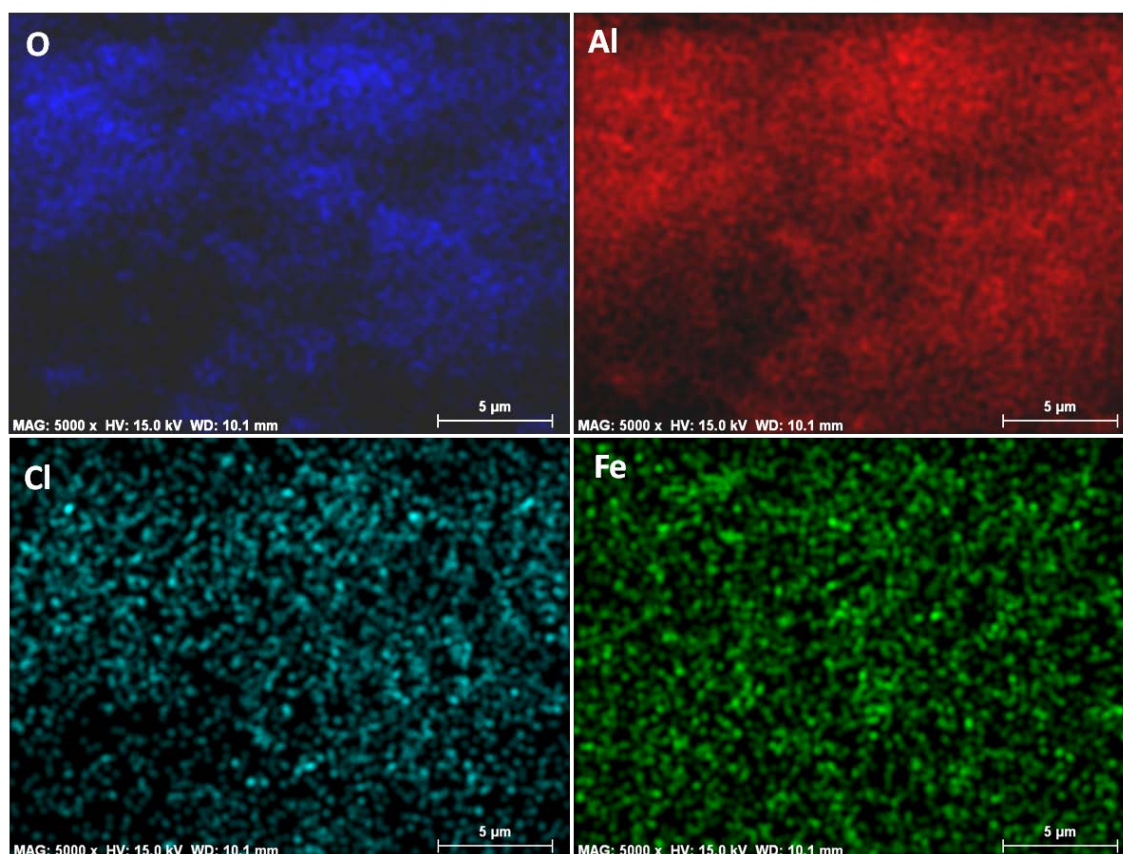


Figura 1.1.11. Análisis de mapeo EDX para los elementos de oxígeno, aluminio, hierro y cloro en la superficie del soporte de la esfera GR-1123K.

El análisis comparado de la cantidad porcentual de cloro y hierro encontrado en la superficie antes y después de la etapa de reducción (*tabla 1.1.1*) indica que las cantidades de cada uno de los dos elementos ha disminuido significativamente.

Tabla 1.1.1. Porcentaje de Fe y Cl en la superficie de la esfera G y GR-1123K.

% atómico	G	GR-1123K
% Fe	4,32 ± 0,6	2.05 ± 0,3
% Cl	2,42 ± 0,3	0.71 ± 0,1

La disposición homogénea que presenta este elemento en la superficie de la muestra GR-1123K hace pensar además en una coordinación con la superficie de Al_2O_3 , pudiendo haberse transferido parte del cloro gaseoso hacia capas internas de la esfera del soporte.

La imagen mediante mapeo EDX del hierro presente en la superficie del soporte de la *figura 1.1.11* muestra una disposición homogénea en las zonas donde existe presencia de este metal, lo que sugiere una asociación con la estructura cristalina de la alúmina.

Finalmente se ha analizado mediante la técnica analítica de espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), el contenido de hierro presente en las muestras reducidas. Los resultados obtenidos han mostrado que independientemente de la temperatura alcanzada, el contenido de hierro presente en el soporte de γ -alúmina no presenta variación respecto al contenido inicial de la muestra G impregnada (*figura 1.1.12*), lo que sugiere una coordinación entre el sustrato de alúmina y el hierro.

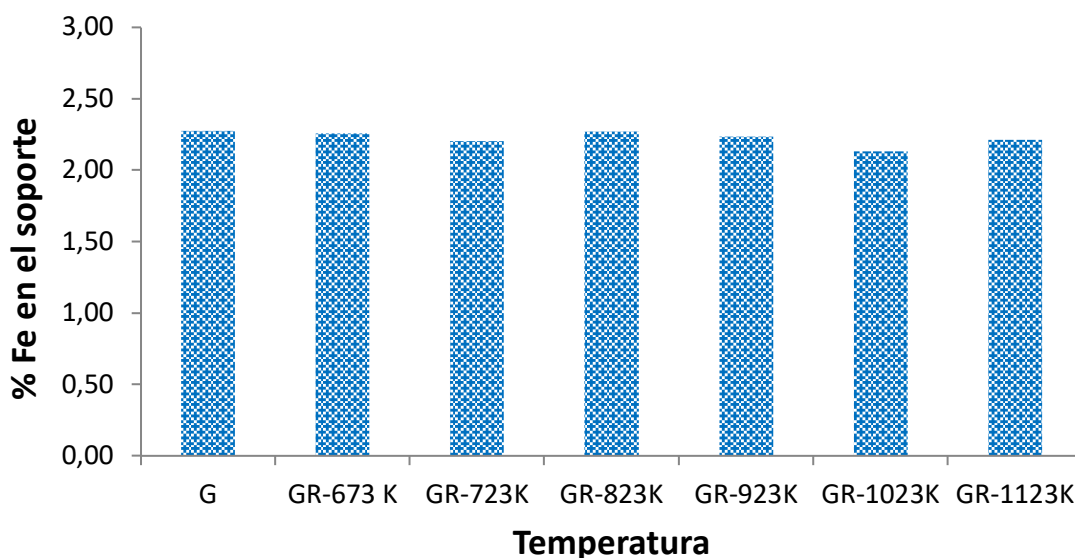


Figura 1.1.12. Contenido de Fe en las muestras G y GR.

1.1.3. Topología de la distribución radial del hierro.

Con el fin de observar la configuración de las zonas internas, se ha realizado un corte transversal a las esferas tipo G impregnadas y reducidas (*figuras 1.1.13 y 1.1.14*). Atendiendo a la intensidad de coloración naranja, se ha observado una distribución radial heterogénea de la concentración de hierro, creciente desde la parte interior a la parte exterior. Así, se observa una capa exterior que presenta una acumulación de hierro con un espesor de 300 μm . No se observan otras capas de concentración en las zonas más internas de las esferas, que presentan diferentes zonas de acumulación.

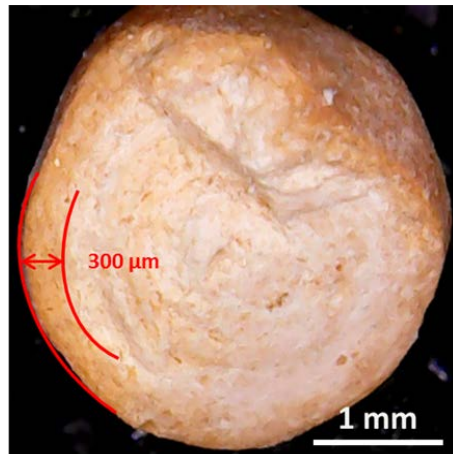


Figura 1.1.13. Imagen de un corte transversal de una esfera G.

Los cortes transversales de las muestras reducidas (GR) revelan distintos gradientes de concentración radial en función de la temperatura del tratamiento (*figura 1.1.14*). En cada una de las muestras observadas se puede distinguir con nitidez varias zonas en función de su aspecto. Por un lado, la superficie exterior presenta una coloración grisácea con una cobertura completa. En el interior se observan tonalidades más blanquecinas en las que se pueden distinguir dos zonas, una más interna que ocupa la parte nuclear de la esfera, y otra zona en forma de corona que rodea a la primera, con un espesor de 200-300 µm, limítrofe con la superficie de la esfera.

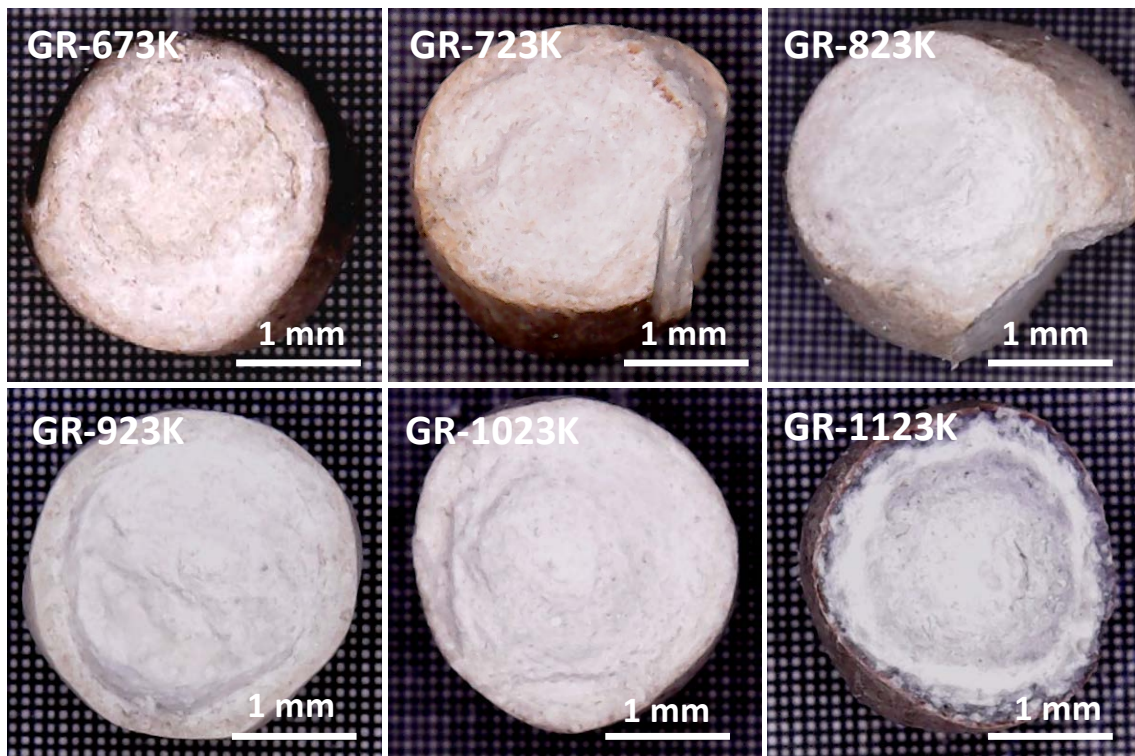


Figura 1.1.14. Imagen de los cortes trasversales de las esferas GR.

Las esferas GR-673K y GR-723K presentan una corona intermedia, de tonos anaranjados semejantes a los aparecidos en las esferas impregnadas, frente a la zona interior blanquecina. La muestra GR-823K muestran un aspecto interno similar al aparecido en las esferas GR-723K, con la particularidad de que la parte exterior presenta una tonalidad grisácea ligeramente más clara.

Las esferas GR-923K y GR-1023K muestran diferencias con las especies analizadas a temperaturas inferiores. La apariencia interna es más uniforme, con una tonalidad blanquecina más clara que las anteriores, siendo imposible diferenciar por la tonalidad la zona nuclear de la capa externa que la envuelve, aunque es posible diferenciarlas por la textura. Es notable la corona más externa adquiere una tonalidad grisácea más clara, homogénea y brillante. Esta corona actúa de interfase entre el núcleo y la superficie externa, que presenta un espesor entre 25-50 μm , dependiendo de la zona de la esfera.

Por último, el aspecto del corte transversal de la esfera GR-1123K presenta algunas singularidades y diferencias con todas las tratadas anteriormente. Es notoria la aparición de un núcleo central, de igual forma que ha aparecido en las demás especies analizadas. La corona que rodea al núcleo presenta de nuevo un espesor de 300 μm , pero en ella se distingue una subcapa negra, con un espesor entre los 50–100 μm , más cercana a la superficie. Esta nueva capa es la causante de la aparición de la tonalidad más oscura en la superficie, y de la aparición de los puntos negros localizados sobre la misma (*figura 1.1.9*). Como ocurre en las esferas tratadas a 1023K la corteza exterior tiene un espesor de 25–50 μm .

Analizando mediante un corte transversal el interior de las esferas es posible afirmar que se producen cambios químicos y físicos en las mismas en función de la temperatura de reducción alcanzada. La etapa de impregnación ha dado como resultado una mayor densidad de fase activa en la zona superficial y en la capa interna adyacente, frente a un núcleo levemente modificado, que presenta una textura similar a la γ -alúmina utilizada como soporte. Las alteraciones producidas en las zonas exteriores deben ser de naturaleza química, debido al proceso de reducción y a las interacciones entre γ -alúmina/Fe, siendo éstas más notables a la temperatura de 1123K. Por otro lado, también es apreciable la evolución en la textura, posiblemente motivada por la transición entre las diferentes fases de la alúmina $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ (13).

1.1.4. Análisis textural.

Se ha realizado el estudio de la porosidad y del área superficial de las esferas de γ -alúmina sin impregnar (tabla 1.1.2), así como de las esferas de γ -alúmina impregnadas (G) antes de las esferas reducidas (GR).

Tabla 1.1.2. Valores medios de tamaño de poro

Muestra	Área B.E.T.	Tamaño medio de poro (nm)
γ -Al ₂ O ₃	292,98	4,6
G	246,59	5,0
GR-673K	257,91	4,8
GR-723K	255,29	4,8
GR-823K	255,46	4,7
GR-923K	220,77	5,0
GR-1023K	192,99	5,7
GR-1123K	154,88	7,3

Las esferas comerciales de γ -Al₂O₃ presentan valores de superficie específica, 293 m²/g y tamaño medio de poro de 4,6 nm (tabla 1.1.2), consistentes con los aportados por el fabricante y por otros autores (14).

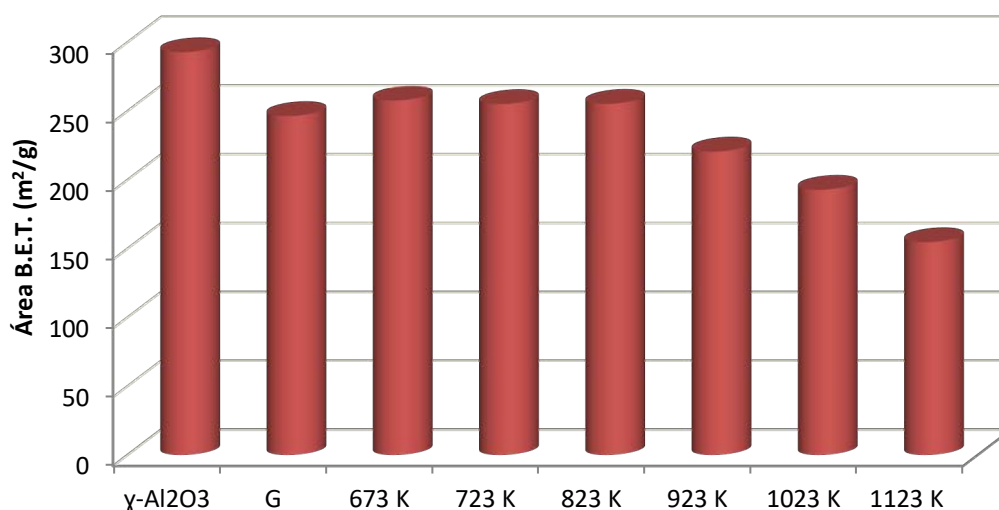
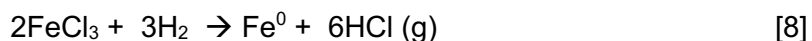


Figura 1.1.15. Evolución del área B.E.T. de las esferas de γ -alúmina, G y GR reducidas llevadas a las diferentes temperaturas de estudio.

La incorporación de la sal de hierro sobre la superficie exterior y los poros internos en las esferas G, ha provocado una ligera disminución del área superficial (247 m²/g) (figura 1.1.15), una reducción en el volumen de poro y la desaparición de la

población de poros con menor diámetro (*figura 1.1.16*), debido principalmente a la oclusión de los mismos por la adsorción de la sal hidratada. La falta de contribución de estos poros promueve el aumento del tamaño medio de poro, que eleva su valor hasta los 5,0 nm.

En la muestra reducida a 673K (GR-673K), se ha observado un aumento del área B.E.T. (258 m²/g) con respecto a las esferas impregnadas tipo G. Este hecho puede ser motivado por el proceso de reducción, en el que se produce la reacción [8].



Este proceso implicaría una disminución de la masa de la esfera impregnada, debido a la descomposición del cloruro de hierro y la formación de HCl gaseoso, y consecuentemente un aumento en la relación superficie/masa. Por otro lado, el aumento del área superficial puede deberse a la liberación de las moléculas cloradas durante la etapa de reducción, lo que facilita la posterior accesibilidad a los poros más internos de las esferas de γ -alúmina. Este último efecto se ve refrendado por la disminución del tamaño medio de poro (4,8 nm) respecto a la muestra inicial tipo G (5,0 nm). Estos mismos fenómenos pueden explicar los valores obtenidos en las muestras GR-723K y GR-823K, que muestran áreas superficiales (255 m²/g en ambos casos) y diámetros medios de poros similares a los obtenidos para la muestra GR-673K (*Figura 1.1.15*). El descenso más notable del área superficial se ha observado para las esferas reducidas a temperaturas de 923 y superiores, hecho que ha venido acompañado por un aumento en el tamaño medio de poro de hasta 7,3 nm para la muestra GR-1123K. Esta variación de las propiedades texturales puede asignarse a cambios estructurales debidos por la transición de la alúmina hacia fases con menor área superficial $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ (15).

Un análisis más detallado de la distribución del tamaño del diámetro de poro de las esferas de γ -alúmina comerciales muestra una población predominante centrada en 3,7 nm de diámetro (*figura 1.1.16*), lo que la clasifica este tipo de muestras como mesoporosas.

El efecto de la impregnación de la γ -alúmina modifica levemente la distribución de poro, observándose un desplazamiento del máximo valor de la distribución de poro para diámetros cercanos a 3,8 nm en la muestra G. A su vez se observa una disminución de la distribución de poros con diámetros inferiores, lo que indica efectos de oclusión o taponamiento por la adsorción de la sal hidratada de hierro.

La distribución del diámetro de poro para las muestras GR-673K, GR-723K y GR-823K presenta una población máxima similar a la γ -alúmina (3,7 nm), pero la aportación

de éstos supone una reducción del 50 % respecto al observado para la es sustrato original, mientras aumenta la contribución de los diámetros de poro superiores adyacentes, lo que es coherente con en el efecto de taponamiento de los poros.

La muestra GR-923K presenta un perfil en el que contribución de los diámetros de poro cercanos a 3,7 nm ha disminuido drásticamente, habiéndose reducido hasta un 70% los valores de volúmenes de poro originales de la muestra de γ -alúmina comercial (*figura 1.1.17*). Este hecho indica un taponamiento de los poros originales, apoyado por la modificación de la estructura interna debido a una evolución en la fase de la alúmina o a un cambio estructural en su morfología. Esta característica se repite en la muestra GR-1023K (*figura 1.1.17*), en las que la contribución de los diámetros de poro originales de la γ -alúmina llega a ser similar a otros diámetros de poro superiores (hasta 9 nm).

Finalmente, en la muestra GR-1123K, la presencia de diámetros de poro originales de la γ -alúmina es minoritaria, dando paso a un perfil de contribuciones que, unido a la disminución del área superficial, indica una pérdida de porosidad por taponamiento de los poros de la estructura original, bien por ensanchamiento o, como se ha sugerido anteriormente, por cambios en la estructura de la γ -alúmina.

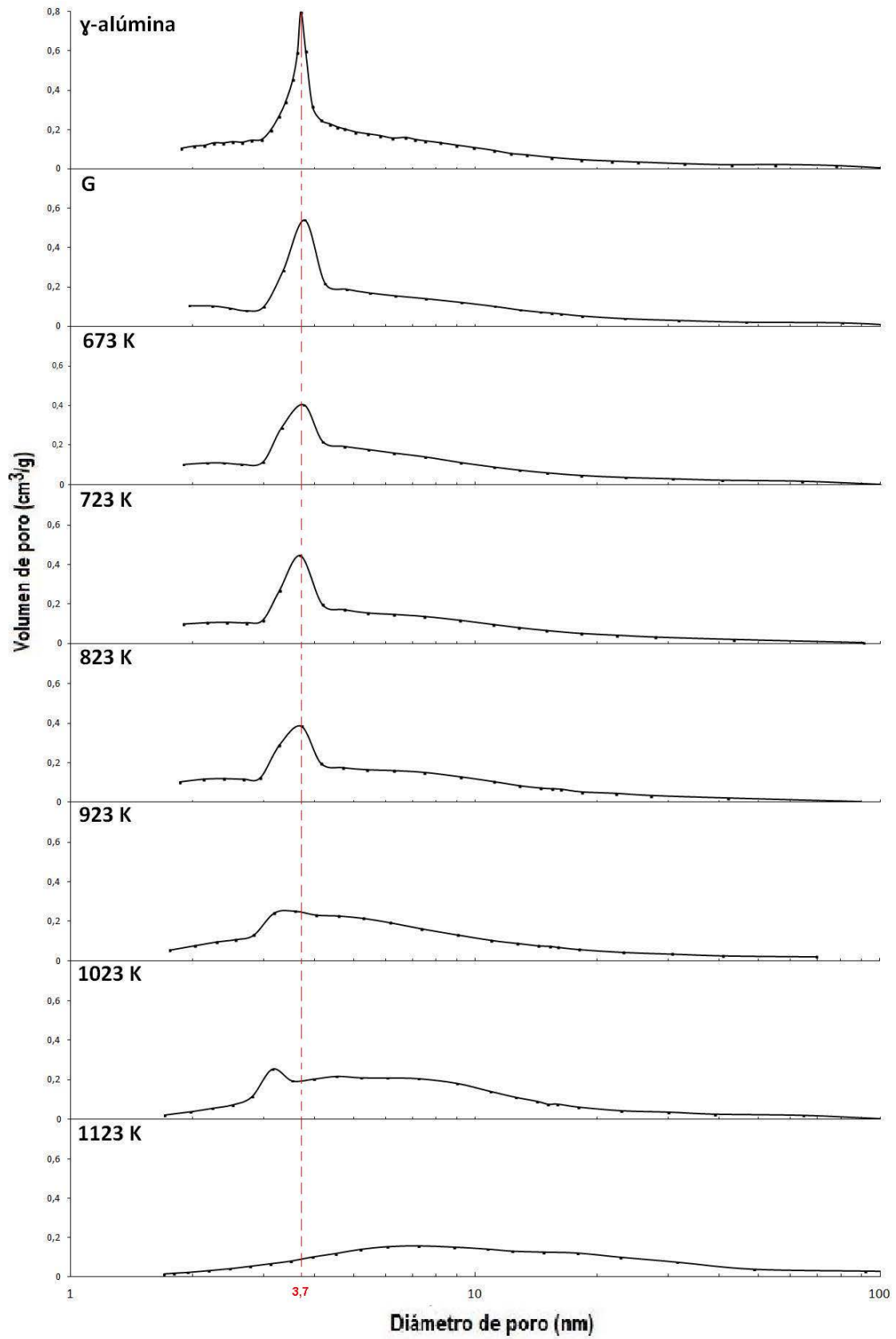


Figura 1.1.16. Distribución del tamaño de poro de las esferas de γ -alúmina comerciales, G y GR

1.1.5. Estructura cristalina.

Con el objeto de verificar la estabilidad de la fase del soporte se han estudiado los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las esferas comerciales de γ -alúmina y de las muestras GR.

El análisis XRD de las esferas de alúmina comerciales (*figura 1.1.17*) muestra un diagrama de baja cristalinidad, concordante con el patrón estándar característico (JCPDS 29-0063) y específico de la γ -alúmina, con los máximos característicos a ángulos de 2θ : $37,6^\circ$ (plano 311), $39,5^\circ$ (222), $45,8^\circ$ (400), $60,5^\circ$ (511) y $66,8^\circ$ (440).

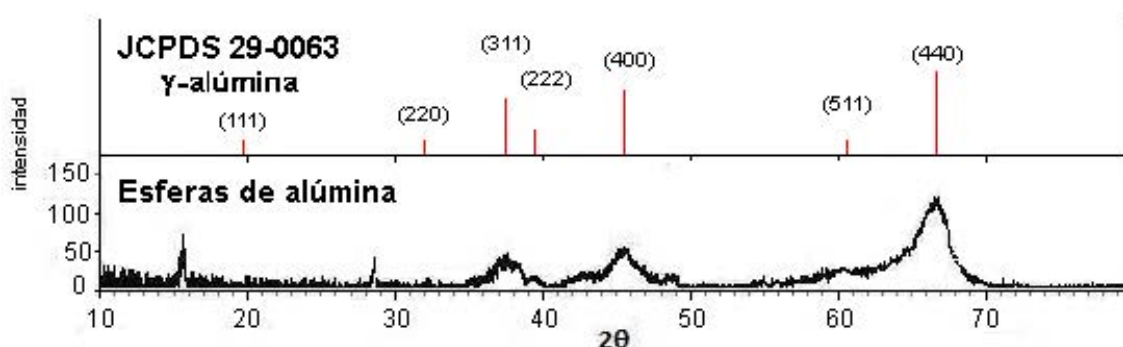


Figura 1.1.17. Patrón de difracción JCPDS 29-0063 de la γ -alúmina y difractograma de las esferas de alúmina comerciales.

Las reflexiones que se producen a menor intensidad ($19,6^\circ$ (111) y $31,9^\circ$ (220)) se presentan en la muestra analizada de forma muy difusa. Estos datos, unidos a los altos valores del área específica (16) llevan a concluir que las esferas originales están formadas por la fase de transición de γ -alúmina.

Los difractogramas XRD de las esferas reducidas (*figura 1.1.19*) muestran estabilidad en la fase de γ -alúmina. Las muestras GR-673K, GR-723K y GR-823K no difieren de la muestra de γ -alúmina original. Sin embargo, los difractogramas de las muestras GR-923K y GR-1023K muestran perfiles más definidos y de mayor altura, lo que sugiere una evolución de la cristalinidad, posiblemente por una transición hacia las fases de δ -alúmina (17). Este hecho se ve refrendado por la aparición incipiente de los planos (102) y (221), cuyos máximos son los más intensos del patrón de la δ -alúmina (JCPDS 46-1215).

Finalmente, en la muestra GR-1123K (*figura 1.1.18*), además se aprecian con mayor nitidez los planos (102) y (221), además de aparecer con mayor intensidad el plano (511), hecho que corrobora la transición hacia fase δ de la alúmina. En esta

muestra aparecen también máximos de difracción a $45,0^\circ$ (plano 422), compatibles con la presencia de la fase θ de la alúmina JCPDS 11-0517.

La aparición de estos planos atribuibles a varias fases de alúminas de transición confirma la transformación entre las diferentes fases por efecto de la temperatura de reducción (18).

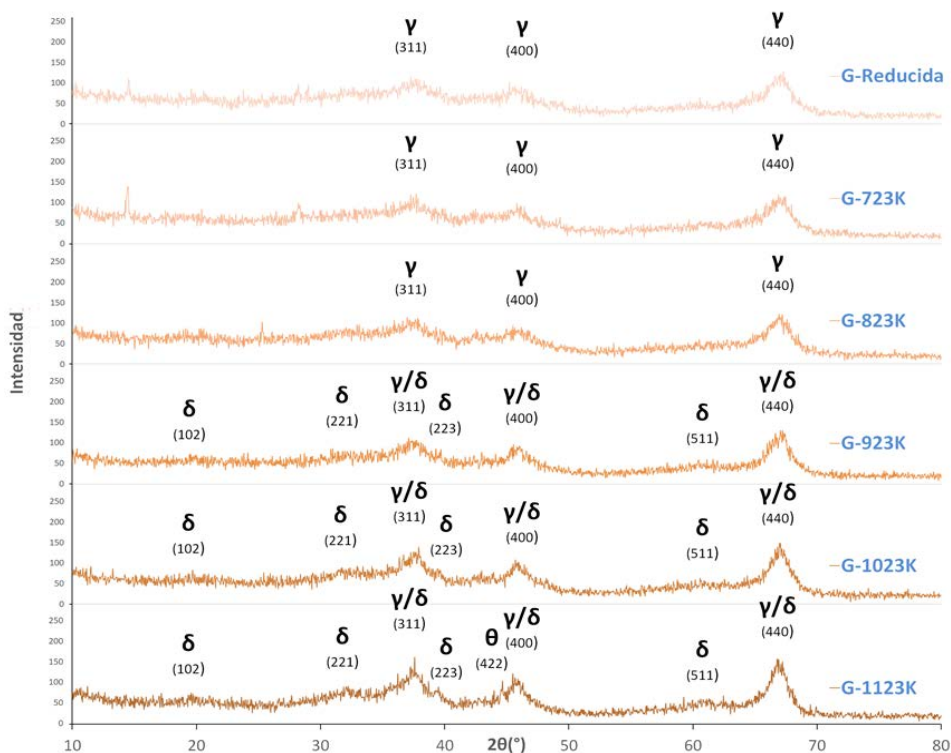


Figura 1.1.18. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras reducidas GR.

Los difractogramas obtenidos han permitido determinar el tamaño de cristal de Al_2O_3 a partir de la ecuación de Scherrer (tabla 1.1.4):

Tabla 1.1.3. Valores de tamaño de cristal de Al_2O_3 de las esferas G reducidas y tratadas a diferentes temperaturas.

Muestra	GR-673K	GR-723K	GR-823K	GR-923K	GR-1023K	GR-1123K
Φ cristal (nm)	5.5	5.5	5.6	6.2	6.8	8.4

Los resultados corroboran la variación en la cristalinidad del soporte según aumenta la temperatura de tratamiento, produciéndose un crecimiento en el tamaño de partícula, más acentuado a temperaturas superiores. Este efecto tiene relación con la disminución del área superficial y la redistribución de la porosidad, tal y como se ha descrito anteriormente (19). Por otro lado, la fase θ -alúmina tiende a formar conglomerados cristalinos lo que podría incidir en la estabilidad mecánica de las muestras (12).

1.1.6. Desorción a temperatura programada de CO₂.

La *figura 1.1.20* muestra los perfiles de la señal de CO₂ medida por espectrometría de masas obtenidos durante el análisis termogravimétrico de diferentes esferas de alúmina comerciales tratadas térmicamente. La desorción del CO₂ se produce en todos los casos por debajo de los 600K, siendo la temperatura de aparición del dióxido de carbono similar para las muestras tratadas a 300K, 723K, 823K y 923K. La baja temperatura de desorción de estas cuatro muestras (350K) sugiere que el dióxido de carbono queda fijado sobre puntos básicos débiles formados por la ionicidad del enlace Al-O en la superficie de la γ -alúmina (1). Por otro lado, la similitud en los resultados sugiere que la estructura cristalina original no se ha visto modificada.

Al tratar térmicamente el soporte a 1023K se observa un comportamiento diferente, pudiéndose apreciar dos picos de desorción a temperaturas superiores (400 y 450K). Este mismo fenómeno se produce si aumentamos el tratamiento térmico de la γ -alúmina hasta los 1123K, apareciendo de nuevo otros dos picos de desorción del dióxido de carbono, a temperaturas ligeramente superiores, de 425K y 480K.

Este comportamiento en la desorción de CO₂ en las esferas de alúmina tratadas a 1023K y 1123K sugiere un cambio en la estructura cristalina de la alúmina, y por tanto una modificación en sus propiedades ácido-base (20), quedando las uniones CO₂-O⁻ alteradas y estableciéndose otros tipos de enlace entre el dióxido de carbono y los grupos OH⁻ formados durante el cambio de estructura de la alúmina, probablemente de tipo bicarbonato monodentado o bidentado característicos de las temperaturas intermedias (21) o carbonato para las temperaturas más elevadas (22). Por otro lado, el aumento de las temperaturas de desorción para la esfera tratada térmicamente a 1123K respecto de la tratada a 1023K sugiere que el cambio de estructura cristalina interna es un proceso dinámico y continuo.

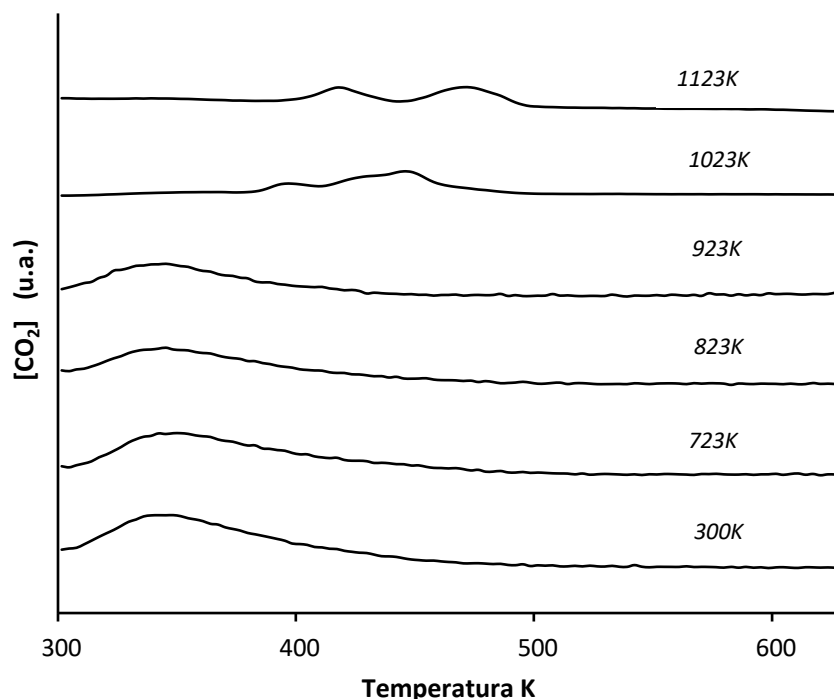


Figura 1.1.19. Aparición de CO_2 según la temperatura de tratamiento térmico de la γ -alúmina

Por otro lado, se ha analizado cuantitativamente la cantidad de dióxido de carbono adsorbida en cada una de las muestras (*tabla 1.1.4*). El resultado indica como las cantidades de CO_2 adsorbido son similares en aquellas muestras cuyo tratamiento térmico se ha realizado a 300K, 723K, 823K y 923K.

Tabla 1.1.4. % peso de CO_2 adsorbido según las condiciones de tratamiento térmico de la γ -alúmina.

Temperatura tratamiento térmico	300K	723K	823K	923K	1023K	1123K
Contenido de CO_2	1.40%	1.37%	1.44%	1.55%	5.97%	3.75%

Por el contrario, aquellas especies en las que han aparecido nuevos intervalos de desorción, y cuya temperatura de tratamiento térmico ha sido de 1023K y 1123K, se ha producido un aumento de la cantidad de dióxido de carbono que ha quedado retenida en el sustrato de alúmina. Esto sugiere que el cambio en la fase cristalina de la alúmina ha producido un mayor número de centros básicos, de estructura diversa, que responden de diferente manera a la adsorción débil del dióxido de carbono

1.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO.

Se han llevado a cabo estudios con esferas de γ -alúmina impregnadas con disoluciones de diferentes concentraciones de cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Estas esferas serán utilizadas como soporte para la preparación de las esferas híbridas $\text{C}@\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la impregnación se han utilizado concentraciones de FeCl_3 en acetona del 0,00015%, 0,0015%, 0,015%, 0,15%, 1,5%, 5,0%, 15,0% y 30,0% en peso tal y como se describe en el *Capítulo II apartado 2.1*, y se han designado como esferas tipo A, B, C, D, E, F, G y H. La esfera de γ -alúmina sin tratamiento de impregnación se ha designado como tipo O.

1.2.1. Análisis químico.

Tras el proceso de impregnación de las esferas de γ -alúmina siguiendo el procedimiento descrito en el *Capítulo II apartado 2.1*, se ha procedido al análisis mediante espectrometría óptica mediante el método de ortofenantrolina de la cantidad de hierro fijada en las esferas de γ -alúmina. Los resultados obtenidos (*Capítulo II, figura 2.1.1*) establecen que concentraciones crecientes de FeCl_3 en las disoluciones de partida originan contenidos porcentuales de hierro mayores en las esferas de alúmina impregnadas (*figura 1.2.1*).

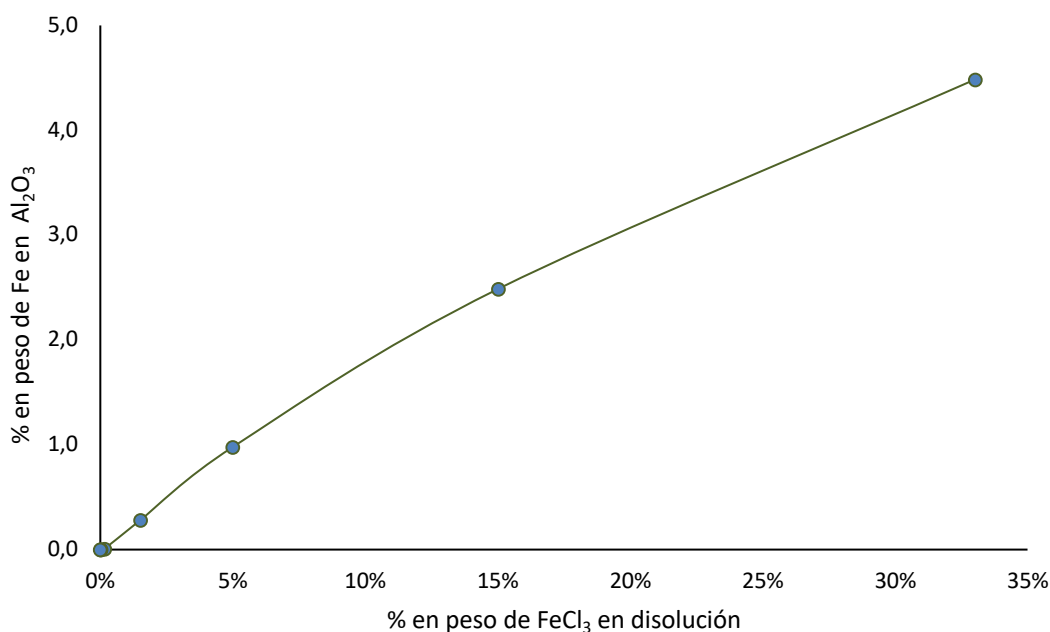


Figura 1.2.1. Relación entre la concentración en peso de FeCl_3 en acetona y la cantidad de Fe fijado en las esferas de γ -alúmina.

La metodología utilizada para la impregnación de las esferas de γ -alúmina permite una fijación sencilla del precursor metálico en el soporte, siendo posible obtener muestras Fe/ γ -alúmina de concentración creciente en función de la concentración de FeCl_3 utilizada.

1.2.2. Topología superficial.

Como resultado del proceso de incorporación de FeCl_3 , se han obtenido muestras cuyo aspecto exterior tiene una relación directa con la concentración de fase activa incorporada (figura 1.2.2). Entre la γ -alúmina sin impregnar y las especies A, B y C, no se han encontrado diferencias aparentes en la coloración o la textura exterior. Sin embargo, para el resto de las muestras la intensidad de coloración naranja presenta mayor intensidad según aumenta la concentración de Cl_3Fe en la disolución.

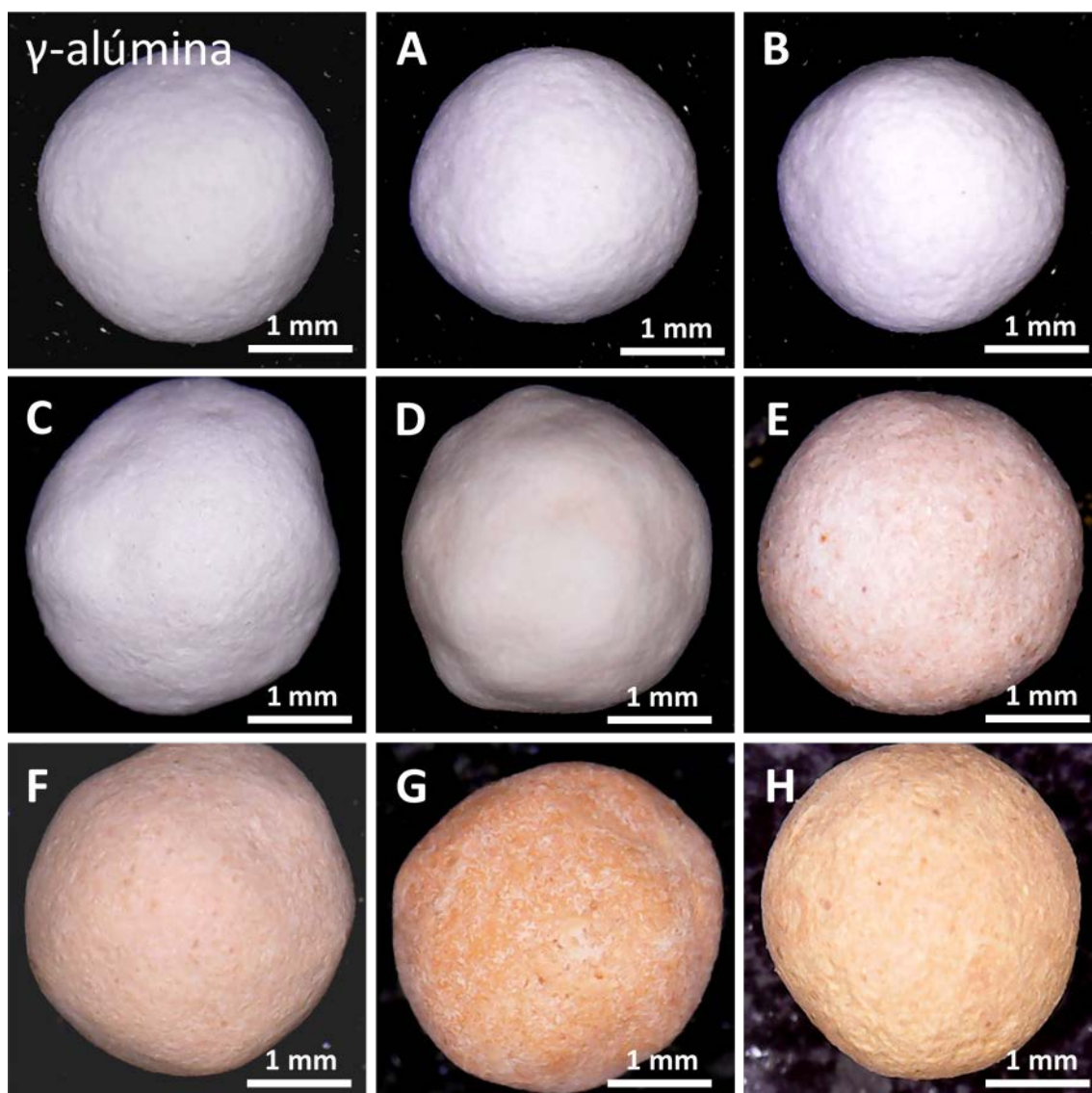


Figura 1.2.2. Aspecto exterior de las esferas de alúmina tras la etapa de impregnación con solución de $FeCl_3$. Muestras: γ -alúmina, A, B, C, D, E, F, G y H.

En la figura 1.2.3 se muestran las imágenes obtenidas mediante EDX de las muestras tipo B, E, G y H, en las que se puede constatar como el aumento concentración de hierro provoca un aumento del contenido de este metal en la superficie de las esferas de γ -alúmina, llegando incluso a producir agregados o acumulaciones puntuales en la superficie del sustrato para la muestra H.

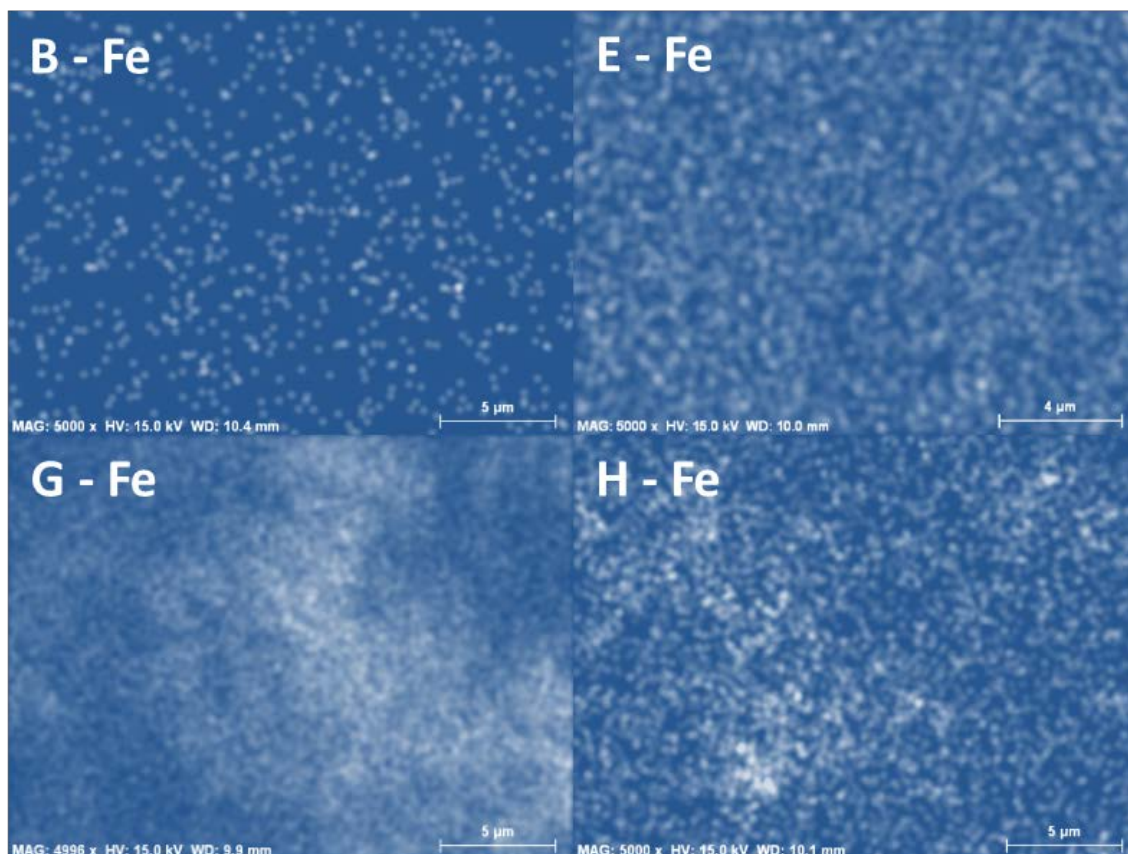


Figura 1.2.3. Imágenes de mapeo mediante EDX del contenido de hierro en la superficie de las esferas B, E, G y H.

El contenido de hierro superficial presenta valores crecientes, tomando valores similares para las especies impregnadas G y H, lo que sugiere que se ha alcanzado el nivel de saturación de hierro en la superficie de la γ -alúmina (tabla 1.2.1).

Tabla 1.2.1. Contenido porcentual de Fe medido por EDX en la superficie de las esferas B, E, G y H.

% atómico	B	E	G	H
% Fe	$0,35 \pm 0,2$	$0,74 \pm 0,3$	$4,32 \pm 0,6$	$4,26 \pm 0,7$

1.2.3. Topología de la distribución radial del hierro.

Con el objeto de estudiar la distribución radial del hierro incorporado por impregnación, se ha realizado un corte transversal a todas las especies impregnadas, cuyo resultado se muestra en las fotografías expuestas en la *figura 1.2.4*, donde se pueden diferenciar las distintas tonalidades rojizas que indican la evolución de la fijación del hierro en el interior de las esferas de γ -alúmina.

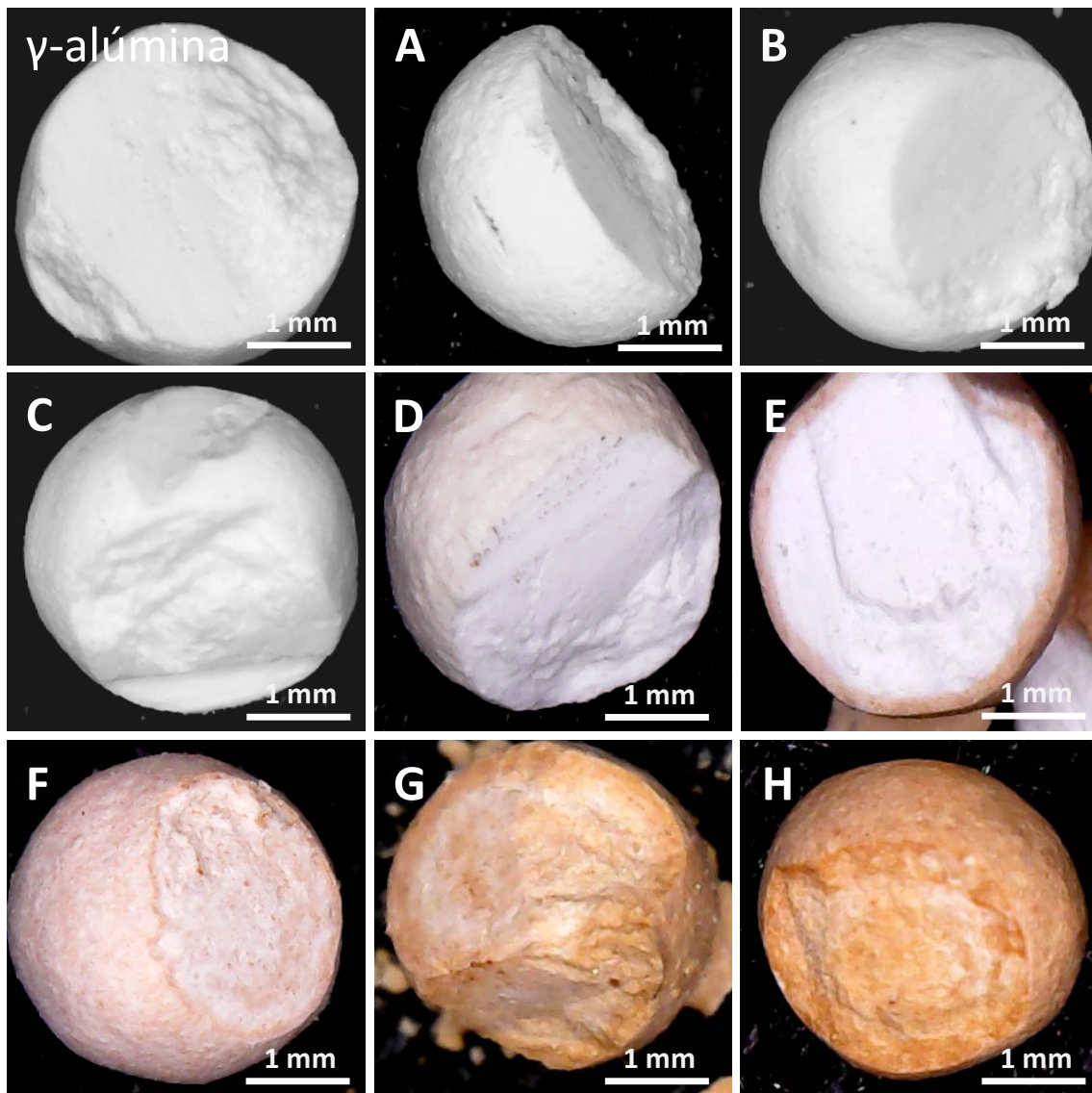


Figura 1.2.4. Aspecto interior de las esferas de Al_2O_3 tras la impregnación con solución de $FeCl_3$ y tras realizar un corte transversal. Muestras: γ -alúmina, A, B, C, D, E, F, G y H.

Del mismo modo que lo ocurrido en el análisis visual de la zona externa, no se han encontrado diferencias constatables entre la esfera de γ -alúmina y las esferas tipo A, B y C (*figura 1.2.4*), ni en las coloraciones externa o interna, ni en la textura interior de las muestras. Sin embargo, las especies impregnadas con disoluciones con mayores concentraciones de sal de hierro adquieren al menos dos zonas de diferente tonalidad.

Así, en las esferas D, E, F, G y H se distinguen dos zonas: una corona exterior y una parte interna (*figura 1.2.4*). En el caso de la esfera D la capa externa presenta un espesor de 40-50 μm , mientras que la esfera E, aumenta su espesor hasta aproximadamente 100 μm , quedando en ambos casos la parte interior con la tonalidad característica del soporte original de γ -alúmina. La esfera F presenta una capa externa de espesor similar a la capa E, pero en este caso la zona interna presenta una tonalidad naranja que indica que la disolución impregnante ha alcanzado esta zona. Las esferas G y H presentan un espesor creciente de la corona exterior, de 200 μm para la esfera G y de 300 μm para la esfera H, mientras que en el núcleo muestra una coloración anaranjada de intensidad diferenciada y creciente.

Los resultados muestran que la difusión y la fijación de la fase activa en el sólido conduce a dos zonas claramente diferenciadas entre la corona externa y el núcleo. Este comportamiento sugiere una alta coordinación entre la superficie de la γ -alúmina y el hierro (23). Al producirse la impregnación, la disolución penetra en la esfera quedándose fijada la fase activa sobre los primeros centros de coordinación que encuentra a su paso. Una vez que estos centros están ocupados, la fijación avanza hacia centros más internos, formando una capa de mayor espesor. La aparición de coloración en las partes internas de las esferas con mayor concentración de fase activa indica que la disolución es capaz de alcanzar el núcleo de la esfera, por lo que, en caso de utilizar concentraciones más diluidas, la acetona puede penetrar hasta el núcleo, quedando el principio activo fijado según encuentra puntos de coordinación con la γ -alúmina.

1.2.4. Análisis textural

Con el objetivo de conocer el efecto de la impregnación en las propiedades texturales del soporte de γ -alúmina, se ha llevado a cabo un estudio de las isotermas de adsorción y desorción con N_2 del soporte de γ -alúmina y de las esferas impregnadas A, B, C, D, E, F, G y H.

Todas las especies (*figura 1.2.5*) han presentado un perfil mesoporoso característico tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H3 según la clasificación de la IUPAC (24).

Tomando como referencia la isoterma para la esfera de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se puede observar como al aumentar la concentración de cloruro de hierro se producen escasas variaciones para las muestras con menor concentración (A, B, C y D), mientras que las especies con mayores concentraciones de hierro (E, F, G y H), conducen a un estrechamiento del ciclo de histéresis, lo que indica una ocupación de los mesoporos,

acompañado de una disminución gradual de la cantidad máxima adsorbida. Este hecho, unido al efecto de impregnación interna visto en el [apartado 1.2.3](#), permite establecer una relación entre el área superficial y la cantidad de cloruro de hierro en la estructura del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

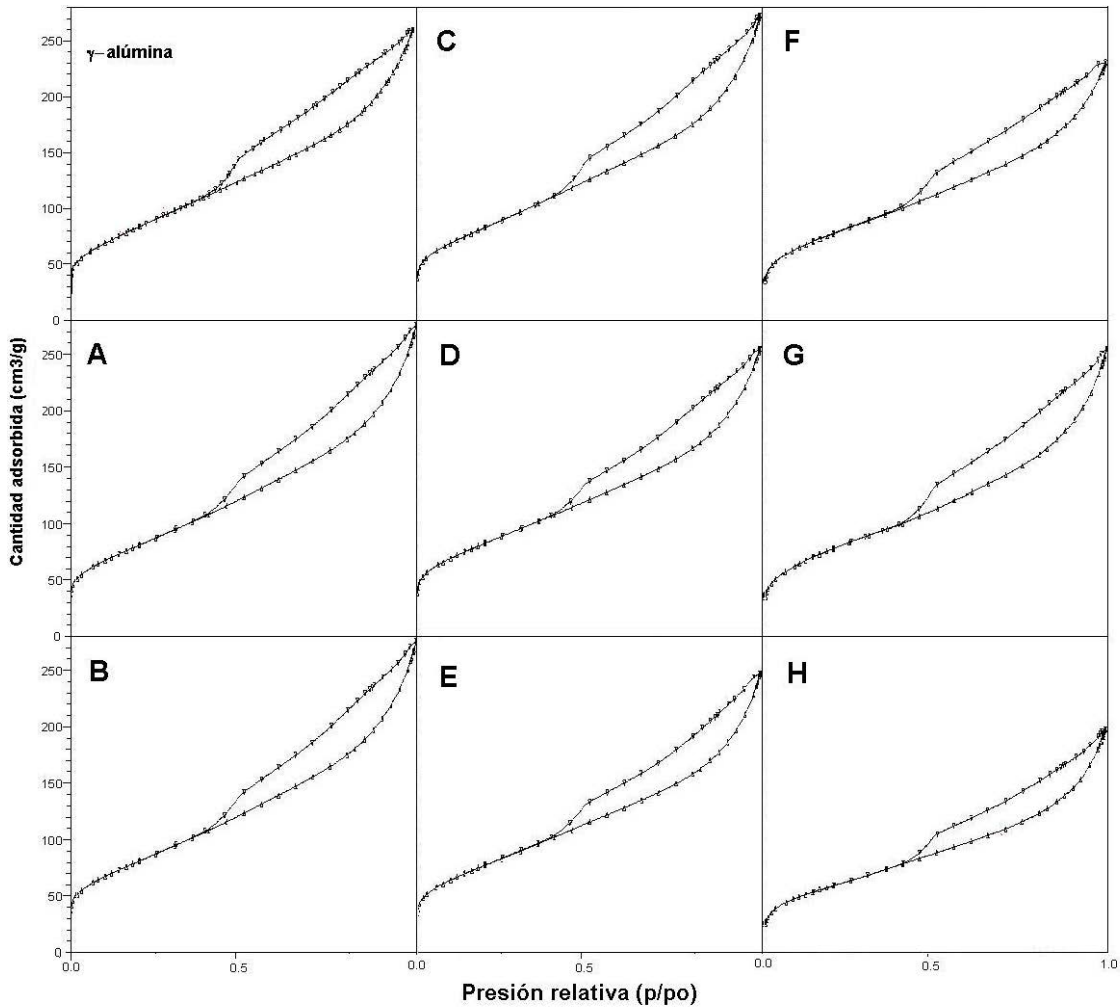


Figura 1.2.5. Isothermas de γ -alúmina y esferas tipo A, B, C, D, E, F, G y H.

En el estudio de la evolución del área superficial mediante metodología B.E.T. se ha tomado como valor de referencia la esfera de γ -alúmina sin impregnar, que presenta un valor de superficie específica de $293 \text{ m}^2/\text{g}$, y una distribución monodispersa centrada en diámetro de poro de $3,7 \text{ nm}$.

La incorporación en las esferas γ -alúmina de cloruro de hierro produce una mínima disminución del área específica en aquellas esferas impregnadas con las concentraciones de hierro $< 1\%$ (esferas tipo A, B, C, D y E), todas ellas con valores en torno a $285\text{-}290 \text{ m}^2/\text{g}$ ([figura 1.2.6](#)). Es notoria la disminución de los valores medidos de superficie específica para el resto de las esferas según aumenta la cantidad de hierro

fijada. Así, las esferas F presentan un valor de área superficial de 271 m²/g, mientras que las esferas G y H han alcanzado valores de 246 m²/g y 209 m²/g respectivamente.

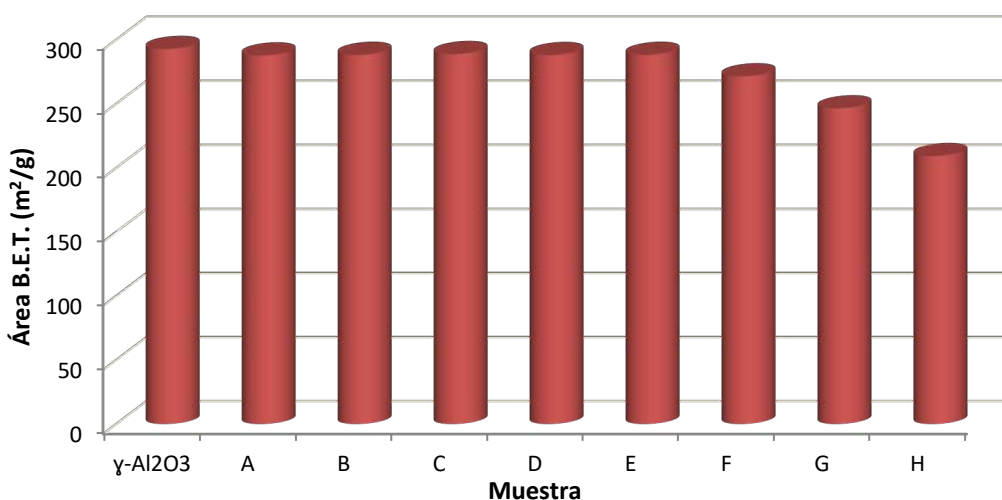


Figura 1.2.6. Evolución del área BET de las esferas de γ -alúmina, y las esferas impregnadas.

En la *figura 1.2.7* se observa la evolución de la distribución de poro para las muestras de γ -alúmina, y los distintos tipos de esferas impregnadas. Las esferas de γ -alúmina presentan una distribución de diámetro de poro con una población mayoritaria centrada en el valor de 3,7 nm, mientras que las muestras impregnadas con diferentes disoluciones de cloruro de hierro presentan una amplitud mayor de poblaciones alrededor de ese valor. No se han encontrado diferencias entre las distribuciones de poro de las muestras A y B, lo que indica que pequeñas cantidades crecientes de hierro fijado en estas esferas no producen ningún efecto notable en las características de porosidad del soporte. Las esferas impregnadas C, D, E y F presentan un leve aumento (3,8 nm) de la distribución máxima de los diámetros de poro, lo que sugiere que el precursor metálico comienza a ocupar los mesoporos más abundantes. Este efecto es más notable en la esfera F, donde se observa además una disminución de la distribución de poros con diámetros inferiores, lo que indica una oclusión o taponamiento por la presencia de especies de hierro y cloro.

Las esferas impregnadas tipo G presentan una distribución de poro ligeramente diferente a las anteriores, en la que se puede observar como decrece la contribución total de los diámetros de poro y se desplaza la principal contribución 3,6 nm. Las esferas impregnadas tipo H presentan una distribución de poro similar a la anterior, aunque la disminución de la contribución de los poros de menor diámetro sugiere una ocupación de los poros y una evolución en el efecto de taponamiento.

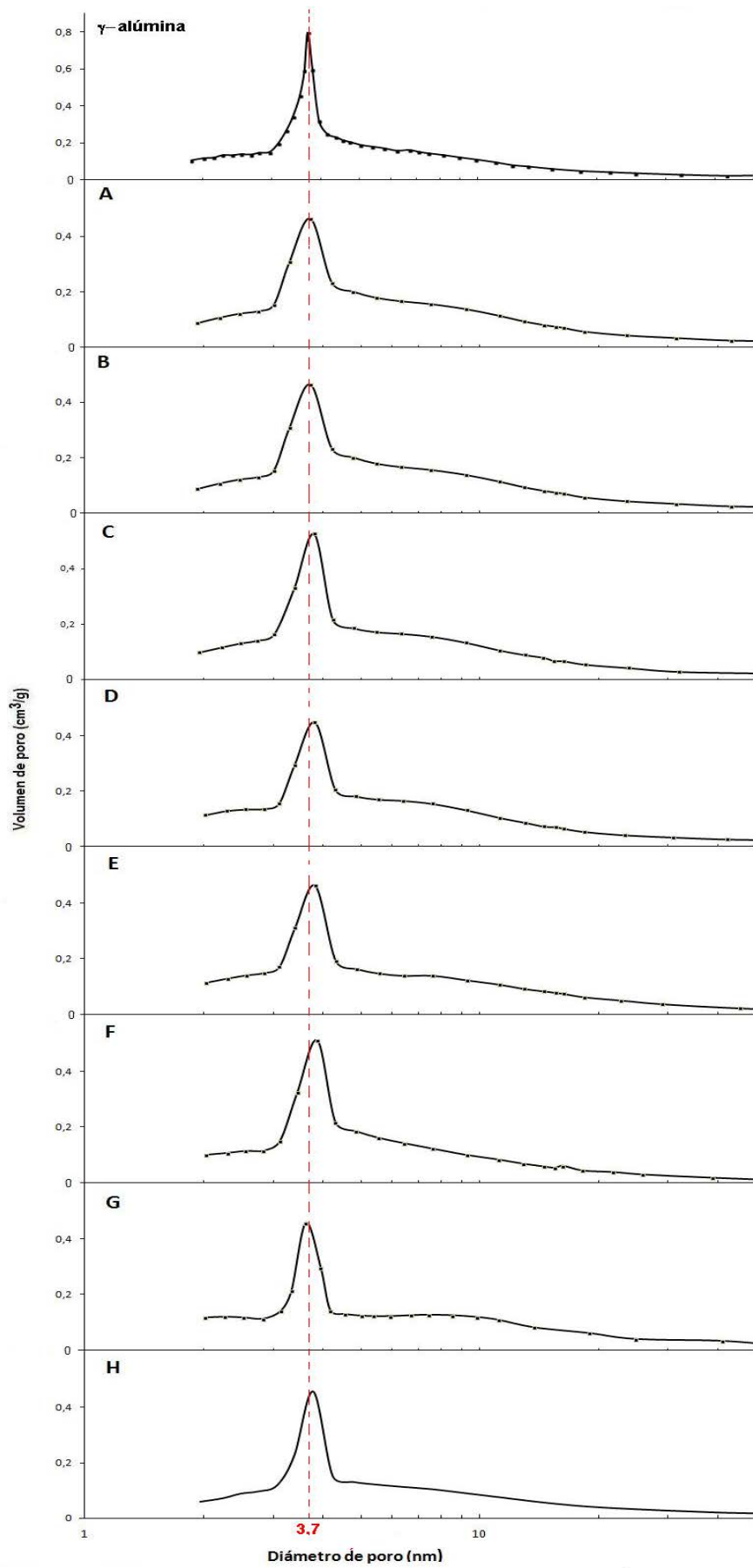


Figura 1.2.7. Distribución de los diámetros de poro en las especies γ -alúmina, A, B, C, D, E, F, G y H.

1.2.5. Desorción a temperatura programada de CO_2 .

Los *figura 1.2.8* muestran los datos obtenidos mediante espectrometría de masas de proceso de desorción de CO_2 durante el análisis termogravimétrico de las esferas de γ -alúmina comercial, y las esferas impregnadas C, D, E, G y H.

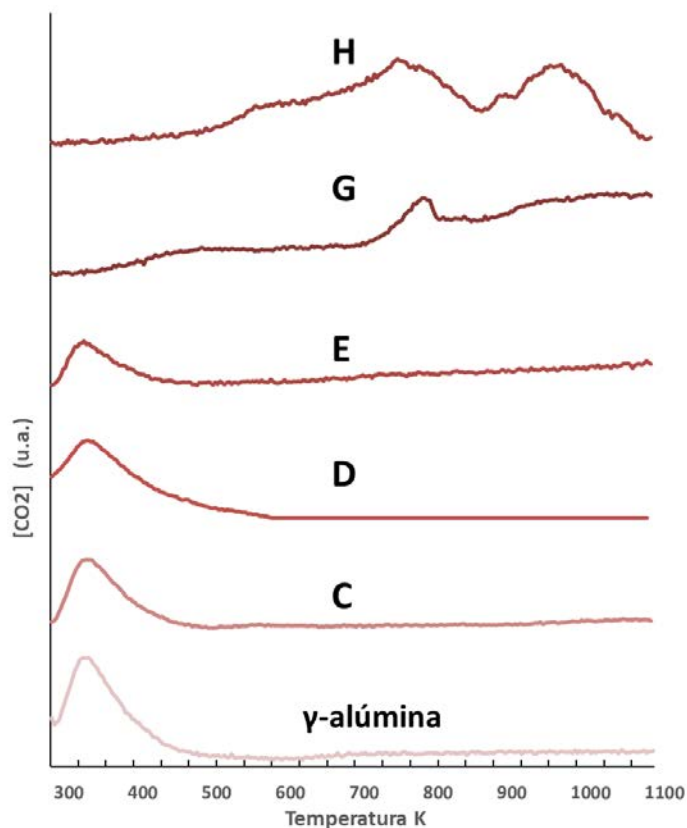


Figura 1.2.8. Aparición de CO_2 según la concentración de fase activa en el sustrato

En las muestras menor contenido de hierro (γ -alúmina, C, D, E), la aparición de dióxido de carbono se ha detectado únicamente cuando se han alcanzado temperaturas en el entorno de 350K, lo que sugiere que el dióxido de carbono se ha fijado sobre puntos básicos débiles de la estructura cristalina. En estas muestras la desorción de CO_2 ha supuesto una disminución de peso de aproximadamente 1.3%

La esfera G presenta también una desorción de CO_2 a 350K con una disminución de peso inferior que en los cuatro casos anteriores (0.4%), sin embargo, se produce otra segunda aparición de dióxido de carbono cuando se alcanzan temperaturas de 790K, habiéndose detectado a su vez la presencia de H_2O .

Los resultados sugieren que el proceso de adsorción/desorción de CO_2 está relacionado directamente con la cantidad de FeCl_3 depositado en el sustrato. Las muestras γ -alúmina, C, D y E, presentan temperaturas y cantidades adsorbidas similares, lo que indica que, en estas especies, la cantidad de cloruro férrico presente en las muestras no altera el comportamiento de la adsorción, produciéndose ésta en zonas básicas débiles. La especie G muestra un comportamiento mixto, ya que una cantidad inferior de CO_2 (0,4% del peso total) se desorbe en las mismas condiciones de baja temperatura. Este hecho sugiere que parte de las zonas básicas débiles han quedado ocupadas por la especie de hierro, bloqueando el acceso al dióxido de carbono, que queda fijado sobre la alúmina como $\text{Fe}^{3+} (\text{O}^-)_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\text{Cl}^-)(\text{HCO}_3^-)$, en cuya descomposición térmica a 785K se forma CO_2 y H_2O .

En el caso de la muestra H no se produce la ocupación de los centros débiles, probablemente debido a que todos han sido ocupados por el hierro. Se ha detectado la presencia de dióxido de carbono simultáneamente con H_2O a las temperaturas de 575K y 795K, mientras que a 985K se ha detectado la presencia única de dióxido de carbono, que ha supuesto un 2,1% del peso de la esfera original. La aparición de CO_2 a 575K acompañada de desorción de agua, puede deberse a la descarbonatación del CO_2 coordinado con las moléculas de agua que conforman esa especie química y a la deshidratación del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en exceso que no ha quedado coordinado con la γ -alúmina, respectivamente. De igual modo que en el caso de la muestra G, se produce la aparición de CO_2 y H_2O a 794K, por la descomposición especies carbonatadas de hierro fijado a la γ -alúmina. Finalmente se produce la aparición de CO_2 a 985K sin que se haya detectado la presencia de H_2O , lo que sugiere que se produce la descomposición térmica de alguna especie carbonatada con un mayor grado de coordinación que los compuestos anteriormente aparecidos.

2. ESFERAS HÍBRIDAS C@AL₂O₃.

Una vez estudiado el sistema Fe/ γ -alúmina en el *apartado 1* de este *Capítulo III*, se ha procedido a estudiar el crecimiento catalítico de sustancias nanocarbonosas sobre dicho sistema, y las características de las esferas híbridas C@Al₂O₃. Para dicho estudio se han analizado cuatro variables en la síntesis de estos materiales: La temperatura de operación, la concentración de precursor de carbono (acetileno) en la corriente de alimentación, la concentración de hierro en la esfera impregnada y el tiempo de reacción.

2.1. TEMPERATURA DE REACCIÓN.

Se han realizado la síntesis de esferas híbridas C@Al₂O₃, mediante la descomposición de acetileno sobre las esferas impregnadas a las temperaturas de 723K, 823K, 923K, 1023K y 1123K (*Tabla 1.2.1*).

Todos los materiales híbridos sintetizados han presentado un patrón común de crecimiento del material carbonoso, con un aspecto externo completamente negrozco que indica un perfecto cubrimiento del soporte de alúmina. Por otro lado, todos los híbridos han presentado flotabilidad en agua, lo que sugiere que su cubrimiento ha sido completo, ya que, de lo contrario, el agua penetraría en los poros de la alúmina aumentando su densidad y provocando su inmersión.

2.1.1. Propiedades mecánicas.

Las esferas híbridas C@Al₂O₃ preparadas a temperaturas inferiores a 1123K han presentado estabilidad mecánica y un recubrimiento carbonoso completo, con un peso adicional de 20%-30%. Por el contrario, las esferas preparadas a 1123K se han mostrado mecánicamente inconsistentes e inestables, presentado una extraordinaria fragilidad y su fragmentación y desmenuzamiento tras cualquier manipulación, derivando en un sólido pulverulento. En la *figura 2.1.1*, se puede observar como la muestra G524 (híbrido C@Al₂O₃ tipo G, sintetizado a 1123K, durante 30 minutos de reacción utilizando 40 mL de C₂H₂), se encuentra recubierta completamente de material carbonoso, distinguiéndose en su superficie agrietamientos que indican una pérdida de las condiciones de estabilidad estructural, lo que provoca su rotura.

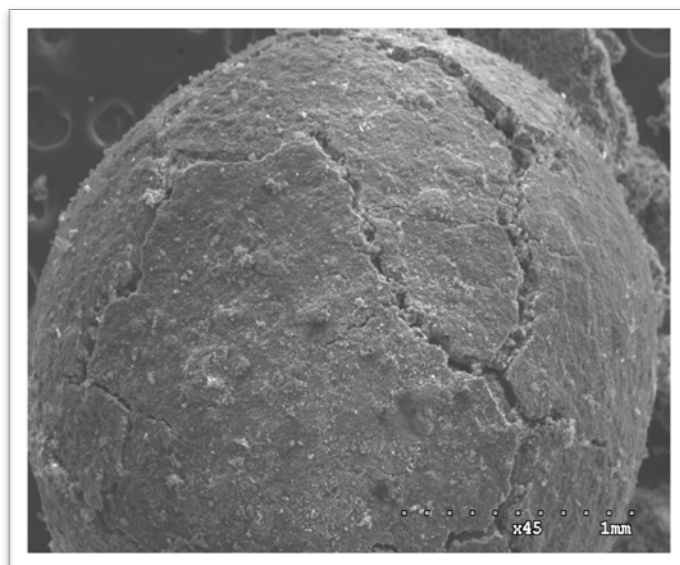


Figura 2.1.1. Microscopía de barrido (SEM) de la muestra G524.

El fenómeno de fragmentación observado en este tipo de híbridos puede atribuirse a una combinación de factores en los que tiene especial relevancia la presencia de hierro. Por un lado, es destacable el aumento de tamaño de partícula observado en la esfera de γ -alúmina comercial tratada a 1123K (*tabla 1.1.4*). Por otro lado, se encuentra documentado como el crecimiento de nanoespecies carbonosas en soportes porosos produce fenómenos de fragmentación (25)(26), no produciéndose dicho fenómeno en aquellos casos en los que se utiliza un soporte no poroso (27) (28).

El hierro presente en la esfera de la alúmina pasa a formar parte de la estructura cristalina de la misma, bien por ocupación de los centros básicos de Lewis o bien como sustitución de átomos de aluminio que ocupan posiciones más o menos superficiales en la estructura reticular de la γ -alúmina (29). El crecimiento de especies nanocarbonosas sobre la fase activa conlleva la formación de carburos de hierro, lo que provoca modificaciones en las condiciones reticulares del soporte. Esto unido a las transiciones de la alúmina por la acción de la temperatura hacia fases que forman conglomerados cristalinos y proporcionan una menor estabilidad, conlleva que las nuevas estructuras cristalinas presenten una composición que provoca inestabilidad mecánica y fragmentación.

Es fundamental en el objetivo de este estudio la obtención de esferas híbridos que presenten una estabilidad mecánica que permita su posterior manipulación en cargas de reactores y otros equipos industriales, por lo que quedan descartadas éstas condiciones de preparación a temperaturas de 1123K.

2.1.2. Morfología y estructura externa.

2.1.2.1. Microscopía electrónica (SEM Y TEM).

La *figura 2.1.1* muestra el aspecto superficial de híbridos C@Al₂O₃ sintetizados a 723K, 823K, 923K, 1023K, a partir esferas impregnadas tipo G, con un tiempo de incorporación de material carbonoso de 30 minutos, utilizando una corriente de C₂H₂ a presión atmosférica con un caudal de 40 mL/min (esferas híbridas G124, G224, G324 y G424).

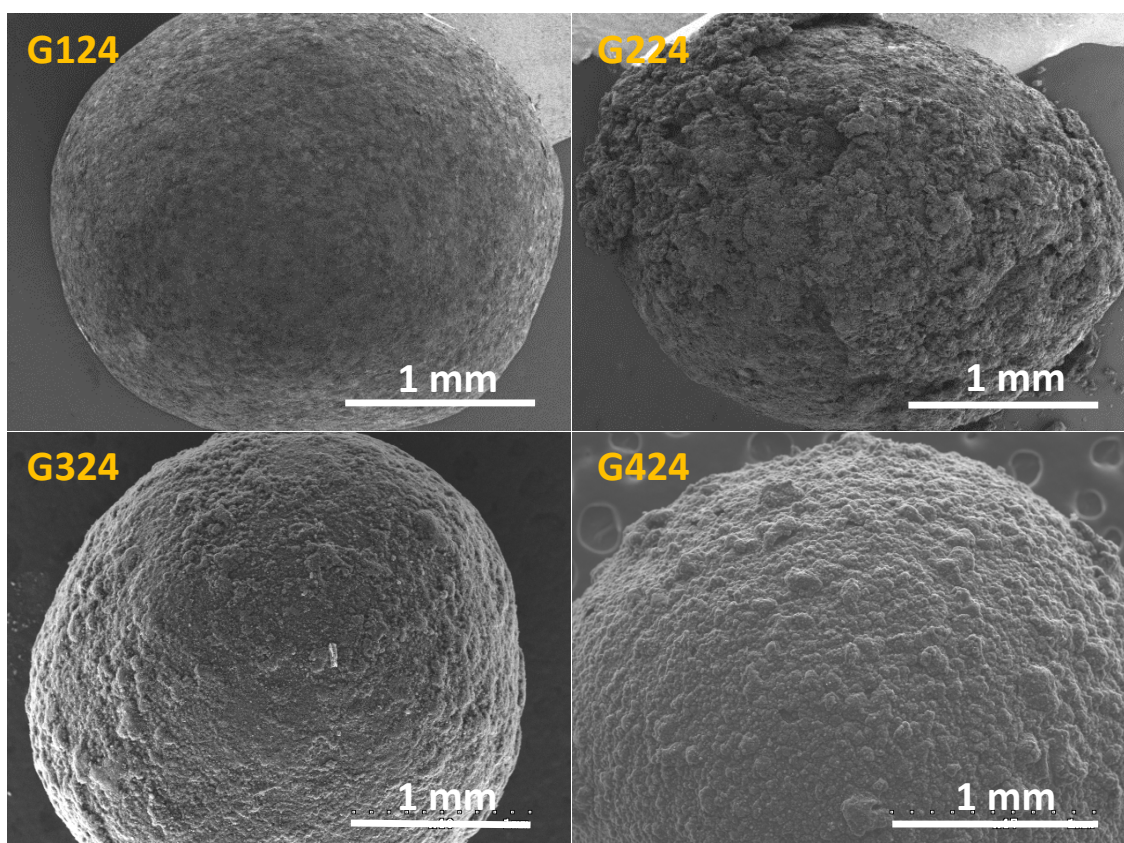


Figura 2.1.2. Microscopía de barrido (SEM) a 30 aumentos de los híbridos G124, G224, G324 y G424.

En el análisis microscópico realizado a 30 aumentos (*figura 2.1.2*) se puede observar como el híbrido preparado a 723K (G124) ha mostrado un cubrimiento homogéneo de sustancias carbonosas, en el que no es posible identificar áreas de diferente textura que indiquen crecimiento de diferentes materiales carbonosos.

Asimismo, la muestra híbrida G224 presenta igualmente una cobertura completa alrededor de la esfera de alúmina, observándose en algunas zonas el desprendimiento de parte de la cobertura carbonosa.

De manera diferente, la esfera híbrida G324 ha mostrado una cobertura heterogénea, con zonas donde se observan crecimientos de diferente espesor, con mejor fijación entre la cobertura carbonosa y el sustrato de la esfera de alúmina.

Por último, la muestra preparada a 1023K (G424) ha presentado una cobertura densa y amplia, con crecimientos de diferentes espesores, sobre toda la superficie del sustrato de alúmina.

Las imágenes con resolución entre 25.000 y 100.000 aumentos han permitido detallar las características aparecidas inicialmente.

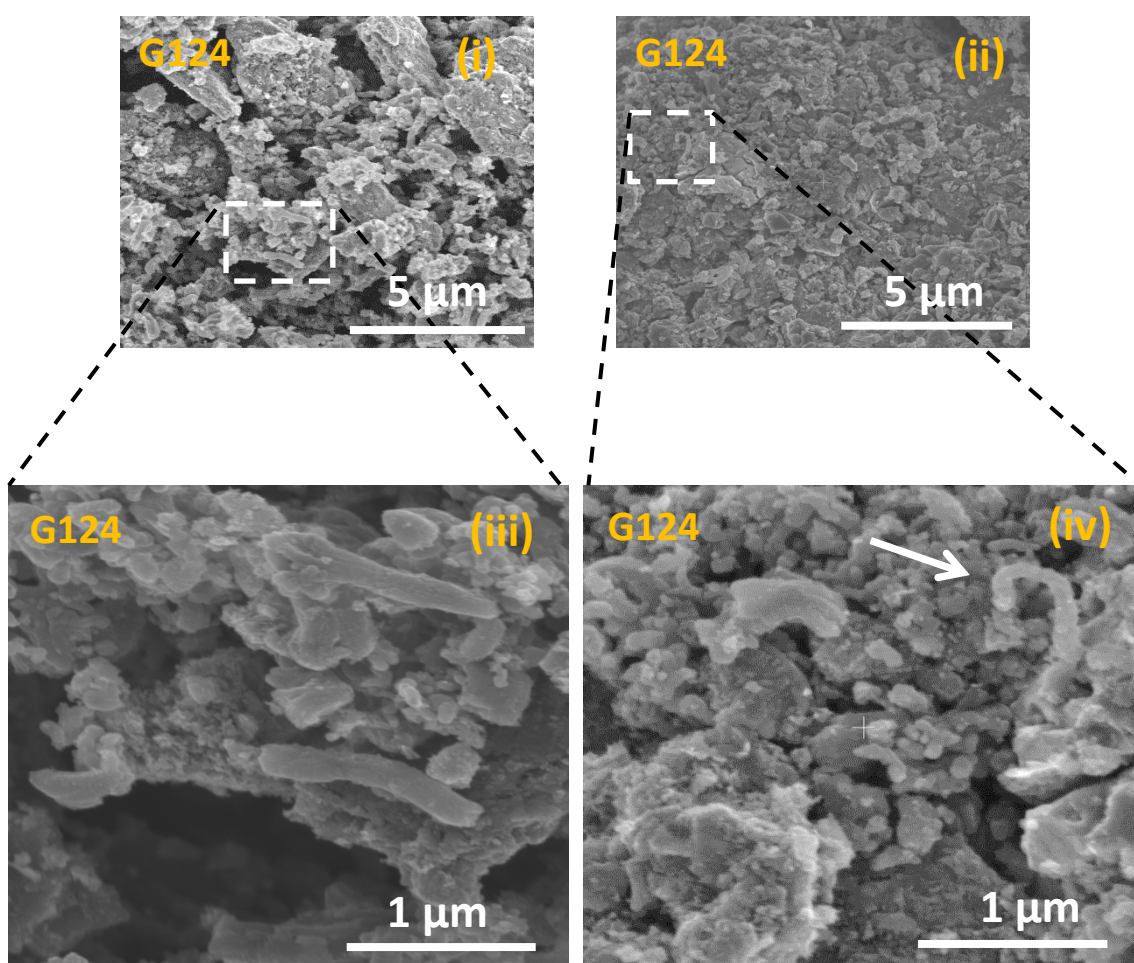


Figura 2.1.3. Imágenes por microscopía SEM de la superficie de la esfera híbrida preparada a 723K (G124).

En la muestra G124 (figura 2.1.3) se observa una cobertura completa del sustrato que indica que la alúmina se encuentra completamente recubierta por especies carbonosas. Destaca la aparición aislada de especies de estructura tubular, aunque con una morfología poco definida (figura 2.1.3 (i y ii)). En algunos casos, las especies aparecidas presentan un desarrollo lineal, con una longitud de hasta 1 μm y un diámetro en el entorno de los 200 nm (figura 2.1.3 (iii)). En otras zonas de la superficie de la esfera

se observan especies en las que no se deduce un claro patrón de crecimiento, presentando una morfología nanotubular poco definida, con protuberancias de tamaño variable que sugieren una dirección errática de crecimiento (*figura 2.1.3 (iv)*).

La aparición de manera masiva y homogénea de estructuras carbonosas nanoestructuradas a presión atmosférica y temperaturas relativamente bajas (723K) con mayores tiempos de reacción (6 horas), fue reportada en estudios previos (30) (31).

Las muestras obtenidas a una temperatura de operación a 823K (G224) han mostrado diferencias notables con respecto las especies G124 (*figura 2.1.4*).

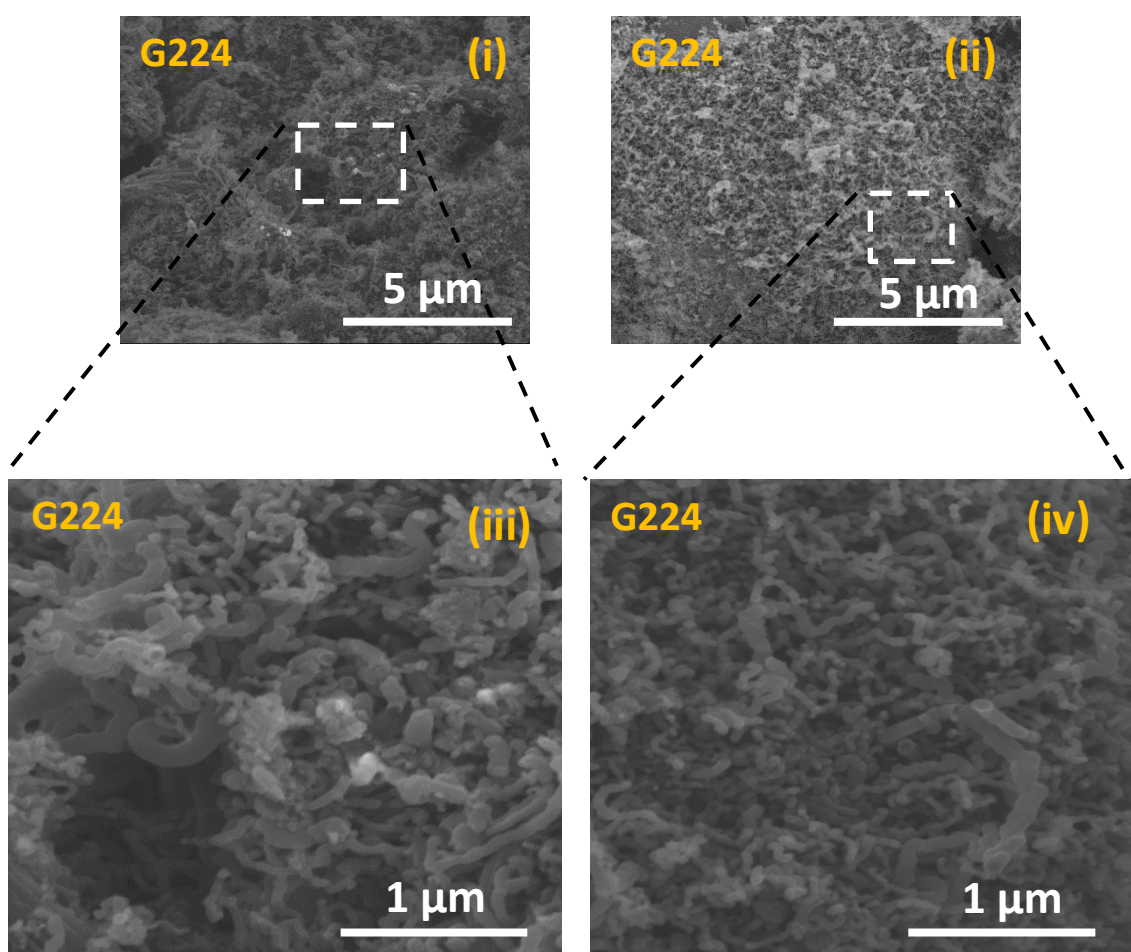


Figura 2.1.4. Imágenes por microscopía SEM de la superficie de la esfera híbrida preparada a 823K (G224).

Es destacable, tal y como se puede observar en las imágenes captadas a 25.000 aumentos, la aparición sobre la superficie del sistema Fe/ γ -alúmina de una población densa de nanoestructuras que cubren completamente la superficie del soporte, (*figura 2.1.4 (i y ii)*). En las imágenes obtenidas mediante microscopía de barrido a 100.000 aumentos del híbrido G224, se puede observar con mayor detalle la superficie del sustrato poblada de especies carbonosas nanoestructuradas (*figura 2.1.4 (iii y iv)*). Como característica común a todas las especies presentes en la muestra cabe destacar

la falta de linealidad y orientación en su desarrollo, lo que otros autores sugieren que es debido a una baja velocidad de formación (26). Esta heterogeneidad en la orientación, unida a la masiva proliferación de especies sobre el sustrato, origina la aparición de un entramado de aspecto denso.

Las nanoestructuras tubulares observadas en mediante la microscopía SEM de la muestra G224, pueden clasificarse según su morfología y diámetro en dos grupos principales, por un lado se presenta un grupo de fibras cuyo diámetro registra valores alrededor de los 45 nm y por otro un grupo con diámetros de alrededor 120 nm. La longitud de las fibras obtenidas no es cuantificable, dado que gran parte de las mismas se encuentra inmersa en la parte interna de los agregados y no es posible identificar individualmente el origen y el final de las fibras, si bien las partes visibles presentan una longitud del orden de unidades de micra.

Cabe destacar que ambos grupos de fibras presentan tramos en los que las paredes aparecen lisas y rectas, coexistiendo con otros en los que se distinguen diferentes diámetros, proporcionando una impresión visual de aparición de protuberancias. Este efecto óptico tiene su origen en el constante cambio de las direcciones de crecimiento de las nanoestructuras carbonosas, lo que origina que la fibra adquiera un aspecto lobular.

Las imágenes obtenidas por microscopía TEM de las nanoestructuras carbonosas presentes en el híbrido G224, muestran en detalle la variedad de especies aparecidas según su diámetro (*figura 2.1.5*). En la *figura 2.1.5 (i)* pueden distinguirse dos especies con nanoestructuras perfectamente diferenciadas: por un lado, aparecen estructuras de pequeño diámetro (*círculo*), de alrededor de 25 nm y con una longitud de una micra; por otro lado, aparecen estructuras con mayor diámetro (*cuadrado*), de entre 50–60 nm de diámetro y una longitud superior a 1 μm . Una ampliación de mayor resolución se muestra en la *figura 2.1.5 (ii)*, donde se observan dos estructuras; una de ellas de aspecto lobular y menos regular y otra que presenta una pared lisa y tubular. En la zona interior de las fibras y a lo largo de su desarrollo longitudinal se observa una zona hueca, paralela a las paredes exteriores de la fibra. Esta morfología permite identificar y clasificar a estas especies como nanotubos o nanofibras de carbono.

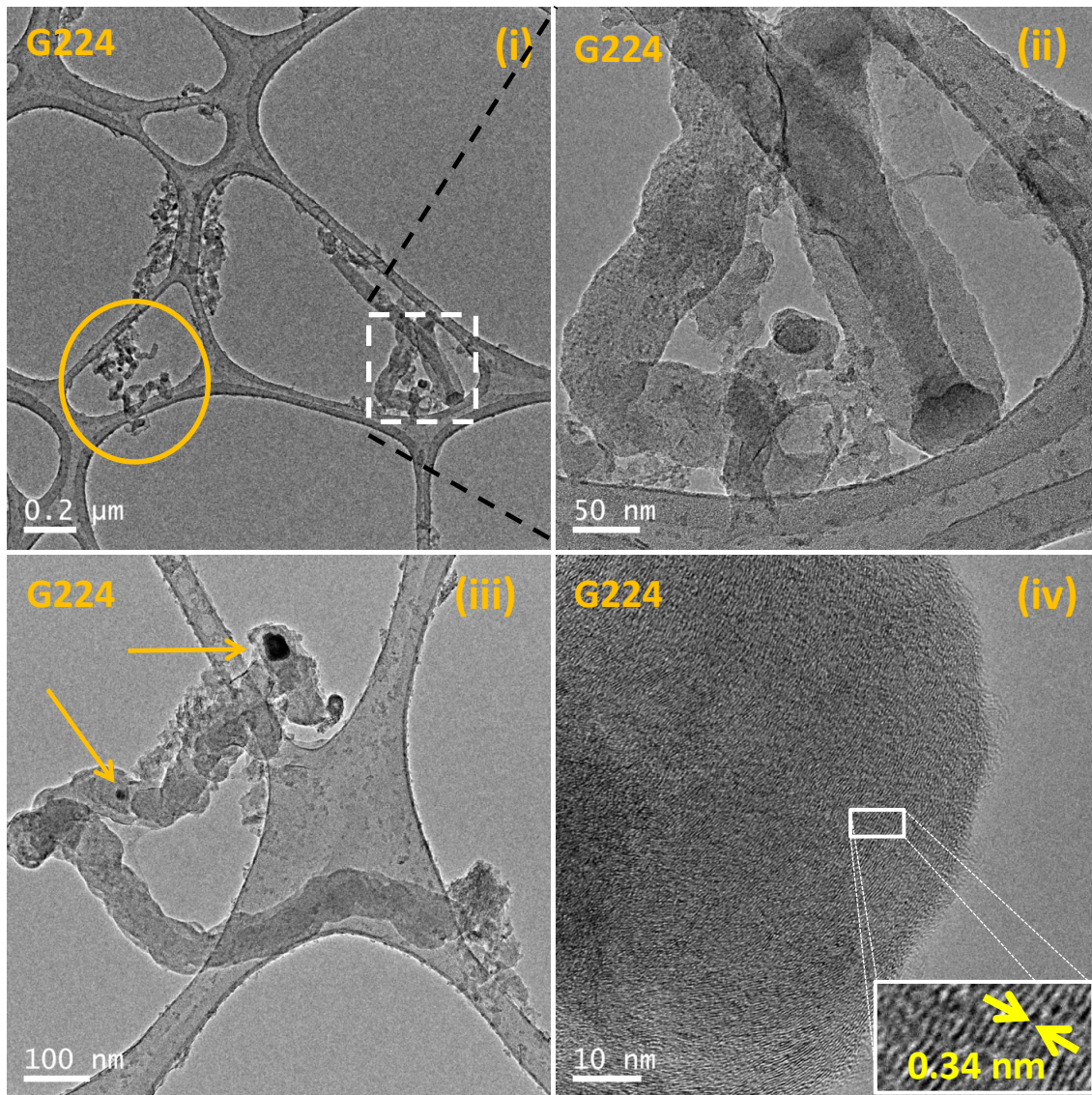


Figura 2.1.5. Imágenes TEM de las especies de carbono presentes en la muestra G224.

La *figura 2.1.5 (iii)* muestra una estructura de tamaño y forma similar a los anteriormente analizados, asimilable a una nanofibra de carbono, con un diámetro de 65 nm y de una longitud de 1,2 μm. Destaca en esta imagen la aparición de dos zonas oscuras en el interior de la nanofibra, cuya proveniencia pueden ser partículas de hierro (*flechas*). La aparición de este tipo de inclusiones se ha observado en otras imágenes de otras fibras.

Finalmente, en la *figura 2.1.5 (iv)* puede observarse los planos que conforman las paredes de las nanofibras de carbono, en las que se puede distinguir sus diferentes orientaciones a lo largo de dirección longitudinal. La variación de orientación de los planos tiene como consecuencia el cambio en la dirección de crecimiento, lo que conduce a las fibras a presentar una morfología fibrilar heterogénea. La separación entre capas (*figura 2.1.5 (iv) recuadro inferior*) ha presentado un valor de 0,34 nm, distancia

característica de separación entre láminas gráficas que forman las estructuras de nanotubos y nanofibras de carbono (32) (33).

Las especies formadas a la temperatura de 923K (G324) han mostrado un crecimiento de nanoestructuras de carbono más homogéneo que a 723K y 823K (figura 2.1.6).

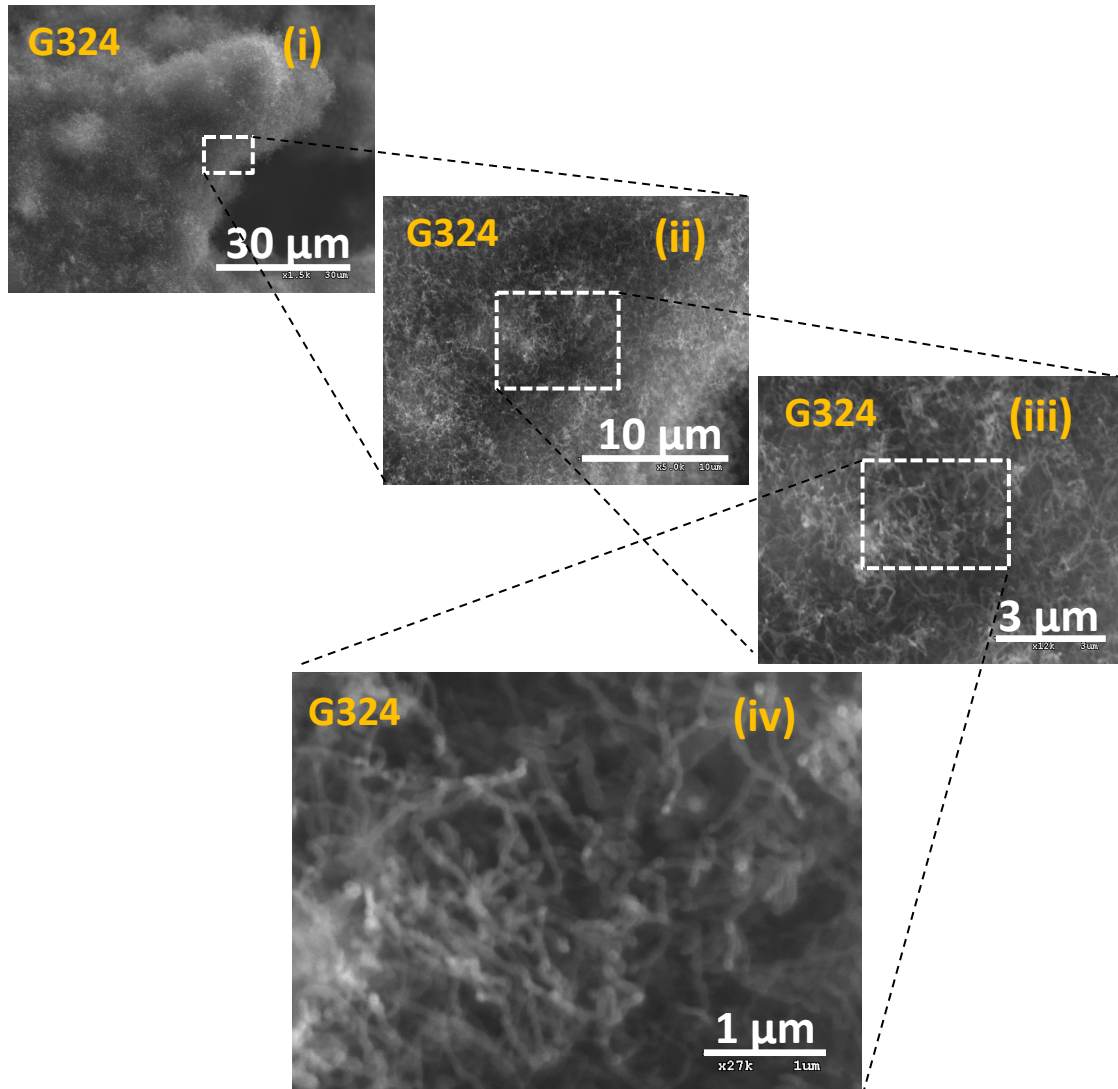


Figura 2.1.6. Imágenes por microscopía SEM de la superficie de la esfera híbrida preparada a 923K (G324).

Las imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión (TEM) han mostrado como las especies formadas sobre la superficie de la esfera híbrida reúnen las condiciones morfológicas para ser consideradas como nanofibras de carbono (figura 2.1.7).

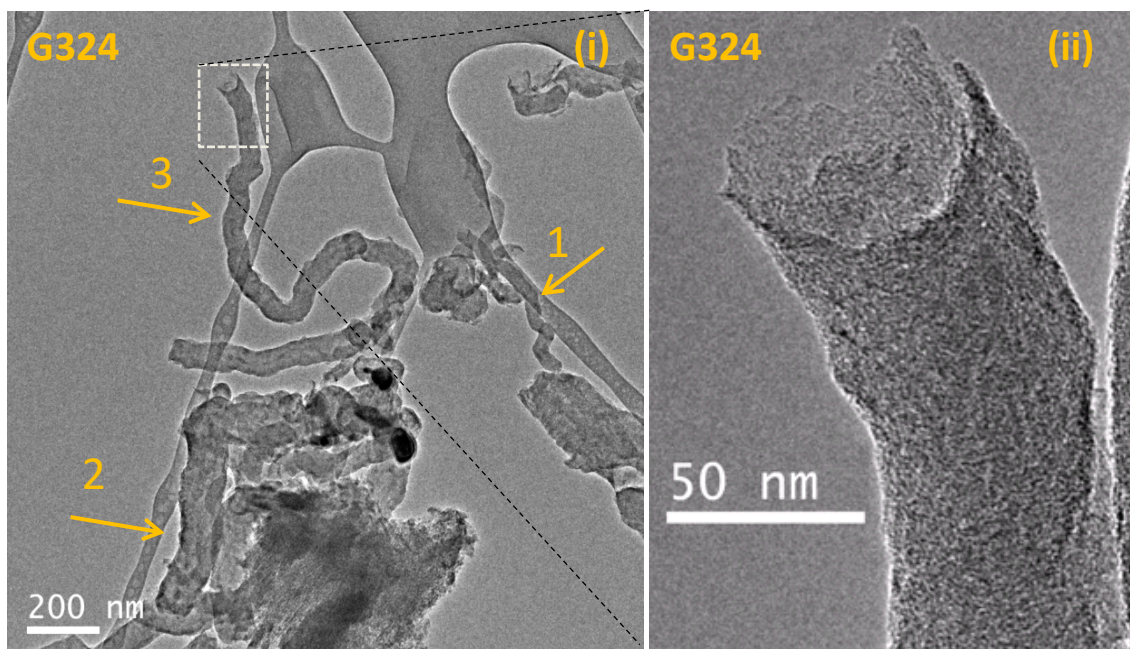


Figura 2.1.7. Imágenes TEM de las especies de carbono aparecidas en la muestra G324.

La figura 2.1.7 (i) muestra las diferentes nanoestructuras de carbono presentes en el híbrido G324. Una primera especie ha presentado un diámetro de 35 nm y una longitud de 1 μm (figura 2.1.7 (i1)), con un aspecto longitudinal similar a las especies obtenidas a 823K, aunque presenta un diámetro superior. Aparece una segunda morfología de nanofibra de carbono con un mayor diámetro (100 – 125 nm) y una longitud cercana a las 2 μm (figura 2.1.7 (i2)), en cuyo interior se pueden observar zonas negras atribuibles a partículas de catalizador o fase activa. Junto a estas nanoestructuras se observan una cantidad importante de sólidos amorfos, sin una morfología característica. Por último, aparece una tercera especie, con una longitud superior a 2 μm y un diámetro de 50 nm, en la que se puede distinguir un canal interno (figura 2.1.7 (i3)). Esta nanofibra presenta en su extremo una abertura en forma de cuña abierta, en la que no se observa la presencia de fase activa, característica de las nanofibras (figura 2.1.7 (ii)).

La figura 2.1.8 también muestra el detalle de los extremos de las nanoestructuras de carbono formadas en el híbrido G324, en la que vuelven a aparecer nanofibras con forma de cuña. Sin embargo, un detalle de la pared de la fibra (figura 2.1.8 (ii)) muestra como algunos de los planos siguen una dirección paralela a las paredes de la fibra (figura 2.1.8 (ii1)), adaptándose a la curvatura que adquiere la fibra en su crecimiento, mientras que otros planos permanecen en sentido perpendicular (figura 2.1.8 (ii2)), o incluso sin un patrón claro respecto al vector de crecimiento (figura 2.1.8 (ii3)), cambiando constantemente su dirección. La distancia entre dichos planos mantiene nuevamente un valor de 0,34 nm

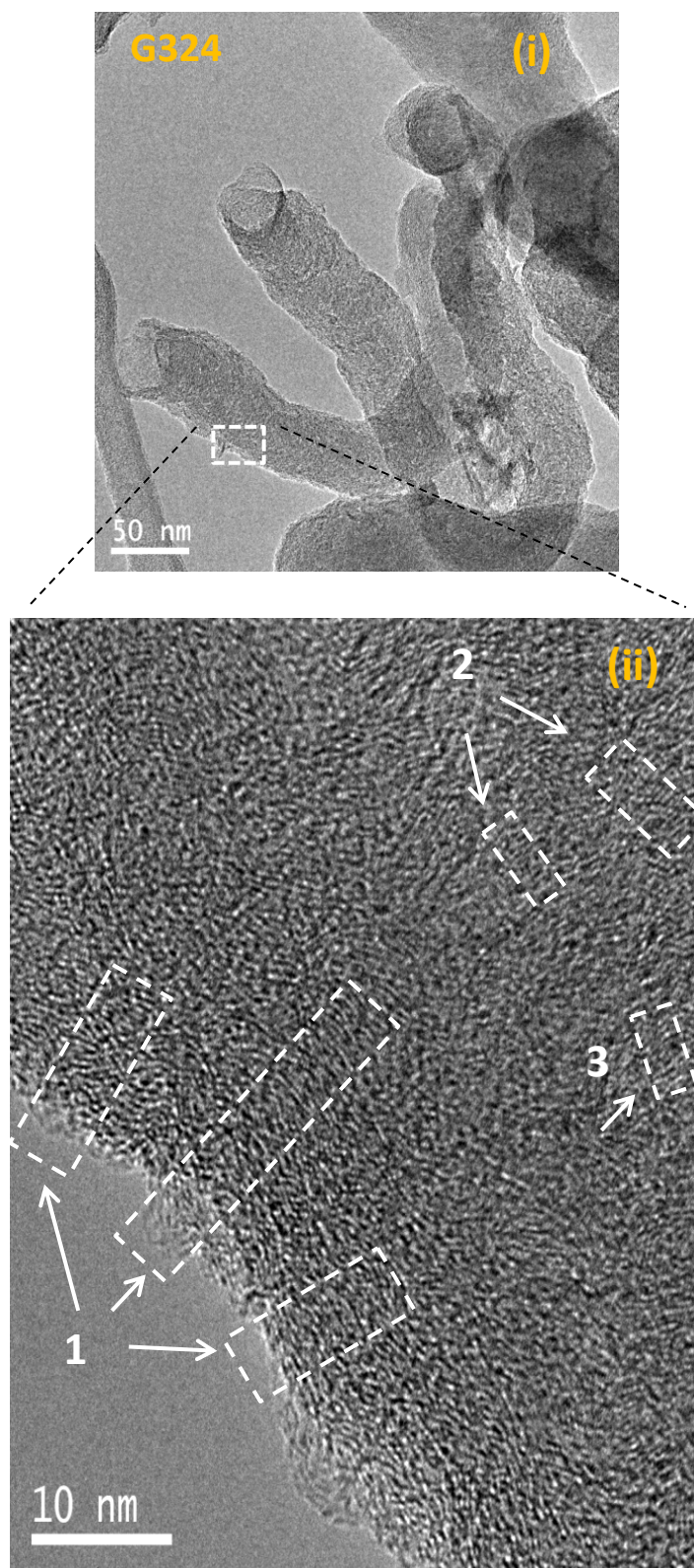


Figura 2.1.8. Imágenes TEM de las especies de carbono aparecidas en la muestra G324.

El análisis mediante microscopía electrónica de la superficie de los híbridos C@Al₂O₃ preparados a 1023K (G424) muestra similitudes con las nanoestructuras observadas en el híbrido G324 (figura 2.1.9).

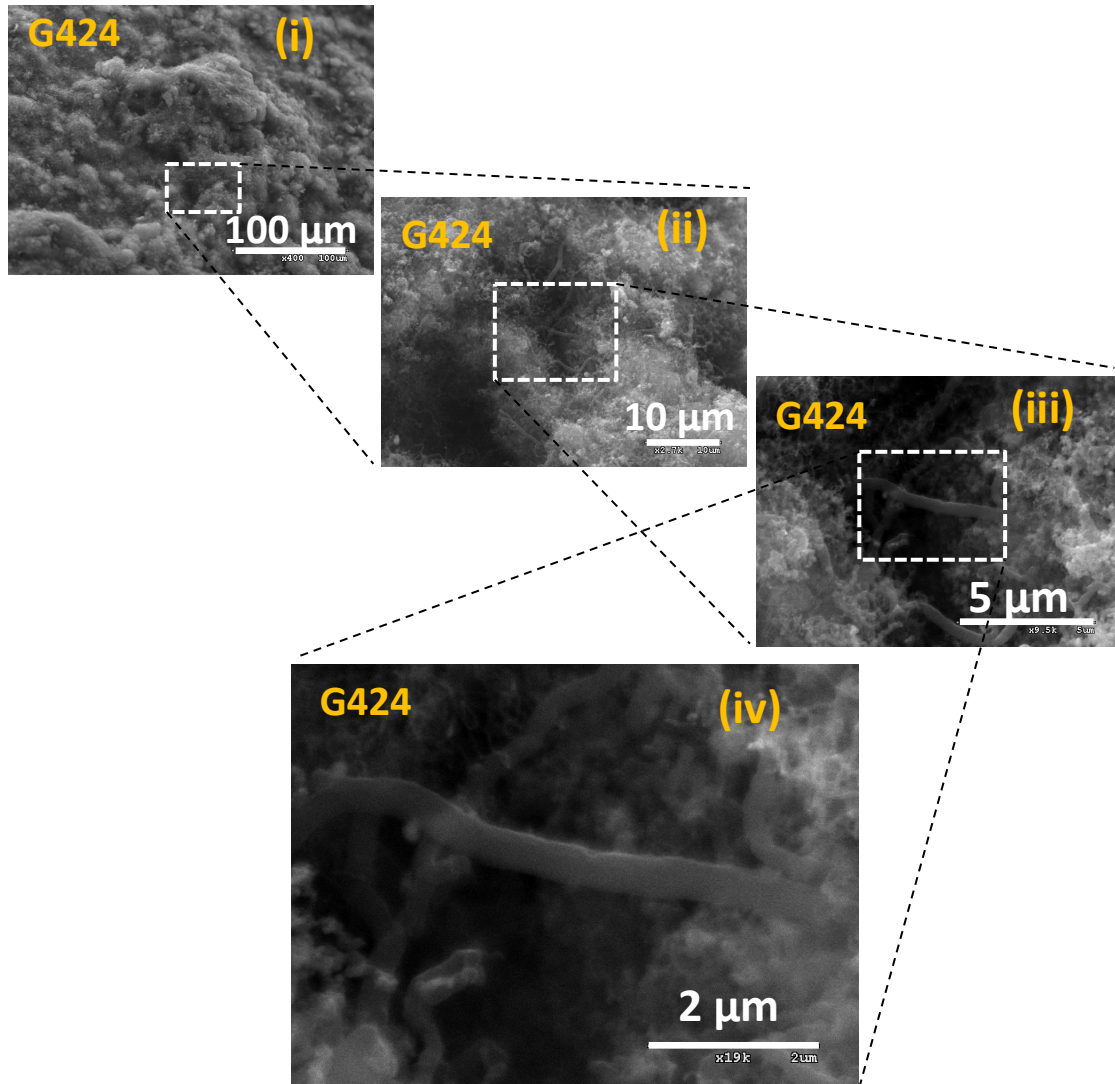


Figura 2.1.9. Imágenes de microscopía SEM de la superficie de la esfera híbrida preparada a 1023K (G424).

En la *figura 2.1.9 (i)* se observa como la superficie de la esfera de alúmina presenta una cobertura extensa de especies carbonosas. En imágenes tomadas con mayores aumentos (*figura 2.1.9 (ii)*) puede determinarse que las especies tienen estructura nanotubular. En las zonas donde aparecen dichas nanofibras se pueden distinguir dos especies: una primera de mayor población que ha crecido sin un patrón común, presentando constantes cambios de dirección y con un diámetro aproximado de 50 nm (*figura 2.1.9 (iii)*); y una segunda especie, menos numerosa (*figura 2.1.9 (iv)*), que presenta mayor linealidad y un diámetro de entre 200-300 nm. Para ambos tipos de nanoestructuras no es posible determinar la longitud debido a su constante entrelazamiento. El análisis de las imágenes obtenidas por microscopía TEM de estas muestras permite la observación de diferentes detalles significativos relativos a su estructura (*figura 2.1.10*).

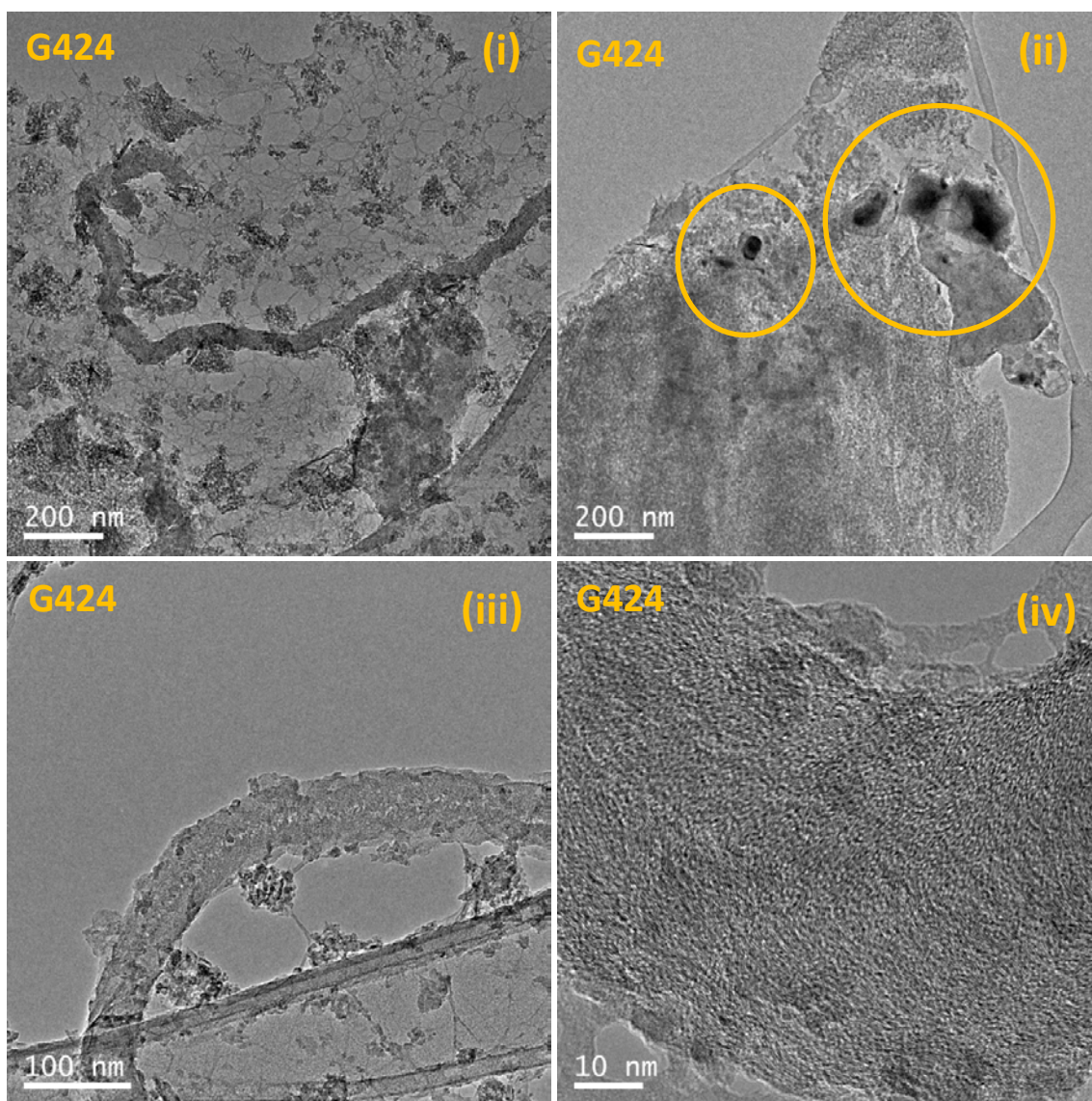


Figura 2.1.10. Imagen TEM de las estructuras carbonosas de la muestra G424.

En la *figura 2.1.10 (i)* se muestra una estructura nanotubular de 50 nm de diámetro, y una longitud superior a los 2 μm, junto a diferentes conjuntos disgregados de nanoespecies de menores dimensiones. Como en todas las demás especies aparecidas a menores temperaturas, las nanoestructuras de carbono han presentado un patrón de crecimiento aleatorio, aunque en este caso con menor número de cambios de dirección, lo que le confiere un aspecto más lineal.

Además, se pueden observar partículas de catalizador encapsuladas dentro de capas de pocos nanómetros de espesor (*figura 2.1.10 (ii)*). Estas encapsulaciones pueden tener un efecto directo en la cantidad de nanoespecies de carbono formadas, ya que su enclaustramiento impide que las partículas de hierro actúen como centros activos donde se produzca el crecimiento de las nanofibras, disminuyendo su producción por desactivación (34).

En la *figura 2.1.10 (iii)* se puede observar con mayor detalle la aparición de un canal interior en una nanofibra de 50 nm de diámetro, cuya morfología exterior es poco regular. Los planos que forman las nanoestructuras presentan diferentes direcciones a lo largo y ancho de su estructura (*figura 2.1.10 (iv)*), sin ninguna relación aparente entre ellas, lo que impide determinar el tipo de nanofibra de carbono formada.

La *tabla 2.1.1* muestra un resumen de las características de las nanoestructuras observadas por microscopía. Los análisis los híbridos mediante microscopía SEM han permitido observar el crecimiento de especies fibrilares a las cuatro temperaturas de síntesis, observándose diferentes morfologías según la temperatura de estudio. La microscopía TEM ha mostrado la presencia de nanofibras de carbono, con una estructura gráfica, para las especies sintetizadas a las temperaturas más altas.

Tabla 2.1.1. Dimensiones de las fibras obtenidas

Esfera híbrida	Diámetro	Longitud
G124	Especies sin forma definida. Fibras no verificadas	
G224	25 nm 45 - 60 nm 120 nm	1 - 2 μm
G324	35 nm 50 - 70 nm 100 - 120 nm	2 - 10 μm
G424	50 nm 200 - 300 nm	2 - 10 μm

2.1.2.2. Espectroscopía RAMAN

Con el objetivo de conocer la evolución de las condiciones estructurales de las muestras obtenidas en función de la temperatura de operación, se ha estudiado mediante espectroscopía RAMAN la estructura externa de los híbridos C@Al₂O₃ sintetizados a 723K, 823K, 923K y 1023K (*figura 2.1.11*), a partir esferas impregnadas tipo G, con un tiempo de incorporación de material carbonoso de 30 minutos y 40 mL/min de C₂H₂ (esferas híbridas G124, G224, G324 y G424).

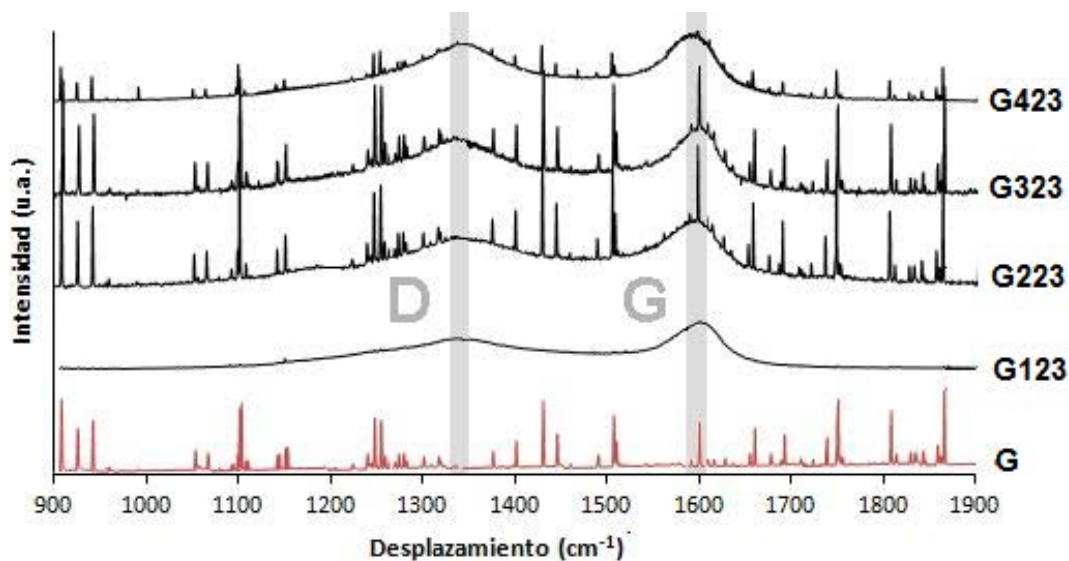


Figura 2.1.11. Espectros RAMAN de las muestras G, G124, G224, G324 y G424.

El soporte de γ -alúmina impregnado tipo G presenta una gran cantidad de picos de diferente intensidad en el intervalo de desplazamiento Raman estudiado (figura 2.1.11).

Por otra parte, los híbridos $C@Al_2O_3$ muestran un espectro característico de especies con estructuras gráficas (figura 2.1.11) que presenta dos bandas características principales: La banda D asociada al grado de desorden en la estructura gráfica o la mayor aparición de bordes o discontinuidades en la lámina de grafito, y la banda G, asignada a los desplazamientos planares sobre las láminas de grafito (35). Por otro lado, tal y como se ha comentado en el Capítulo II de esta tesis, se ha realizado el tratamiento matemático de los espectros obtenidos, dando lugar a la aparición de las bandas D_1 y D_2 asociadas a la presencia de carbón amorfo o a defectos intersticiales entre capas (36). Finalmente, en todas las especies estudiadas se ha observado la separación entre la línea base y la zona intermedia entre las bandas D y G, asignada como banda D_3 , y relacionada con el solapamiento de bandas espectrales producidas por la presencia de carbono amorfo con hibridación sp^3 (36) (37; 38).

El espectro Raman obtenido en el híbrido G124 se diferencia claramente del resto por la ausencia de señales solapadas producidas por la presencia de alúmina, lo que produce un espectro continuo y sugiere que la cantidad de carbono depositada en la superficie ha adquirido un grosor mayor que en los demás casos. En todo caso, esta capa debería ser mayor de 100 nm, al ser esta la profundidad máxima que alcanza el láser utilizado (39).

Los híbridos preparados a mayores temperaturas presentan un espectro con interferencias por las señales provocadas por la base de alúmina, si bien se observa que dicha interferencia es menor en el caso de la especie obtenida a mayor temperatura (G424). Este hecho sugiere que en este caso el crecimiento de especies nanoestructuradas se produce principalmente en la superficie de la esfera de alúmina impregnada.

Fuera del intervalo de frecuencias 900 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} no se han observado otras bandas significativas. Esto puede ser debido a dos causas principales, por una lado a la interferencia en la señal que produce la base de alúmina y que se ve reflejada por la aparición de picos a lo largo de todo el espectrograma, y por otro lado a la baja intensidad producida por el haz del láser, lo que motiva, cuando las especies no poseen alta grafitización, que no sea posible discernir sobretonos de la banda D a valores de $2680\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ o de la banda G a valores de $3100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (40).

Los resultados del análisis de la posición, anchura e intensidad de las bandas observadas se muestran en la *tabla 2.1.2*. En los cuatro híbridos la banda principal D aparece en el intervalo de frecuencias entre $1338\text{--}1343\text{ cm}^{-1}$. La anchura de la banda presenta una disminución al aumentar la temperatura de operación desde los 161 cm^{-1} hasta los 130 cm^{-1} , lo que indica un aumento del orden de la estructura cristalina o bien una reducción del número de bordes limítrofes en los cristales debido a una mayor continuidad y tamaño de estos (37). La disminución de los valores al aumentar la temperatura de tratamiento se produce igualmente con la banda D_1 , aparecida entre 1611 cm^{-1} - 1612 cm^{-1} (35), relacionada con el desorden en la estructura gráfica o una mayor cantidad de bordes o discontinuidades de lámina. La banda G aparece entre las frecuencias de 1588 cm^{-1} - 1594 cm^{-1} , manteniéndose la anchura de la banda en valores similares, sin una tendencia clara en función de la temperatura de operación

Tabla 2.1.2. Bandas Raman y parámetros R_3 y L_a de las muestras G124, G224, G324 y G424.

Híbrido	Banda										Parámetros	
	D_1		D_2		D_3		D		G		R_e	L_a (nm)
	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM		
G124	1233	98	1611	42	1500	174	1343	161	1588	50	0,62	5,19
G224	1180	89	1611	40	1508	159	1341	161	1589	66	0,38	7,24
G324	1197	100	1611	31	1508	144	1338	127	1594	56	0,38	7,58
G424	1200	112	1612	21	1504	142	1342	130	1589	62	0,28	8,11

El tamaño microcristalino planar (L_a) dado por la relación I_D/I_G (41) y determinado por la relación de las áreas de las bandas según la ecuación de Cañado y al. (42),

muestra un crecimiento de las dimensiones cristalinas con la temperatura de operación, desde 5,19 nm para el híbrido G124 y a los 8,11 nm para el híbrido G424 (*tabla 2.1.2*). Este hecho está en consonancia con la disminución del ancho de banda D, lo que corrobora una mayor cristalinidad y un menor número de defectos al aumentar la temperatura de operación (43).

En el perfil de los espectros Raman es notable la presencia de la banda D₂ aparecida entre 1180 cm⁻¹-1233 cm⁻¹, de manera destacada para las especies tratadas a menor temperatura, cuya anchura a media altura (*FWHM*) toma valores de 98 cm⁻¹ y 89 cm⁻¹ para los híbridos G124 y G224, mientras que en los híbridos G324, G424 su presencia sólo se justifica mediante deconvolución de las curvas. La presencia de esta banda es debida a especies carbonosas pobremente organizadas con enlaces sp²-sp³, o a vibraciones de los enlaces de C-C o C=C en estructuras poliénicas (44).

De manera paralela, la banda aparecida entre 1500 cm⁻¹-1508 cm⁻¹ también se asocia a la presencia de carbono con hibridación sp³ o a defectos intersticiales entre capas, por lo que la disminución de la relación R₃ (*tabla 2.1.2*) indica un menor contenido de carbón amorfo en las especies obtenidas a mayor temperatura de operación (45).

Mediante microscopía no ha sido posible verificar la presencia de especies carbonosas fibrilares a la temperatura de 723K (*apartado 2.1.2*), lo que sugiere que la señal aparecida mediante espectroscopia Raman, en la cual se detecta una especie con ordenamiento cristalino, puede ser compatible con la aparición de negro de acetileno o “*glassy carbon*”. Al aumentar la temperatura de operación a 823K, 923K y 1023K, aparecen especies de diferente morfología fibrilar, de mayor diámetro y tamaño cristalino L_a.

2.1.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Se ha realizado el análisis por XPS de la superficie de las esferas híbridas G124, G224, G324 y G424, sintetizadas utilizando 40 mL/min acetileno durante 30 minutos de reacción (*figura 2.1.12*).

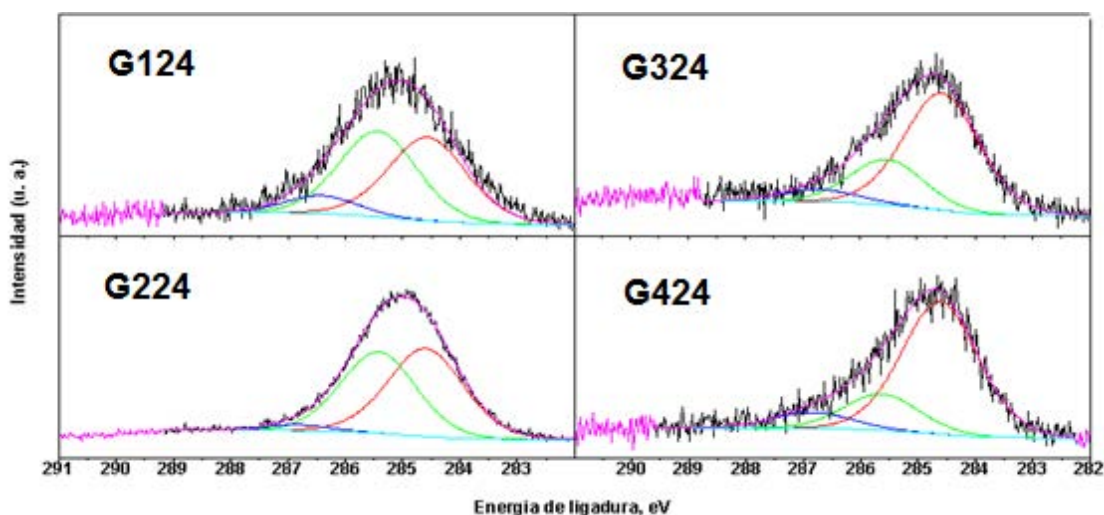


Figura 2.1.12. Espectros XPS de la región C1s para las muestras híbridas G124, G224, G324 y G424.

El espectro XPS de las muestras híbridas muestran únicamente dos contribuciones, con los picos principales en las regiones de las especies C1s y O1s.

La región C1s puede ser deconvolucionada en tres picos diferentes (46) (47): un pico para carbono gráfico en estructuras poliaromáticas (C=C \approx 284,6 eV), un pico para átomos de carbono en estructuras alifáticas (C-C \approx 285,4 eV); un pico para tipos átomos de carbono enlazados a oxígeno (C-O \approx 286,8 eV). Los valores numéricos obtenidos para cada especie de esta región se muestran en la *tabla 2.1.3*.

Tabla 2.1.3. Contenido relativo de las diferentes especies en la región C1s.

	C=C	C-C	sp^2/sp^3 Ratio	C-O	O_{1s}/C_{1s} ratio
G124	41,40	44,53	0,93	14,07	0,15
G224	44,41	52,41	0.85	3,18	0,03
G324	68,08	26,25	2,59	5,68	0,06
G424	72,11	19,11	3.77	8,78	0,10

Se observa como el aumento de temperatura de operación ha tenido una influencia notable en el aumento de grupos C=C, incrementando la relación sp^2/sp^3 , lo que implica un carácter más gráfico de los híbridos, en detrimento de los grupos C-C que presentan una tendencia contraria, salvo en el caso de la G124, probablemente debido al mayor porcentaje de grupos C-O.

2.1.3. Morfología y estructura interna.

Con el fin de conocer la evolución de la fijación de carbono sobre todo el volumen de las esferas de catalizador, se ha realizado un corte transversal a los híbridos sintetizados a 723K, 823K, 923K y 1023K, durante 30 minutos de reacción, con 40 mL/min de acetileno en la corriente de alimentación. Se han observado diferentes cubrimientos internos según la temperatura de reacción (*figura 2.1.13*). En todos los casos la fijación de las especies carbonosas se ha producido en las zonas más externas de las esferas de catalizador, con un crecimiento diferente hacia el interior de la esfera en función de la temperatura de operación.

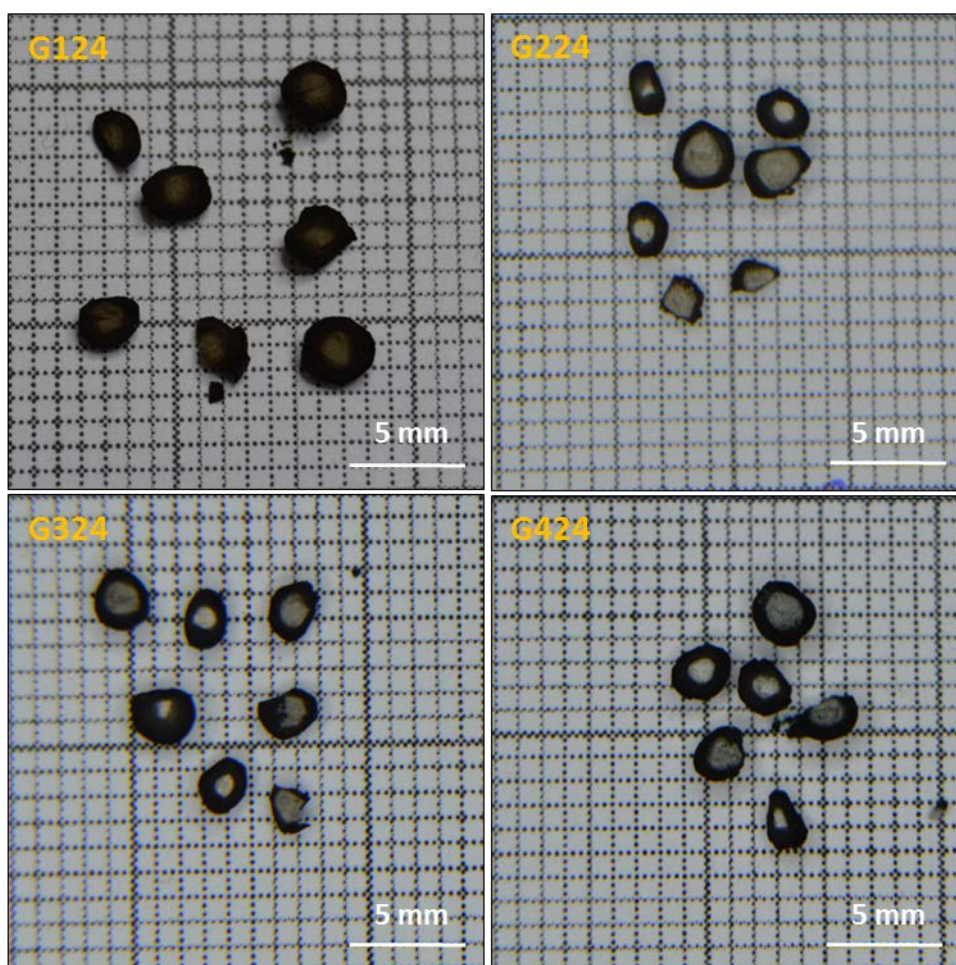


Figura 2.1.13. Corte transversal de los híbridos G124, G224, G324 y G424.

En el caso de las esferas G124 el sustrato carbonoso ha alcanzado una mayor profundidad que las demás muestras sintetizadas a mayor temperatura.

Por otra parte, se observa una profundidad similar de fijación de carbono para las esferas G224, G324 y G424, destacándose como las deposiciones carbonosas

aparecen localizadas en las capas externas, no detectándose una presencia masiva de carbono en el núcleo central de las esferas de catalizador.

Es destacable que, en el híbrido preparado sobre las esferas no impregnadas (muestra O424), el cubrimiento interno de las esferas de alúmina con material carbonoso ha sido completo, no distinguiéndose zonas diferentes entre el exterior y las capas más internas.

Para visualizar con más detalle cómo se desarrolla el cubrimiento y el crecimiento de las sustancias carbonosas en función de la temperatura de síntesis de los híbridos, se han tomado imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la parte interna de las esferas a las que se les ha realizado un corte transversal.

En las imágenes de microscopía SEM de las esferas G124 no se han observado crecimientos ni externos ni internos de nanoestructuras carbonosas (*figura 2.2.14*). Las paredes del exterior y del interior de este tipo de esferas híbridas han aparecido recubiertas de material de carbono sin ninguna morfología asimilable a una formación estructurada de tipo fibrilar.

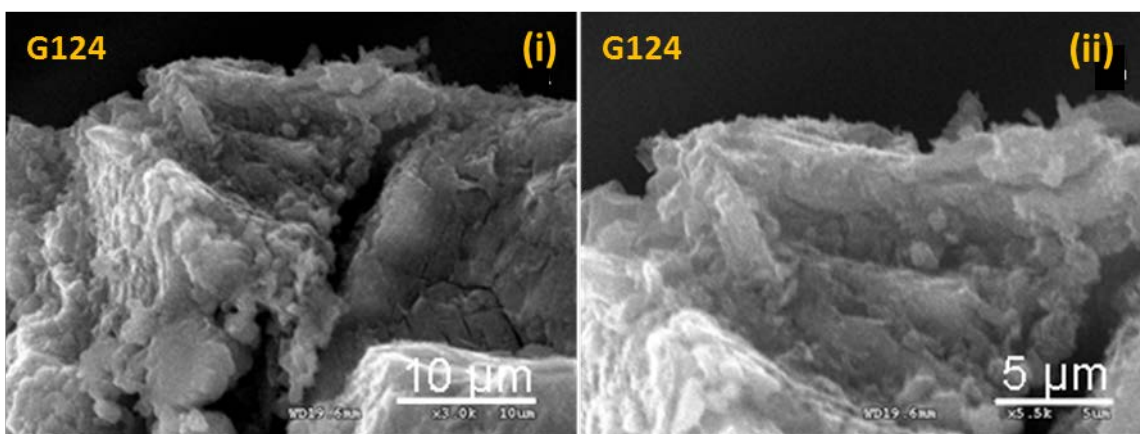


Figura 2.1.14. Imagen de detalle del corte trasversal de las esferas G124.

Además, no se han encontrado diferencias significativas entre la parte exterior y la parte interior de las esferas híbridas G124 (*figura 2.1.14 (i) y (ii)*). La presencia de carbono en la parte interior se denota por la aparición de una imagen nítida en la superficie. En el caso de no existir un recubrimiento de carbono y quedar la imagen expuesta directamente a la superficie de la alúmina, no sería posible determinar una imagen nítida y clara, ya que esta superficie no es conductora, lo que daría como resultado la desaparición de la imagen en la zona no recubierta.

Al aumentar la temperatura de síntesis de los híbridos hasta los 823K (G224), se observa como la cobertura externa desarrolla una textura diferente a la zona interna de la esfera de catalizador (*figura 2.1.15 (i) y (ii)*), la cual presenta un cubrimiento con una

morfología no estructurada, similar a la aparecida en las imágenes obtenidas para las muestras G124. De manera significativa, la aparición de esa estructura ordenada únicamente es posible observarla como una cobertura completa de la capa exterior de la esfera, sin que aparezcan indicios de este u otro tipo de cubrimientos nanoestructurados de sustancias carbonosas en las capas internas inmediatamente contiguas a esa capa externa (*figura 2.1.15 (ii)*).

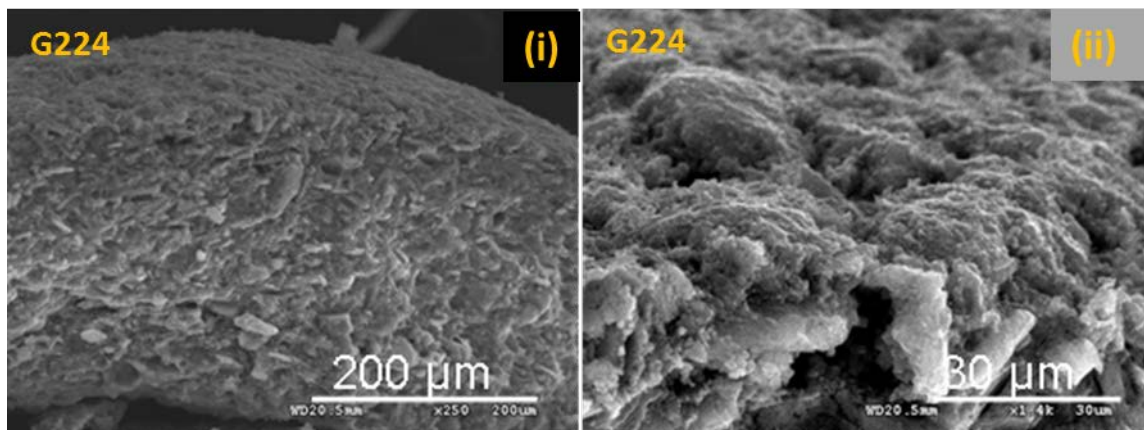


Figura 2.1.15. Detalle de corte trasversal de las esferas G224.

Las especies G324 presentan una morfología exterior similar a los híbridos G224, con una cobertura externa formada por especies nanoestructuradas, en la que se destacan especies en forma fibrilar que cubren la esfera en su parte externa (*figura 2.1.15 (ii)*). En la zona inmediatamente interior y contigua a la capa externa, no se han observado estructuras ordenadas en forma fibrilar, sin embargo, el aspecto de la parte interna es más poroso que el aparecido a temperaturas inferiores. También es destacable la aparición en las zonas más internas de la esfera de áreas de alta luminosidad en la imagen, no permitiendo obtener información detallada de la superficie de la esfera. Estas zonas corresponden a zonas interiores de la esfera híbrida que no han sido recubiertas por ninguna especie de carbono, quedando por tanto invisibles a la técnica de microscopía de barrido, debido al carácter no conductor de la alúmina (*figura 2.1.16 (i)*).

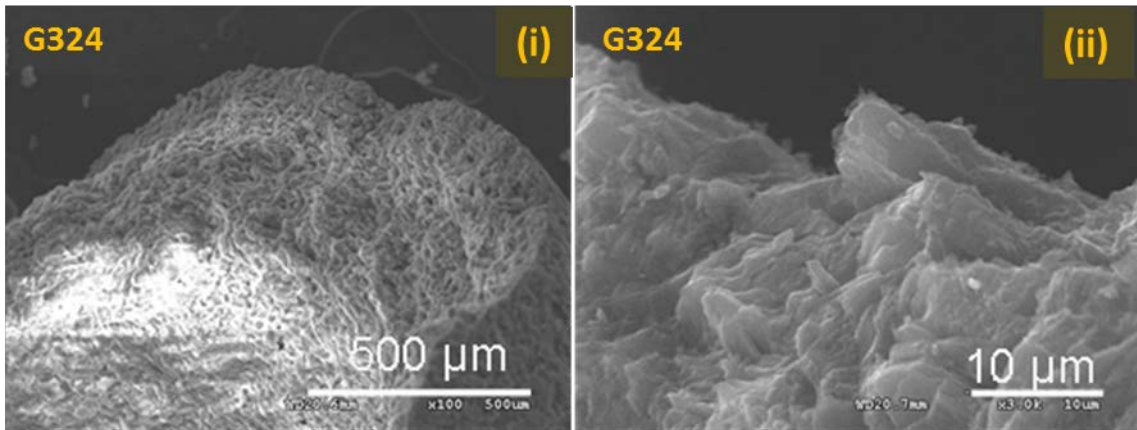


Figura 2.1.16. Detalle de corte transversal de las esferas G324.

Finalmente, la muestra G424 presenta notables diferencias con respecto a las muestras anteriormente descritas. Por un lado, se observa una estructura interna porosa, en la que las zonas más profundas no se aprecian coberturas de carbono al no aparecer ninguna imagen definida (*figura 2.1.17 (i)*).

En la capa exterior es notable la presencia de un cubrimiento denso nanoestructurado, que anteriormente se han definido como nanofibras de carbono (*figura 2.1.17 (ii) y (iii)*).

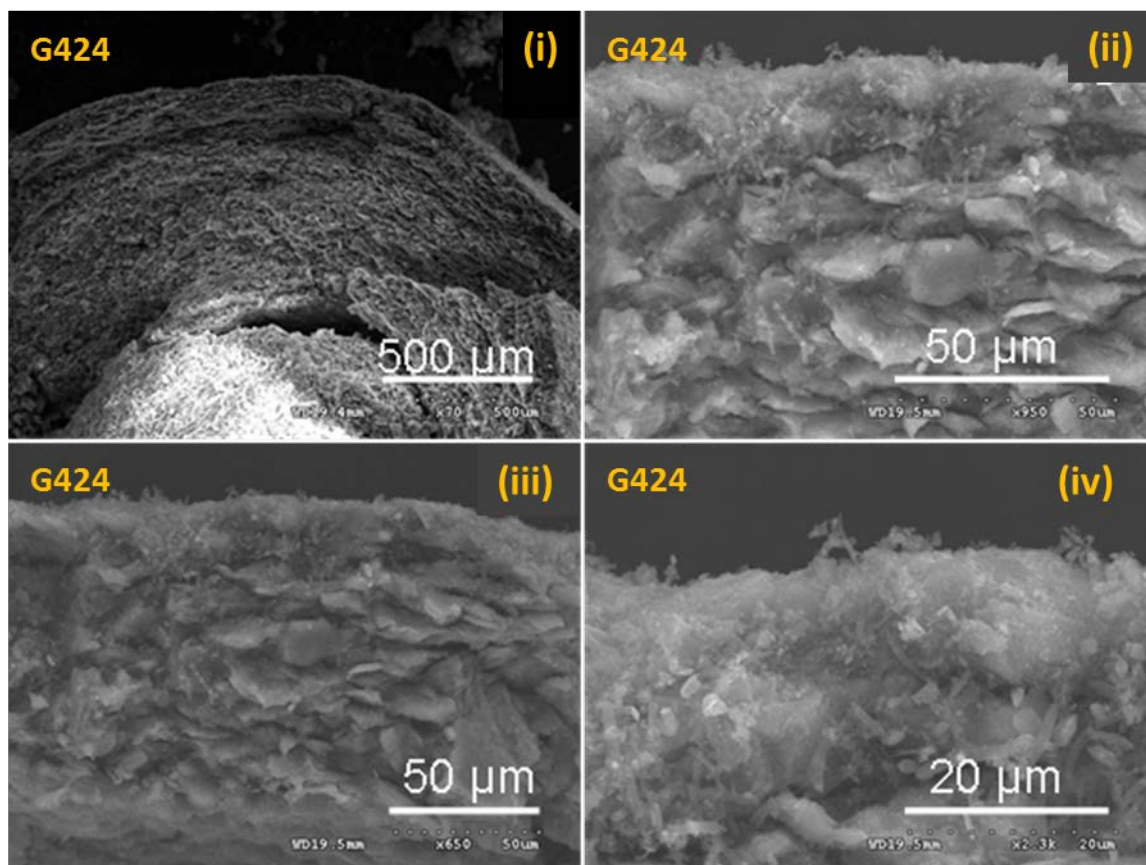


Figura 2.1.17. Detalle de corte transversal de las esferas G424.

Al contrario que en las especies visualizadas a temperaturas inferiores, es notable el crecimiento de estas estructuras fibrilares en las capas internas inmediatamente contiguas a la capa exterior (*figura 2.1.17 (iv)*), lo que indica que el crecimiento de las nanofibras no se ha limitado únicamente a la superficie de la esfera. La profundidad de esa capa de crecimiento interno se encuentra en el entorno de los 20 μm . A partir de esa profundidad se observa de nuevo una cobertura de carbono no estructurado, similar al parecido en las esferas híbridas preparadas a temperaturas inferiores.

La deposición de carbono no estructurado es mayor en las especies sintetizadas a menor temperatura, produciéndose un avance de esa deposición hacia las zonas más internas de las esferas. La aparición de estructuras carbonosas estructuradas en la zona exterior está unido a la disminución del avance interno de las especies no estructuradas, debido posiblemente a que el carbono presente en la corriente de gases se consume en la formación de las nanofibras sobre la capa exterior de la esfera de alúmina, impidiendo su avance a zonas más internas.

El avance del crecimiento de nanofibras en las capas internas se ve favorecido por la temperatura de reacción, observándose en el híbrido G424, mientras que no es apreciable en especies sintetizadas a temperaturas inferiores.

2.1.4. Análisis textural.

Se ha llevado a cabo un estudio de la porosidad y del área superficial de las esferas híbridas G124, G224, G324 y G424 sintetizadas a 723K, 823K, 923K y 1023K de temperatura, respectivamente, durante 30 minutos, con un caudal de acetileno de 40 mL/min.

Así, las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas para la esfera de γ -alúmina comercial (*figura 2.1.18*) y las muestras híbridas (*figura 2.1.19*), presentan un ciclo de histéresis asociado a fenómenos de condensación en los poros, característico de un perfil de adsorción tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H3 según la clasificación de la IUPAC (48). Estas características son comunes en la mayoría de las especies que presentan una naturaleza mesoporosa.

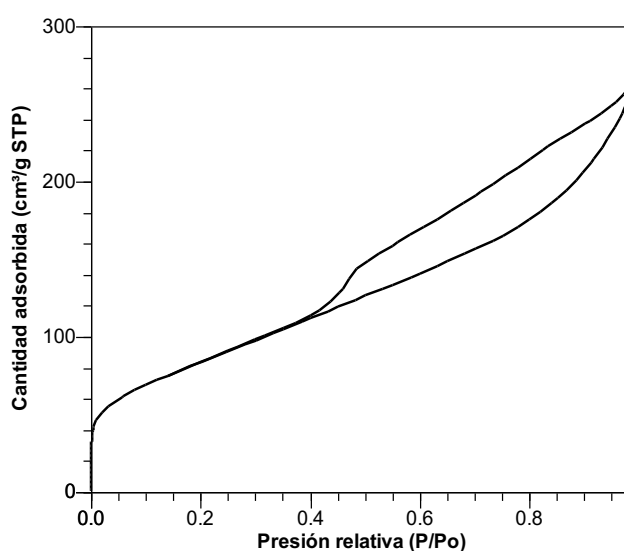


Figura 2.1.18. Isotherma de adsorción de N_2 de la esfera de γ -alúmina

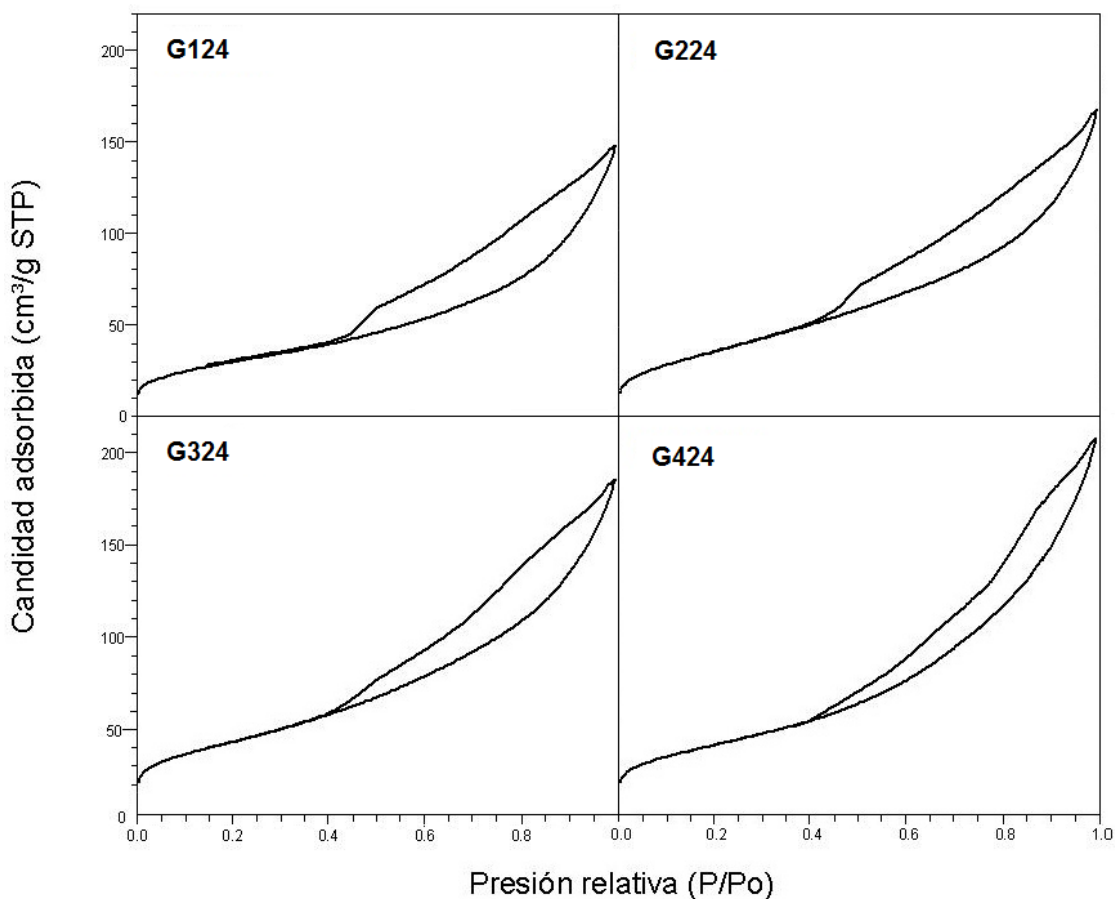


Figura 2.1.19. Isothermas de adsorción de N_2 de los híbridos G124, G224, G324 y G424,

Dentro de la similitud entre las cuatro isothermas de adsorción de las especies híbridas G124, G224, G324 y G424 es destacable la disminución de la cantidad adsorbida y del ciclo de histéresis, lo que sugiere una deposición gradual de especies carbonosas en la pared de los poros, disminuyendo el diámetro de poro (figura 2.1.19). Esta disminución es coexistente y paralela a la alteración de la estructura de la alúmina, como se ha discutido en el apartado 1 de este capítulo, dedicado al análisis XRD de las muestras reducidas a diferentes temperaturas (figura 1.1.18).

La tabla 2.1.4 recoge los datos de la variación del volumen de poro y área superficial que presentan los híbridos G124, G224, G324 y G424 respecto a las esferas reducidas GR.

Tabla 2.1.4. Propiedades texturales de los híbridos G124, G224, G324 y G424.

Híbrido	Tamaño medio de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Porcentaje de disminución del volumen de poro	Área B.E.T m ² /g	Disminución de área B.E.T. (Δm ² /g)
G124	6,0	0,23	39,4 %	45 ± 1	210
G224	5,5	0,27	30,7 %	65 ± 1	190
G324	5,8	0,29	25,6 %	142 ± 1	78
G424	6,7	0,32	21,9 %	144 ± 1	49

Los valores de la *tabla 2.1.4* muestran la notoria reducción del volumen de poro y de los valores de área B.E.T que experimentan las esferas de alúmina tras las reacciones de síntesis, con respecto a las esferas reducidas (*apartado 1.1.4*). La reducción de los valores de volumen de poro y área B.E.T. es mayor para la especie G124 (210 m²/g), adquiriendo valores gradualmente menores según aumenta la temperatura, lo que sugiere un diferente mecanismo de fijación de las sustancias carbonosas, bien debido a su naturaleza menos estructurada, o bien por la mayor cantidad fijada.

La evolución de las propiedades de los híbridos también pueden observarse en el estudio de la distribución del tamaño de poro. Esta distribución se ha obtenido tomando las isotermas de desorción siguiendo el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) (49).

La *figura 2.1.20* muestra la evolución de la distribución de poro de los híbridos G124, G224, G324 y G424 (línea continua), frente a la distribución aparecida para las esferas tipo G reducidas GR (GR-723K, GR-823K, GR-923K y GR-1023K) llevadas a las temperaturas de reacción (línea discontinua). Todas las esferas presentan un tamaño medio de poro > 3 nm y < 50 nm, por lo que se pueden clasificar como mesoporosas. En todos los casos se observa un descenso en la contribución de la distribución de poro para diámetros menores a 10 nm lo que sugiere que en los mesoporos menores se produce un mayor crecimiento de especies carbonosas.

En el caso de las muestras G124 y G224 el máximo de volumen de poro se encuentra en valores de diámetro 3,5 nm (*figura 2.1.20*), y mantiene un perfil paralelo al obtenido para las esferas reducidas GR-723K y GR-823K, si bien la máxima distribución se encuentra en este caso para un diámetro de poro superior (3,7 nm). Este

hecho unido a las menores contribuciones de volumen de poro, sugiere que las especies carbonosas aparecidas están depositándose sobre las paredes de los poros, disminuyendo su volumen interno y el diámetro de los mismos.

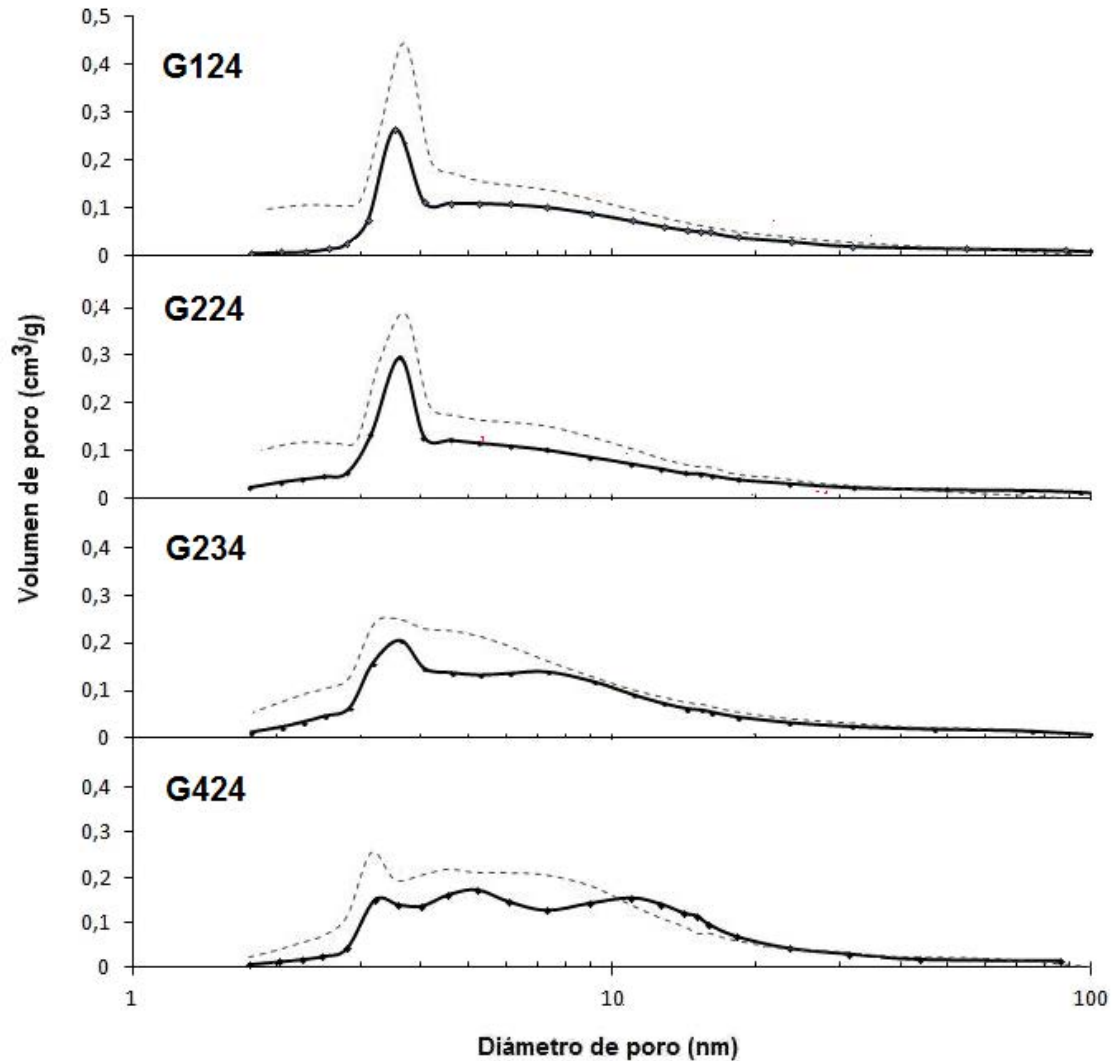


Figura 2.1.20. Distribución del tamaño de poro para las esferas híbridas G124, G224, G324 y G424. (línea continua) frente a las esferas reducidas GR-723K, GR-823K, GR-923K y GR-1023K (línea discontinua)

El perfil que toma la distribución de poro para la muestra G324 presenta dos máximos a 3,6 nm y 7,3 nm. El primero puede considerarse debido a un comportamiento paralelo al de la esfera GR-923K. El caso del segundo máximo podría deberse a la acción directa de ese taponamiento de los diámetros de menor tamaño, ya que no se observa ese efecto para los poros de diámetro superior a 7 nm.

El perfil de la contribución del diámetro de poro frente al volumen de poro que muestra la especie G424 presenta tres máximos a 3,3 nm, 5,2 nm y 11 nm. Al igual que en los casos anteriores las distribuciones muestran un descenso para el máximo de menor diámetro, motivado por el taponamiento producido por la ocupación de los poros

por sustancias nanocarbonosas. El segundo máximo de la distribución de poro (5,2 nm) presenta cierto paralelismo con la estructura del soporte (GR-1023K), aunque su máxima distribución se presenta ligeramente desplazada hacia valores de mayor diámetro de poro (10 – 11nm), lo que descarta que se deba a taponamiento de los poros, y sugiere que su aparición se debe a la contribución de los agregados de las nanoestructuras de carbono formados en la superficie de este tipo de esferas híbridas (50).

2.1.5. Análisis termogravimétrico.

Se ha realizado el análisis termogravimétrico de los híbridos G124, G224, G324 y G424 en atmósfera inerte de helio y en atmósfera oxidante de aire sintético, respectivamente. Los gases resultantes en ambos tratamientos térmicos se han identificado mediante un espectrómetro de masas.

Como regla general, los análisis termogravimétricos realizados bajo una atmósfera inerte de las esferas híbridas han mostrado una pérdida de peso del entorno al 8% entre 300K y 1273K. En el intervalo entre 373K y 575K se produce el 50% de esa pérdida, coincidente con la aparición de H₂O (51) (52) en los gases de salida, lo que sugiere una eliminación de agua adsorbida en las paredes de la alúmina y del carbón fijado. Posteriormente, a temperaturas en el rango de 575K y 950K, se observa como una pérdida de peso del 2,5% del original motivado por el desprendimiento de grupos funcionales metilo e hidrógeno (53) previamente ligados a los extremos e imperfecciones de los planos basales del grafito. Finalmente, a temperaturas superiores a 950K la pérdida de peso está unida a la aparición de monóxido de carbono, lo que indica la reactividad de grupos funcionales oxigenados con el carbono grafitico.

El análisis termogravimétrico llevado a cabo bajo una atmósfera oxidante de aire sintético ha mostrado la misma disminución de peso de aproximadamente el 4% en el intervalo entre 373K y 575K (*figura 2.1.21*) debido a la eliminación de la humedad adsorbida por la alúmina o las especies carbonosas fijadas (54).

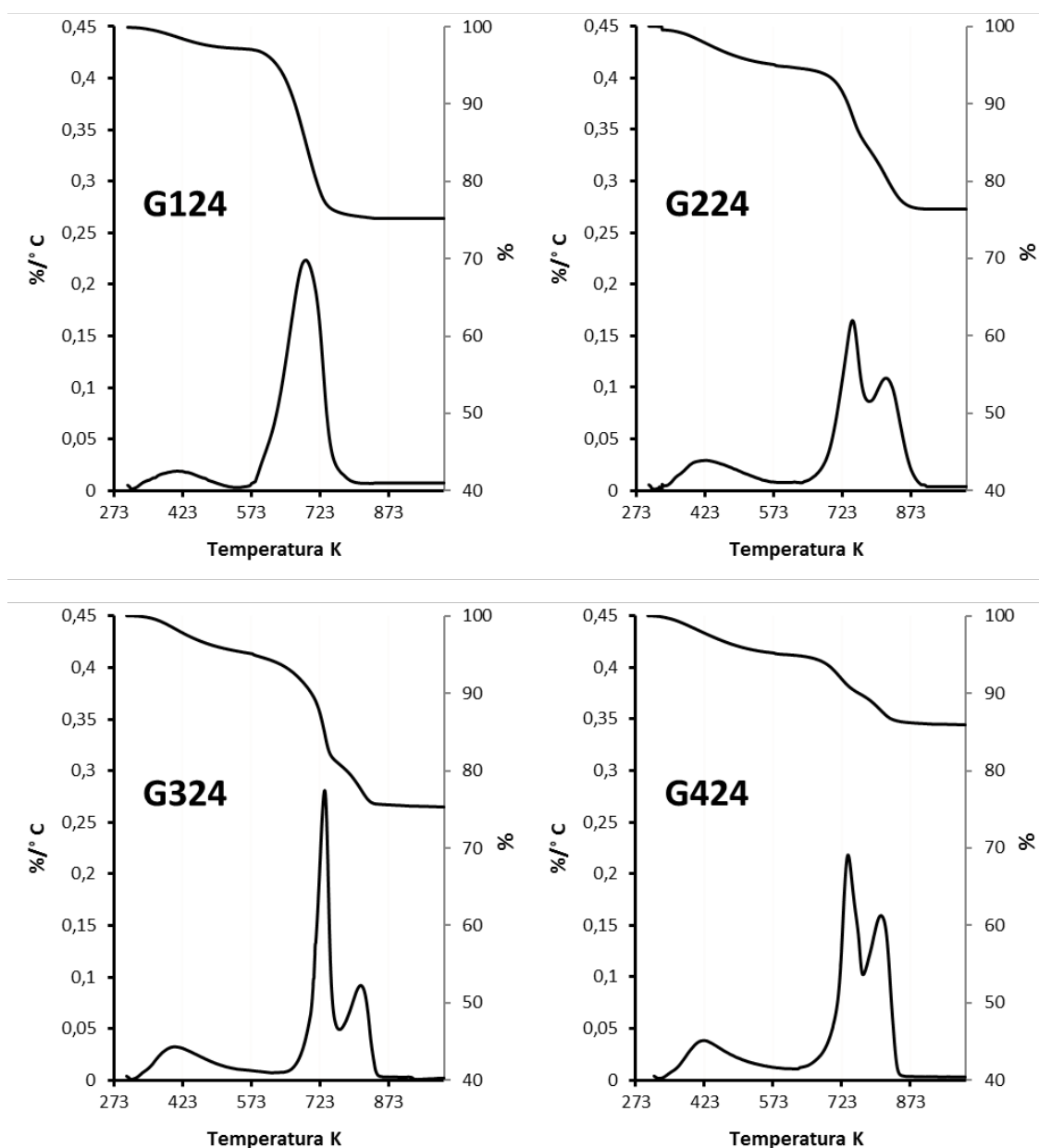


Figura 2.1.21 Análisis termogravimétrico para las muestras G124, G224, G324 y G424.

En el intervalo entre 780K y 960K se produce la mayor parte de la pérdida de peso debida a la gasificación por oxidación de la materia carbonosa fijada en las esferas al producirse la reacción [10].



La disminución de peso tiene por tanto una relación directa con la cantidad de carbono fijada. En la *figura 2.1.22* se exponen los valores de disminución de peso de las esferas, equivalente al tanto por ciento de carbón fijado sobre las esferas híbridas G124, G224, G324 y G424. Estos resultados se refieren a cantidad de carbono, habiéndose

eliminado la aportación del H₂O aparecida en el primer tramo, así como el efecto aditivo de la oxidación de la fase activa, tal y como se ha referido en el *apartado 3.4 del Capítulo II* sobre la parte experimental. Los valores obtenidos para cada híbrido en función de la temperatura de síntesis muestran un comportamiento decreciente según aumenta la temperatura de síntesis, lo que indica una menor formación de sustancias carbonosas con la temperatura (55). Este comportamiento supone una mayor fijación de carbono en el interior de las esferas, alcanzándose el mayor porcentaje de pérdida de peso para la muestra G124. Esta misma tendencia de cantidad fijada decreciente según aumenta la temperatura se ha observado en todas las muestras al variar los valores de concentración de hierro en el soporte, el tiempo de reacción o la concentración de acetileno en la corriente gaseosa de reacción.

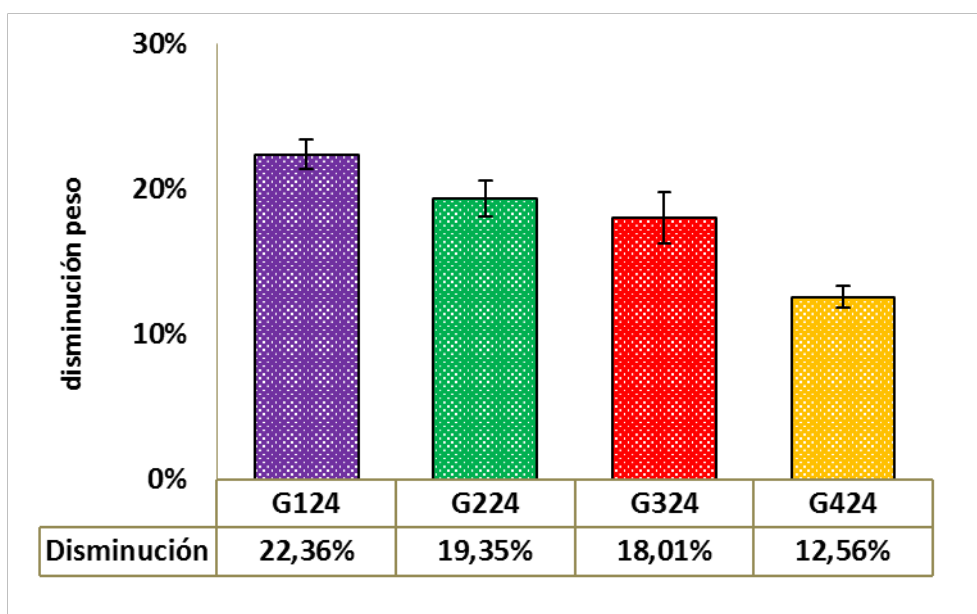


Figura 2.1.22. Pérdida de peso debida a la combustión del material carbonoso en los análisis termogravimétricos de las esferas híbridas G124, G224, G324G324 y G424.

El análisis mediante espectrometría de masas de los gases producidos durante las termogravimetrías en aire, mostraron la aparición masiva de CO₂ en los gases por la oxidación material carbonoso, junto con la aparición de una mínima cantidad de H₂O, proveniente de la oxidación de grupos funcionales metilo e hidrógeno ligados a los extremos e imperfecciones de los planos basales del grafito, anteriormente referidos.

Con el fin de completar la información sobre la composición de las muestras a partir del estudio de las temperaturas a las cuales se produce la máxima pérdida de masa en función de la variación de la temperatura, se ha realizado un análisis termogravimétrico diferencial (DTGA), lo que ofrece información acerca de la distribución de especies y estructuras, en cuando a la cantidad y pureza de las muestras

analizadas (*figura 3.1.21*). En todas las muestras aparece una primera zona cuyo máximo se produce en el intervalo de temperaturas entre 300K - 575K, correspondiente a la pérdida de peso debida al desprendimiento de H₂O anteriormente referida, analizada mediante espectrometría de masas.

Según se alcanzan otras temperaturas en el entorno de 690 – 820K aparecen otros máximos, únicos o dobles según los casos. La duplicación de esos máximos indica la coexistencia de al menos dos grupos de especies diferentes de sustancias carbonosas.

La muestra G124 presenta un único pico a temperatura de 692K, durante el cual únicamente se observa CO₂ en el espectrómetro de masas, atribuible principalmente a material carbonoso, no apareciendo muestras de hidrocarburos (*figura 3.1.21*).

La baja temperatura de oxidación indicaría la naturaleza no estructurada de las especies carbonosas aparecidas (56), hecho que está en consonancia con los resultados obtenidos en el análisis microscópico de barrido y espectroscopía Raman anteriormente expuestos, en el que se observa que no aparecen cantidades relevantes de sustancias estructuradas, sino una gran cantidad de un recubrimiento sin una estructura cristalina determinada. Estos hechos indican que a la temperatura de reacción de 723K no se produce la formación de material carbonoso nanoestructurado, posiblemente debido a que no se alcanzan las condiciones de energía óptimas para comenzar el mecanismo de descomposición catalítica del acetileno sobre el catalizador de hierro (57), o bien la temperatura y las condiciones de tratamiento del catalizador no son suficientes para producir una reducción efectiva del hierro presente en la muestra (58).

En la muestra G224 se observa la aparición de dos máximos principales a las temperaturas de 745K y 817K, que sugieren la aparición de al menos dos grupos de especies presentes en la muestra, hecho concordante con los resultados obtenidos mediante microscopía de barrido y transmisión en el que se distinguen especies con morfologías diferentes. De nuevo se observa el desprendimiento de CO₂ en los gases de salida en ese tramo de temperaturas, sin producirse la aparición de H₂O, lo que indica una estructura formada únicamente por átomos de carbono. Esta distribución bimodal se ha encontrado en otros sistemas, que atribuyen a similares estructuras con diferentes órdenes de grafitización (59). Es posible atribuir al primer grupo aparecido a menor temperatura (grupo A) una estructura de menor orden grafitico que el grupo de sustancias aparecidas a temperatura superior (grupo B), debido a su mayor facilidad a la oxidación. La oxidación necesita de unas condiciones de temperatura superiores

cuando la estructura de las especies carbonosas es más cristalina, ya que las imperfecciones dentro de la estructura cristalina se presentan como los puntos de comienzo y propagación de la oxidación.

Al igual que en el caso anterior, las muestras G324 presentan dobles máximos, que por similitud con las muestras G224 podemos clasificarlas como especies de grupo A, con una estructura poco cristalina y de grupo B, más estructurada. En este caso la aparición de los máximos se ha producido a temperatura de 731K y 811K, que también van acompañados de desprendimiento de únicamente CO₂. En este caso es notable la aparición de un perfil diferenciado entre las dos curvas descritas por el análisis termogravimétrico diferencial.

Finalmente, las muestras G424 han presentado también dos máximos a temperaturas de 721K y 809K, e igualmente han venido acompañados de desprendimiento de CO₂. Tal y como se ha llevado a cabo en las muestras anteriores, se pueden diferenciar dos grupos principales de especies carbonosas, más o menos estructuradas.

Se puede determinar que la relación entre las áreas de las curvas de las termogravimetrías diferenciales es directamente proporcional a la cantidad másica que conforma cada grupo. Para realizar el estudio de los porcentajes de cada uno de los grupos de especies presentes se ha realizado una aproximación mediante deconvolución de las curvas, para su modelización a un tipo de función con una relación matemática conocida que permita el cálculo de su área. Los datos obtenidos mediante este método que permiten conocer la relación entre especies se encuentran reflejados en la *tabla 2.1.5*. También se incluye el valor de la anchura a media altura (FWHM) de los picos resultantes del tratamiento matemático de las curvas, lo que nos ofrece un elemento comparativo relacionado con la homogeneidad de la muestra. Valores pequeños indican que la curva resultante es más estrecha, hecho que está ligado con la mayor pureza o la homogeneidad de las especies que conforman el grupo (60), por el contrario, valores superiores indicarán que el grupo está formado por muestras más heterogéneas.

Las especies híbridas sintetizadas a 723K (G124), han presentado un perfil que sugiere un solo grupo de especies carbonosas, sin embargo, la anchura de la curva indica una gran heterogeneidad de especies. Sin embargo, los híbridos G224, G324 y G424 presentan dos grupos diferenciados. Cabe destacar que las temperaturas a las cuales aparecen los máximos en las muestras tratadas son similares, siendo el margen en el que aparece a menor temperatura (721-745K), del orden de 24K. En el segundo

caso el margen de temperaturas se estrecha hasta los 8K (809-817K). En todo caso las diferencias entre los máximos para las diferentes muestras mantienen una diferencia de temperaturas entre los 72K y los 88K, valores que invitan a pensar que las especies producidas, a pesar de la diferencia de temperatura de síntesis, presentan ciertas similitudes.

Tabla 2.1.5. Resultados del análisis termogravimétrico diferencial de los híbridos tipo G sintetizados durante 30 minutos con 40 mL/min de C₂H₂.

G124			G224			G324			G424		
T ^a (K)	%	FWHM (K)	T ^a (K)	%	FWHM (K)	T ^a (K)	%	FWHM (K)	T ^a (K)	%	FWHM (K)
692,0	100,0	85,7	745,0	64,2	59,0	731,0	64,3	29,1	721,0	54,7	60,9
			817,0	35,8	60,0	811,0	35,7	57,8	809,0	45,3	56,2

Los valores de anchura a media altura (FWHM) obtenidos indican que las especies que configuran cada máximo pueden tener mayor o menor homogeneidad o pureza. Según aumenta la temperatura se observa que los valores de FWHM son decrecientes, lo que indica que las muestras son más homogéneas, con menor aportación de otras especies que dispersan los valores obtenidos. La dispersión de la curva puede indicar heterogeneidad o defectos en las especies obtenidas (59), ya que los puntos defectuosos son centros para el comienzo de la combustión. Es de destacar el primer máximo obtenido en la muestra sintetizada a 923K (G324), cuyo valor de FWHM (29,1K) indica una mayor homogeneidad de las especies del grupo A causantes de ese máximo. Este hecho, unido al valor del % de pérdida de peso en el análisis a esa temperatura y que se ve refrendado por la altura de la gráfica, invita a concluir que en esas condiciones de reacción se producen un mayor número de especies homogéneas.

2.1.6. Hidrofobicidad y magnetismo.

Todas las esferas híbridas sintetizadas a diferentes temperaturas (G124, G224, G324 y G424), cuyo aspecto ha presentado un completo recubrimiento carbonoso, han mostrado una clara flotabilidad en medio acuoso (figura 2.1.23). Este efecto no se produce cuando se han introducido las esferas en disolventes o líquidos orgánicos como etanol, n-decano o acetona, posiblemente debido a la diferencia de tensión superficial del líquido (61). Por otra parte, las esferas de alúmina sin recubrimiento carbonoso, tanto si están impregnadas como en su estado inicial, no han presentado ningún tipo de

flotabilidad en líquidos como agua o disolventes orgánicos (Figura 2.1.23, esferas de Al_2O_3 comerciales y G).

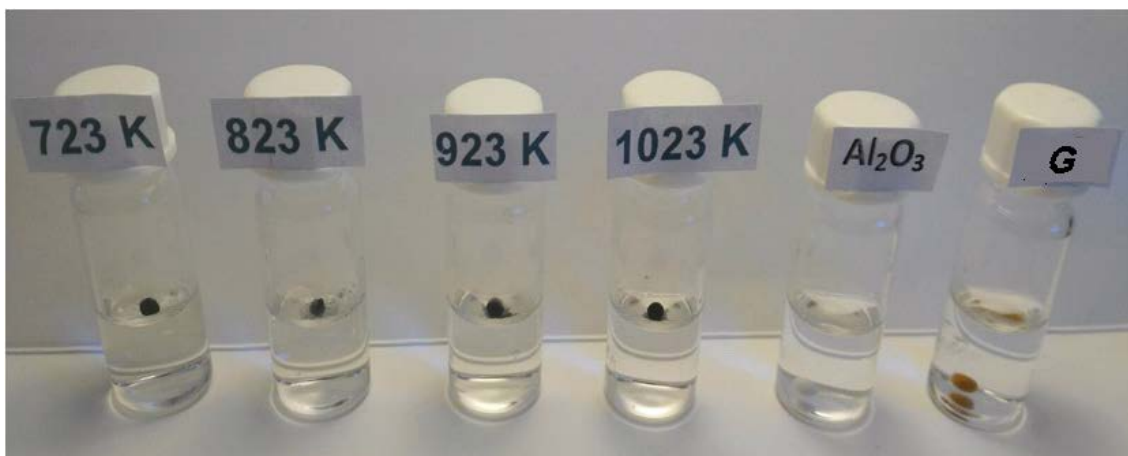


Figura 2.1.23. Fotografía de la flotabilidad de las esferas recubiertas

La hidrofobicidad que presentan las esferas de alúmina pone de relieve la evidencia de la extensión del cubrimiento y el tipo de material carbonoso nanoestructurado que exponen las muestras (62). Según se puede observar en la figura 2.1.24, las propiedades de flotabilidad están influenciadas por la temperatura de síntesis.

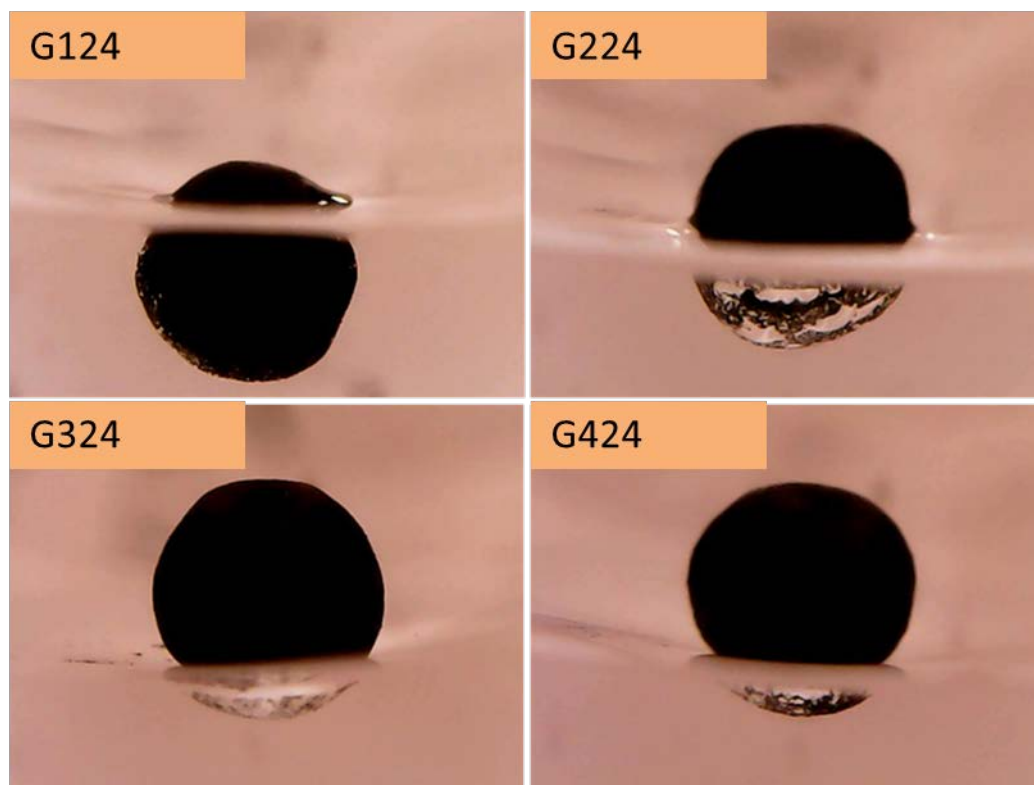


Figura 2.1.24. Imágenes de la diferente flotabilidad de los híbridos G124, G224, G324 y G424

Así se ha medido el ángulo de contacto formado por las tangentes de la superficie aire/agua y la superficie del sólido en el punto de contacto entre las tres fases (63). El valor de este ángulo para cada muestra puede utilizarse como referencia de su hidrofobicidad, siendo los ángulos de contacto $> 90^\circ$ indicadores de un comportamiento hidrofóbico, mientras que los ángulos inferiores indicarían un comportamiento no hidrofóbico (64). En el caso de los híbridos estudiados (*tabla 2.1.6*) se puede determinar que la especie híbrida G124 no presenta un carácter hidrofóbico, mientras que los demás híbridos presentan un carácter hidrofóbico cada vez mayor según aumenta la temperatura de síntesis, $G424 > G324 > G224$.

Tabla 2.1.6. Ángulos de contacto entre las fases sólido/aire/agua de los híbridos G124, G224, G324 y G424

Híbrido	Ángulo de contacto entre fases
G124	74 °
G224	110 °
G324	122 °
G424	126 °

Además, los híbridos hidrofóbicos se han mostrado sensibles a la presencia de un campo magnético. En la imagen puede verse el efecto producido por la presencia de un campo magnético producido por un imán cercano a las esferas sintetizadas (*figura 2.1.25*).



Figura 2.1.25. Atracción de la esfera recubierta frente a un campo magnético.

En este caso, las esferas abandonan la posición central del recipiente para dirigirse al extremo bajo la atracción del campo magnético a la que se somete a la esfera al acerca un soporte magnético.

El comportamiento de atracción bajo un campo magnético indica que el hierro remanente en las esferas se encuentra en un estado metálico o bien formando alguna especie oxidada con valencia (III) de carácter magnético, como Fe_4O_3 o Fe_2O_3 .

2.2. CAUDAL DE ACETILENO.

Con el objeto de estudiar el efecto de la cantidad de precursor de carbono en la síntesis de los materiales híbridos C@Al₂O₃, se ha realizado un estudio en el que se ha variado la concentración de acetileno en la corriente de alimentación, para lo cual se han utilizado cuatro caudales diferentes de este gas: 5, 10, 20, y 40 mL/min. En todos los casos, la corriente de alimentación estaba compuesta por una mezcla C₂H₂:H₂ = 1:1, disuelta en N₂ hasta alcanzar un caudal total de 120 mL/min en todos los casos.

Todas las muestras híbridas preparadas con diferentes concentraciones de precursor han presentado una cobertura negra a su alrededor, que indica la presencia de especies carbonosas.

2.2.1. Morfología y estructura externa.

2.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La *figura 2.1.1* muestra el aspecto superficial de híbridos C@Al₂O₃ tipo G sintetizados a 923 K durante 60 minutos utilizando caudales de C₂H₂ de 5, 10, 20, y 40 mL/min, denominados como G331, G332, G333 y G334, respectivamente. En estas imágenes se pueden diferenciar diversos niveles de cubrimiento según la concentración de C₂H₂ utilizada. El híbrido sintetizado con 5 mL/min de C₂H₂ (G331, *figura 2.2.1 (i)*), ha presentado un completo cubrimiento de sustancias carbonosas, con algunos crecimientos locales que pueden relacionarse con especies nanoestructuradas. La muestra G332 (10 mL/min) ha presentado un cubrimiento similar al de las esferas sintetizadas con menor caudal de C₂H₂, diferenciándose por una mayor proliferación de zonas de crecimiento de especies carbonosas surgidas en forma de protuberancias (*figura 2.2.1 (ii)*). La presencia de estas zonas es más acentuada cuando se duplica el flujo de C₂H₂ (20 mL/min), pudiéndose observar una mayor densidad en las zonas de crecimiento (G333, *figura 2.2.1 (iii)*). Para el caudal más alto (40 mL/min) el cubrimiento de la esfera híbrida por colonias de sustancias carbonosas ha sido completo, sin que sea posible localizar zonas no ocupadas por esas zonas de crecimiento. La cobertura sobre la esfera a esta máxima concentración de acetileno ha sido completa, pero no homogénea, ya que se pueden distinguir zonas donde el crecimiento ha evolucionado de forma diferente a otras (*figura 2.2.1 (iv)*).

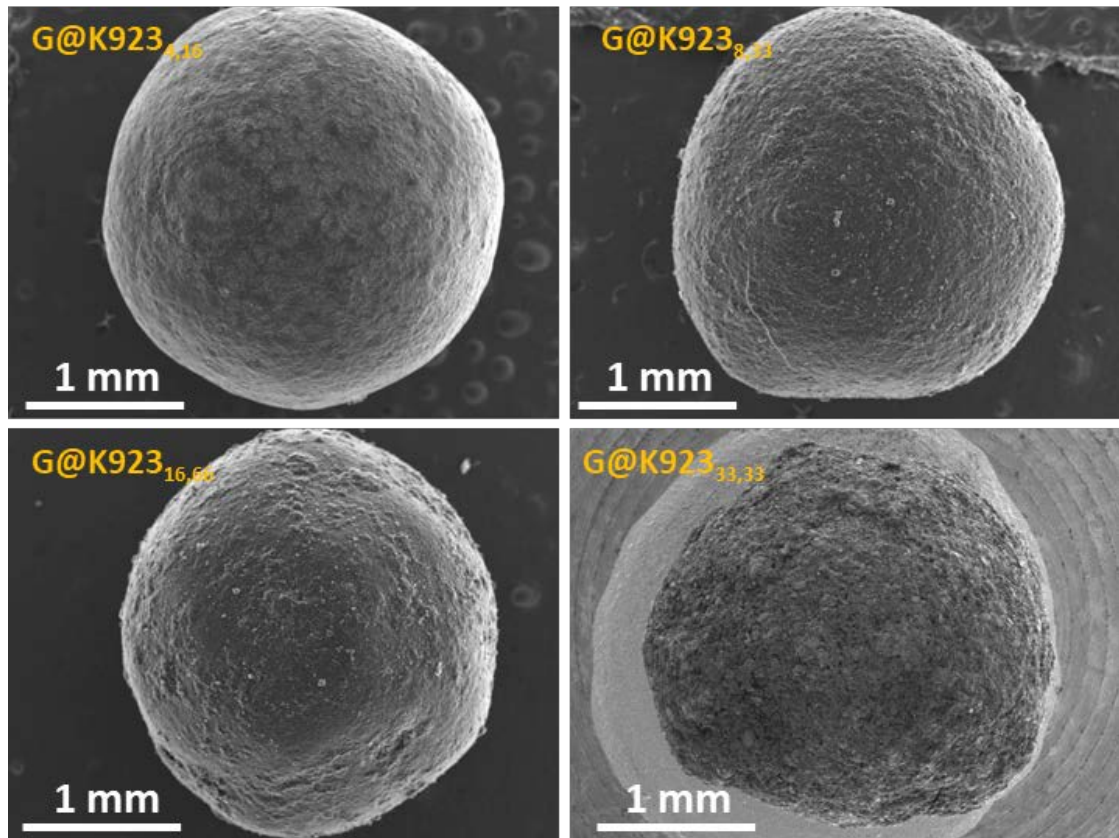


Figura 2.2.1. Imágenes SEM a 30 aumentos de las muestras híbridas i) G331, ii) G332, iii) G333 y iv) G334.

El análisis microscópico a mayores aumentos (>1000 aumentos) de la superficie del híbrido G331 ha permitido constatar que las zonas aisladas de crecimiento observada están formadas por especies fibrilares nanoestructuradas (*figura 2.2.2 (i)*). Las especies fibrilares aparecidas (*figura 2.2.2 (ii)*) han presentado diámetros homogéneos, que varían entre 20-30 nm, sin poder establecerse una longitud al no aparecer los extremos de una misma fibra.

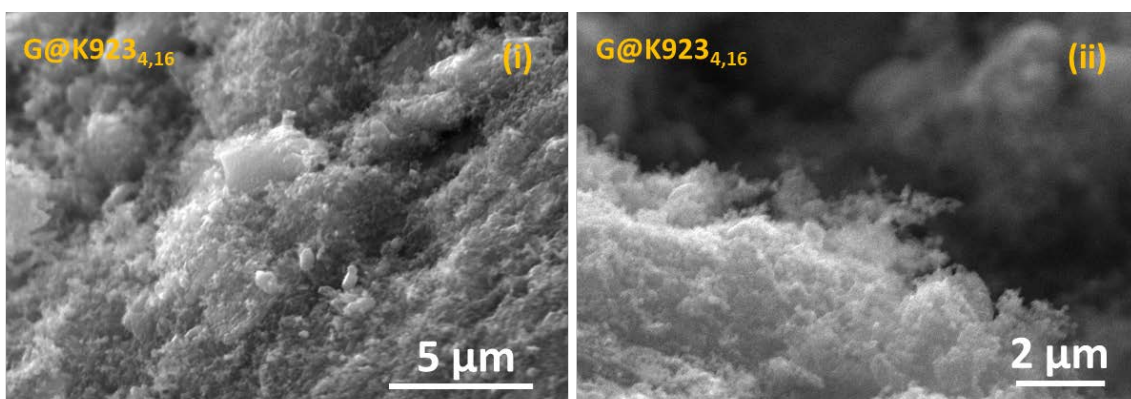


Figura 2.2.2. Imágenes SEM del híbrido G331..

Para los híbridos G332 se han contabilizado un mayor número de áreas en la superficie de la esfera con crecimientos de estructura nanofibrilar (*figura 2.2.3 (i)*), cuya morfología (*figura 2.2.3 (ii)*) es similar a la observada en la muestra anterior.

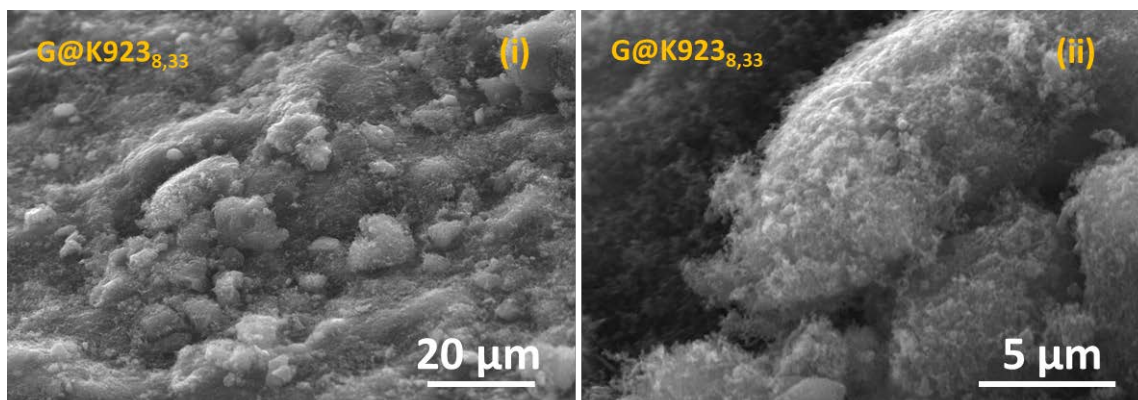


Figura 2.2.3. Imágenes SEM del híbrido G332.

El aumento del flujo de acetileno (20 mL/min) ha promovido una mayor proliferación de las zonas superficiales del híbrido G333, en las cuales se producen crecimientos de especies fibrilares nanoestructuradas, presentando una mayor cobertura sobre la superficie de las esferas de alúmina, con el aspecto de mayor compacidad (*figura 2.2.4 (i)* y *2.2.4 (ii)*). De igual modo que en los casos anteriores, la morfología y el tamaño de las especies aparecidas guarda similitud respecto al diámetro de las especies aparecidas en la capa externa de las muestras sintetizadas con 5 y 10 mL/min de C₂H₂.

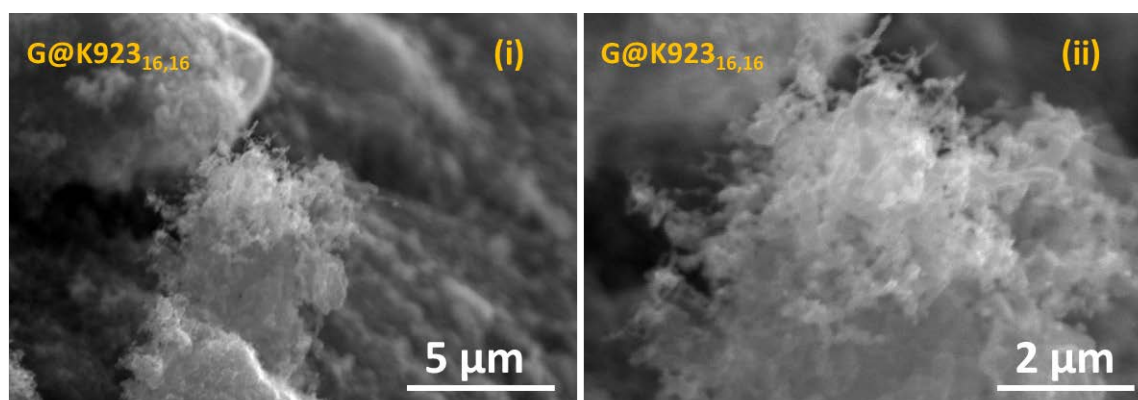


Figura 2.2.4. Imágenes SEM del híbrido G333.

Finalmente, los híbridos sintetizados con un caudal de 40 mL/min de acetileno (G334) han presentado diferencias con las especies anteriormente obtenidas (*figura 2.2.5*). Por un lado, la aparición de sustancias fibrilares nanoestructuradas ha sido más prolífica por toda la superficie de la esfera de alúmina, presentándose innumerables áreas de crecimiento (*figura 2.2.5 (i)*) y una completa cobertura de la esfera. Por otro

lado, se distinguen especies nanofibrilares de tamaño y morfología similar a las aparecidas a concentraciones más bajas de acetileno, junto a nanoestructuras fibrilares de diámetro diverso (30 - 100 nm), con longitudes superiores a 2 μm (*figura 2.2.5 (ii)*), lo que indica que la presión parcial del acetileno en el gas precursor juega un papel directo en el diámetro características de las especies carbonosas formadas (65).

Por otra parte, las formas de las estructuras aparecidas en las cuatro muestras obtenidas con diferentes concentraciones de acetileno indican que el crecimiento no ha seguido un patrón creciente homogéneo, ya que las formas fibrilares se presentan giradas sobre sí mismas de forma aleatoria. Este comportamiento se puede deber a que su crecimiento ha pasado por diferentes etapas o que su evolución se ha producido bajo un régimen turbulento de la corriente de alimentación de carbono.

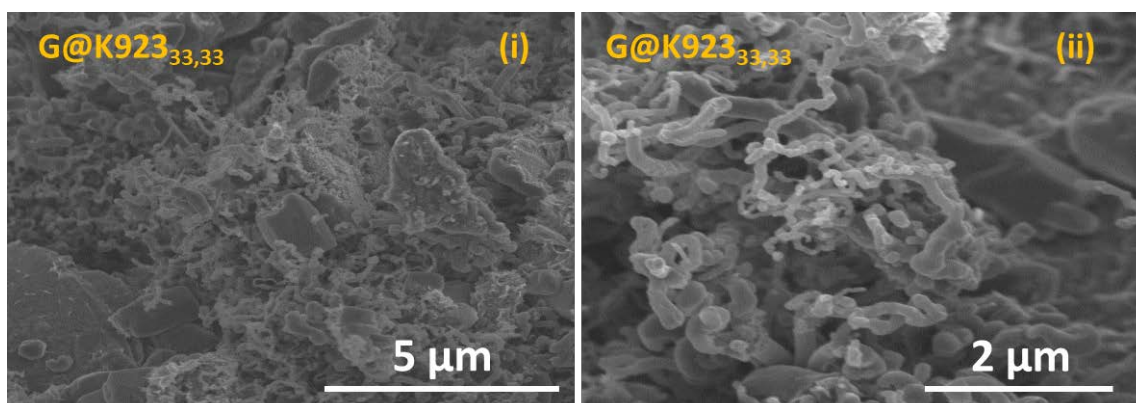


Figura 2.2.5. Imágenes SEM del híbrido G334.

2.2.1.2. Espectroscopía RAMAN.

Se ha realizado un estudio comparativo mediante espectroscopía Raman de los híbridos tipo G sintetizados con diferentes caudales de acetileno, a 923K durante 60 minutos (G331, G332, G333 y G334). En todas las muestras híbridas sólo han aparecido señales debidas a la cobertura carbonosa en el intervalo de frecuencias 900 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} , junto con las señales solapadas producidas por el sustrato de alúmina (*figura 2.2.6*). Así, los espectros obtenidos presentan similitud en el perfil, con aparición de la banda D entre las frecuencias 1342 cm^{-1} - 1346 cm^{-1} , asociada a defectos en la estructura grafitica del material carbonoso y la banda G, en torno a los 1586 cm^{-1} - 1593 cm^{-1} , relacionada con la estructura cristalina del material carbonoso (66). La banda D presenta una anchura creciente según aumenta la concentración de acetileno en la corriente de alimentación (*tabla 2.2.1*), y a su vez la banda G presenta a su vez una distribución de área creciente, lo que produce que la relación (I_D/I_G) mantenga valores

similares y algo decrecientes, y con ello un mínimo crecimiento del tamaño microcristalino planar (L_a) desde 7,85 nm a 8,10 nm.

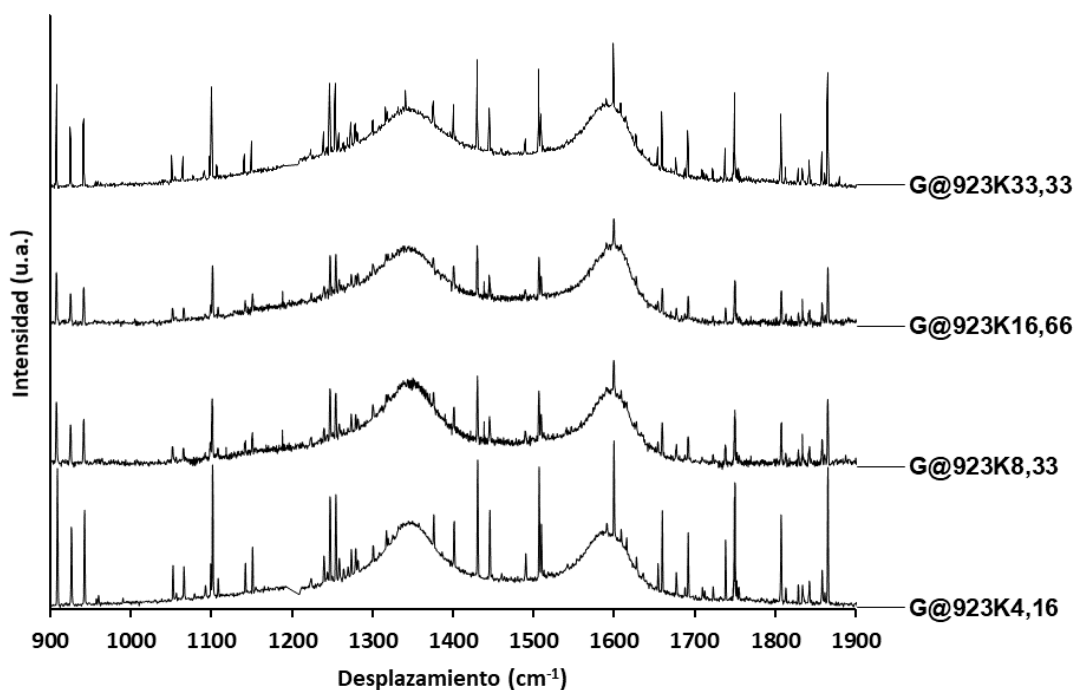


Figura 2.2.6. Espectros Raman de los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos. .

La tabla 2.2.1 también muestra el resultado de la deconvolución de las bandas aparecidas en los espectros mediante el método Sadezky (67). Así, se ha obtenido una componente en torno a los 1192 cm^{-1} - 1201 cm^{-1} asociada a la presencia de carbón amorfo o a defectos intersticiales entre capas (D_1). Por otro lado, la separación de la línea base del espectro que une las bandas D y G podría explicarse por el solapamiento de bandas espectrales producidas por la presencia de grafito amorfo con hibridación sp^3 , que ocupan la zona de desplazamiento Raman entre 1500 cm^{-1} - 1506 cm^{-1} (D_3).

Tabla 2.2.1. Bandas D y G, D_1 , D_2 y D_3 de los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos.

Híbrido	Banda										Parámetros	
	D_1		D_2		D_3		D		G		R_3	L_a (nm)
	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM		
G331	1192	134	1612	29	1500	146	1346	95	1586	59	0,35	7,85
G332	1198	138	1612	25	1501	147	1344	94	1590	55	0,34	7,88
G333	1201	124	1611	28	1506	147	1342	114	1593	61	0,35	7,90
G334	1198	122	1611	27	1500	151	1344	127	1589	67	0,33	8,10

El análisis del parámetro R_3 , resultante de la relación (I_{D_3}/I_G) entre las áreas de las bandas D_3 y G, proporciona información sobre la relación entre especies con hibridación sp^3 frente a las de hibridación sp^2 . Tal y como se observa en la *tabla 2.2.1*, existe una

disminución poco significativa del parámetro R_3 (0.35 a 0.33) al aumentar la concentración de acetileno en la corriente de operación.

En todo caso, los dos espectros obtenidos sugieren una mínima evolución hacia especies más gráficas al aumentar la concentración de acetileno, con una ligera tendencia a una mayor concentración de especies con hibridación sp^2 .

2.2.2. Análisis textural

Se ha realizado un estudio comparativo de las propiedades texturales de los híbridos sintetizados con diferentes caudales de C_2H_2 a 923K (G331, G332, G333 y G334) y 1023 K durante 60 minutos (G431, G432, G433 y G434) , junto con los híbridos sintetizados con diferentes caudales de C_2H_2 a 723K (G121, G122, G123 y G124) y 823K durante 30 minutos (G221, G222, G223 y G224).

Las isothermas de los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos presentan un perfil tipo IV, con un ciclo de histéresis H3, atribuible a un adsorbente mesoporoso, similar al obtenido para el soporte de γ -alúmina (*figura 2.2.7*). El área específica de los híbridos G331, G332 y G333 presenta una disminución inversamente proporcional al caudal de acetileno (*tabla 2.2.2*). El estudio de la distribución del tamaño de poro en estas muestras muestra que la población más abundante está definida por poros de 2,4 – 2,7 nm de diámetro (*figura 2.2.8*).

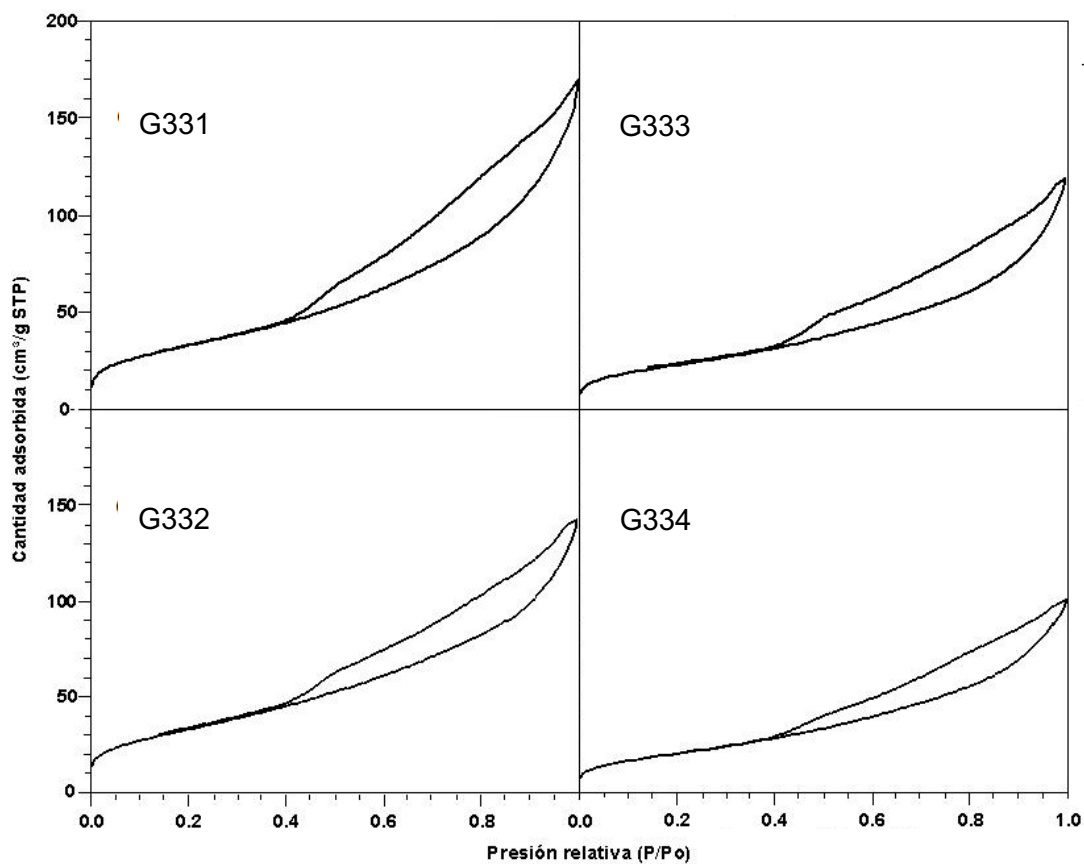


Figura 2.2.7. Isothermas de adsorción de los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos. .

Tabla 2.2.2. Valores de área específica B.E.T. de los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos.

Híbrido	$Q_{C_2H_2}$ (mL/min)	Área B.E.T (m ² /g)
G331	5	132 ± 1
G332	10	111 ± 1
G333	20	83 ± 1
G334	40	81 ± 1

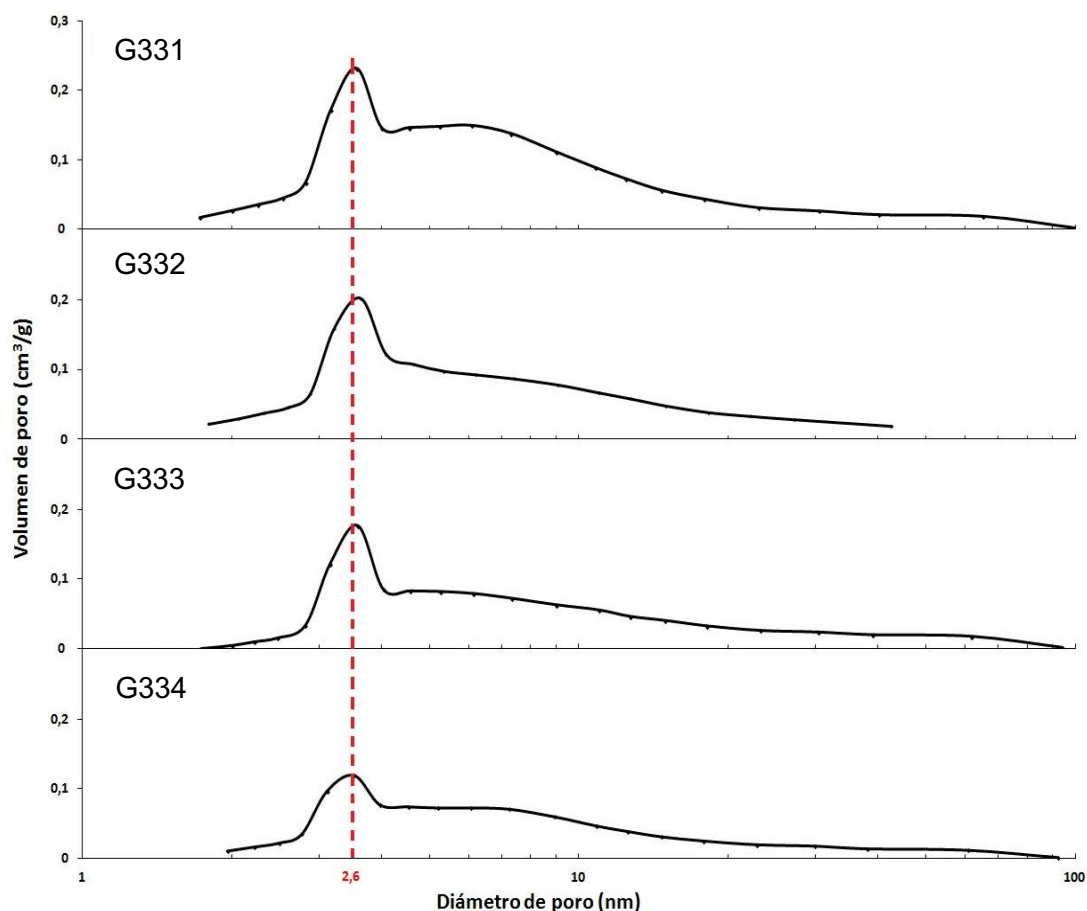


Figura 2.2.8. Distribución del diámetro de poro de los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos.

Además, el aumento de la cantidad de acetileno en la corriente de alimentación supone una disminución, probablemente por taponamiento, del 50% en la contribución de los diámetros de poro en el entorno de 2 nm a 3,5 nm. Por otra parte, no se observa una modificación del diámetro de la máxima distribución de poro respecto al observado en la esfera reducida GR-923K (*apartado.1.1.4*), salvo en el híbrido G334, donde, además se produce una ligera disminución del diámetro medio desde 3,6 nm a 3,5 nm, junto con la disminución relativa de la máxima distribución de poro y el aumento de la aportación de los diámetros de poro de mayores dimensiones.

Estos hechos guardan relación con la aparición de una mayor cantidad de especies carbonosas, tanto en el exterior como en el interior de la esfera, para concentraciones mayores de acetileno en la corriente de alimentación.

En las muestras sintetizadas a 1023K también se observa la disminución del área específica con el aumento de la concentración de acetileno en la corriente de alimentación (*tabla 2.2.3*). En este caso, la disminución del área superficial entre las muestras sintetizadas con menor caudal y mayor caudal de acetileno es inferior (27 m²/g) que en el caso de las muestras sintetizadas a 923 K (48 m²/g).

Tabla 2.2.3. Valores de área específica B.E.T. de los híbridos tipo G sintetizados a 1023K durante 60 minutos.

Híbrido	Q _{C₂H₂} (mL/min)	Área B.E.T (m ² /g)
G431	5	133 ± 1
G432	10	113 ± 1
G433	20	110 ± 1
G434	40	106 ± 1

Por otro lado, tomando como partida los valores del área superficial de las esferas reducidas tipo G a las dos temperaturas de análisis (221 m²/g para GR-923K y 193 m²/g para GR-1023K, *tabla 1.1.2*), puede observarse como la aportación de carbono sobre las esferas reducidas presenta tendencias diferentes (*figura 2.2.9*). Las muestras llevadas a la temperatura de 1023 K presentan similares reducciones de área superficial para caudales superiores a los 10 mL/min de acetileno, lo que sugiere que por encima de esa concentración la fijación de carbono es poco efectiva. Este hecho también ocurre para las muestras operadas a 923 K, pero en este caso la aportación de carbono deja de ser significativa para caudales superiores al 20 mL/min de acetileno en la corriente de alimentación. Estos resultados corroboran que, a similares caudales de acetileno, la fijación de carbono y la ocupación de los poros del catalizador es mayor a 923 K.

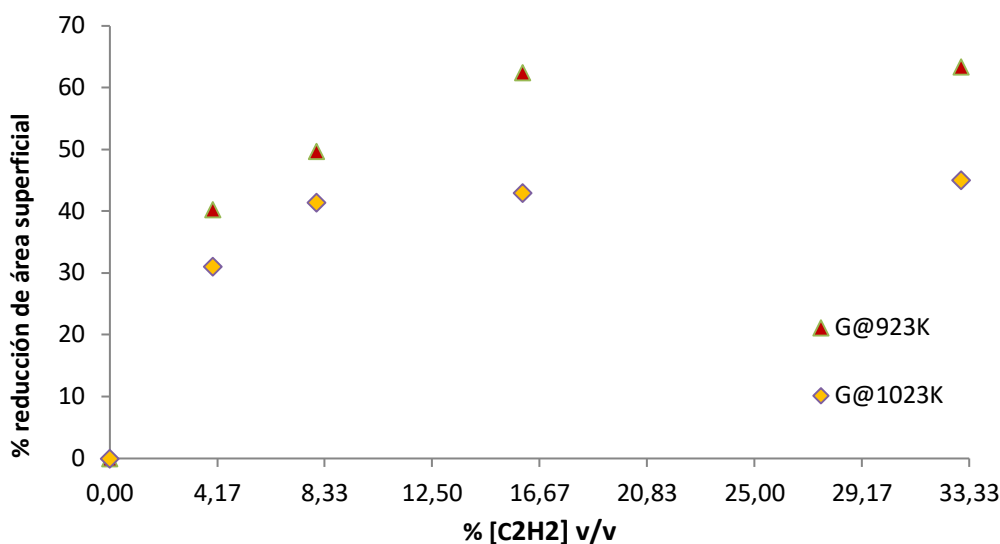


Figura 2.2.9. Porcentaje de reducción de área superficial de los híbridos tipo G sintetizados a 923K y 1023K durante 60 minutos, respecto a las esferas reducidas GR-923K y GR-1023K..

Las *tablas 2.2.4 y 2.2.x* muestran la evolución de las propiedades texturales de los híbridos tipo G sintetizados a 723K y 823K durante 30 minutos, observándose la misma disminución de los valores del área superficial. Es significativa la reducción del área superficial que se produce en estas muestras tomando como referencia las esferas reducidas GR-723K y GR-823K (255 m²/g en los dos casos, *apartado 1.1.4*), lo que

indica que a esas temperaturas la concentración creciente de acetileno produce un mayor efecto de taponamiento en la γ -alúmina al producirse una mayor adición de carbono en la estructura interna del soporte

Tabla 2.2.4. Valores de área específica B.E.T. de los híbridos tipo G sintetizados a 723K y 823K durante 30 minutos.

$Q_{C_2H_2}$ (mL/min)	Híbrido	Área B.E.T (m ² /g)	Híbrido	Área B.E.T (m ² /g)
5	G121	140 ± 1	G221	151 ± 1
10	G122	94 ± 1	G222	119 ± 1
20	G123	69 ± 1	G223	79 ± 1
40	G124	65 ± 1	G224	45 ± 1

Por otra parte la evolución de la disminución del área superficial ^{en} estos híbridos presenta un comportamiento diferente (*figura 2.2.10*). Así, y de manera similar a las muestras tratadas a mayor temperatura, la reducción del área superficial experimentada por las muestras sintetizadas a 823 K es menos significativa cuando el caudal de acetileno en la corriente de alimentación es superior a 20 mL/min, lo que sugiere que el sistema alcanza un máximo de fijación superada esa concentración. Sin embargo, la evolución experimentada por los híbridos sintetizados a 723K durante 30 minutos, ha presentado mayor continuidad, sin que se observen reducciones significativas del área superficial cuando se alcanzan concentraciones crecientes de precursor de carbono, lo que provoca que el efecto de taponamiento se produzca con mayor amplitud en las síntesis llevadas a menor temperatura. Este efecto unido al hecho de que la cobertura superficial de estos híbridos no presente una morfología estructurada, sugiere que la fijación de carbono en estas condiciones de temperatura es un proceso acumulativo, frente a otras temperaturas superiores que sugieren un proceso evolutivo.

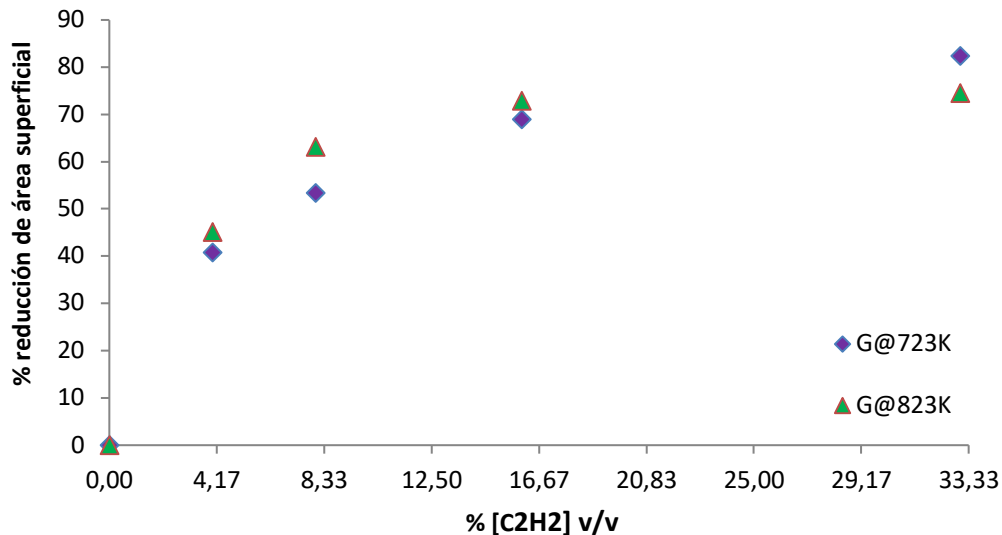


Figura 2.2.10. Porcentaje de reducción de área superficial de los híbridos tipo G sintetizados a 723K y 823K durante 30 minutos, respecto a las esferas reducidas GR-723K y GR-823K.

2.2.3. Análisis termogravimétrico

Se ha realizado mediante análisis termogravimétrico el estudio de la cantidad de carbono fijado en los híbridos en función de la concentración de acetileno en la corriente de alimentación... Los resultados obtenidos para las esferas híbridas tipo G sintetizadas a 923K y 1023K durante 60 minutos muestran como la cantidad de carbono fijada es creciente según aumenta la concentración de acetileno en la corriente de alimentación (*figura 2.2.11*). En el caso de los híbridos sintetizados a 923K la fijación de carbono es creciente hasta valores de caudales de acetileno de 20 mL/min. Sin embargo, para los híbridos sintetizados a 1023K, el aumento de la cantidad relativa de carbono fijado se produce hasta el caudal de 10 mL/min, por encima del cual no se aprecian crecimientos significativos. En ambos casos existe un claro paralelismo entre los valores obtenidos de fijación de carbono y la disminución del área superficial, lo que indica que la fijación de carbono afecta directamente a las propiedades texturales del sistema, disminuyendo su porosidad.

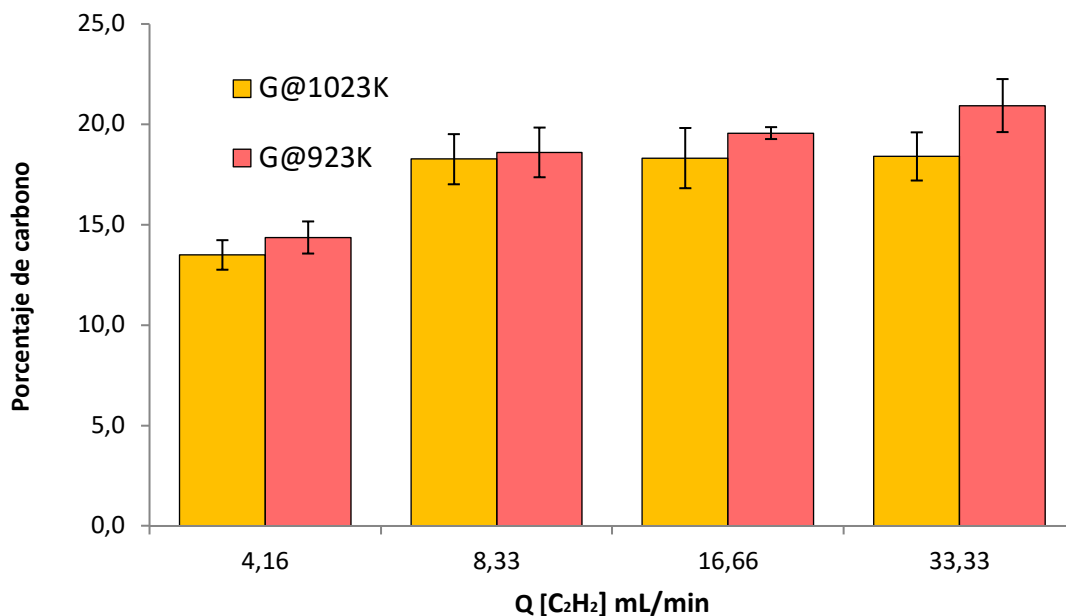


Figura 2.2.11. Porcentaje de carbono en los híbridos tipo G sintetizados a 923K y 1023K durante 60 minutos.

Este hecho se ve refrendado al analizar los resultados obtenidos en la fijación de carbono sobre los híbridos tipo G sintetizados a 723K y 823K durante 30 minutos (figura 2.2.12). Como norma común, coincidente con lo ocurrido a otras temperaturas, los híbridos presentan una mayor cantidad de carbono al aumentar la concentración de precursor en la corriente de alimentación.

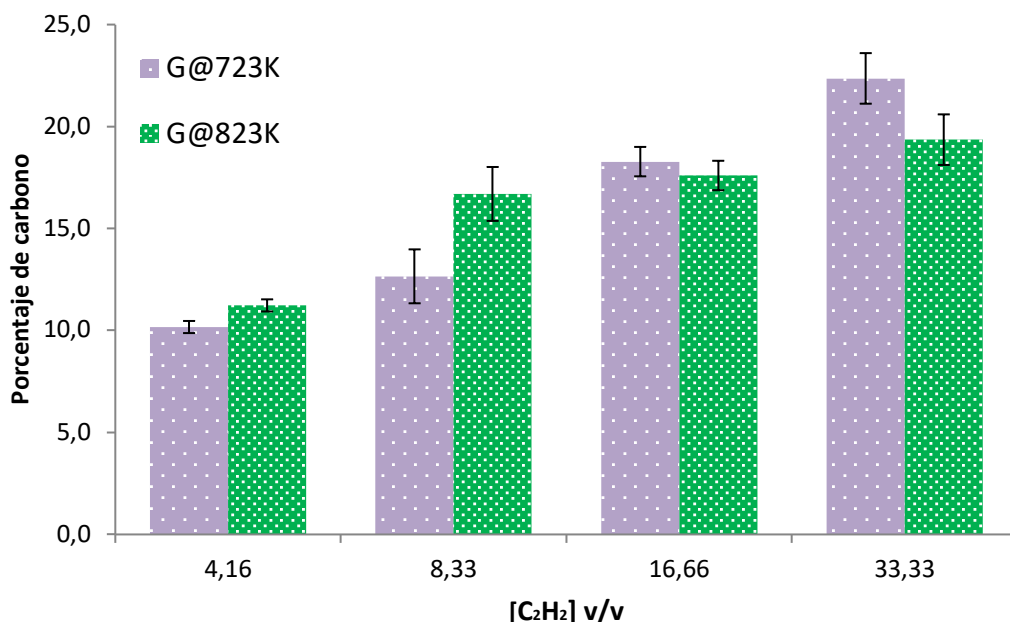


Figura 2.2.12. Porcentaje de carbono en los híbridos tipo G sintetizados a 723K y 823K durante 30 minutos..

La cantidad de carbono en los híbridos sintetizados a 723 K aumenta proporcionalmente en todo el intervalo de caudales de acetileno ensayado (5 – 40 mL/min). Por otra parte, en las muestras sintetizadas a 823 K la cantidad de carbono fijada ha aumentado significativamente solo hasta los 20 mL/min de acetileno en la alimentación, y apenas varía cuando se doblan dicho caudal, hasta los 40 mL/min. De nuevo puede observarse el paralelismo entre la cantidad de carbono en los híbridos y la disminución del área superficial (*figura 2.2.10*), lo que vuelve a indicar como la fijación del carbono provoca un efecto de taponamiento sobre la esfera de alúmina original.

Para profundizar en la descripción de los materiales carbonosos obtenidos se ha realizado el análisis de las curvas diferenciales de las termogravimetrías de los híbridos G331, G332, G333 y G334, sintetizados a 923K durante 60 minutos (*figura 2.2.13*). En las cuatro muestras, las curvas obtenidas han mostrado dos zonas a lo largo del recorrido de temperaturas de análisis. Una primera zona corresponde a la eliminación de humedad, determinada por espectrometría de masa, produciéndose este efecto en el entorno de los 400 K, temperatura cercana a la ebullición del agua. Posteriormente aparecen una segunda zona asociada a la fijación y al crecimiento de sustancias carbonas. Esta segunda zona puede dividirse a su vez en dos áreas diferenciadas, lo que, unido a la aparición de dióxido de carbono en los gases de salida, indica la coexistencia de al menos dos grupos de especies carbonosas de diferente naturaleza y respuesta ante un proceso de oxidación (68). El primer grupo de especies carbonosas ha aparecido a temperaturas en el intervalo 700 K – 711 K (grupo A), mientras que el segundo grupo (grupo B) muestra una mayor amplitud en cuanto a las temperaturas máximas alcanzadas, oscilando en este caso entre los 783 K – 815 K. Ambos grupos han mostrado una evolución en función de la cantidad de acetileno contenida en la corriente de alimentación (*figura 2.2.13*).

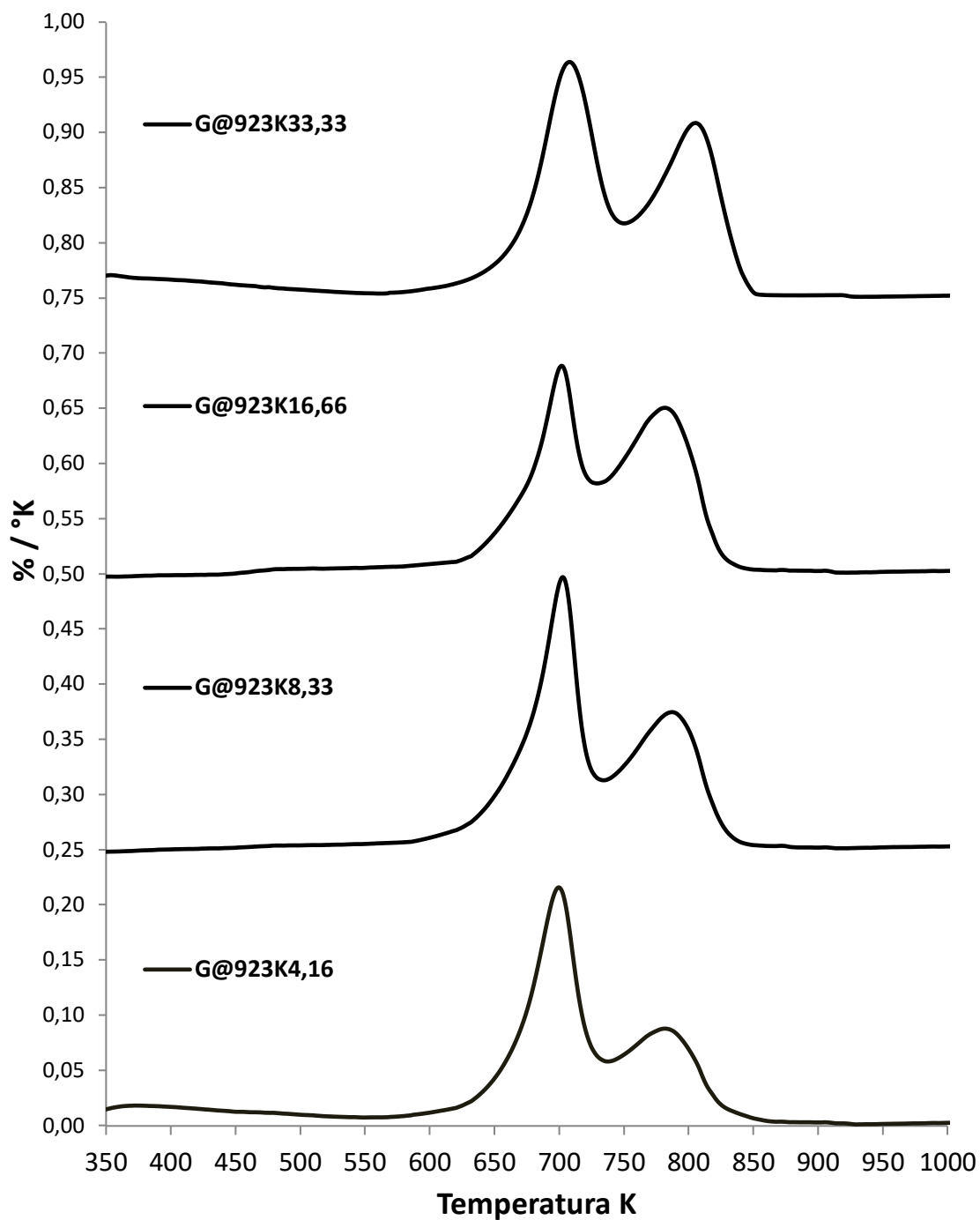


Figura 2.2.13. Análisis termogravimétrico para los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos..

La muestra G331, preparada con el caudal de acetileno más bajo (5 mL/min) muestra una primera zona mayoritaria, formada por el grupo A de especies carbonosas, con un máximo que alcanza la temperatura de 700 K. Posteriormente se puede distinguir una segunda zona, de menor intensidad cuyo máximo se encuentra a 786 K formado por las especies del grupo B.

En el híbrido G332 se diferencian las dos zonas reseñadas anteriormente, aunque es predominante el grupo A, aparecido a menor temperatura, cuyo máximo tiene lugar a 706 K, mientras las especies del grupo B presentan un máximo a 790 K.

El híbrido G333 presenta los dos grupos claramente diferenciados, cuyos máximos se producen a 703 K y 783 K, sobrepasando las especies carbonosas del grupo B porcentualmente a las del grupo A.

Finalmente, el híbrido sintetizado con 40 mL/min de acetileno (G334) presenta un perfil perfectamente diferenciado entre ambos grupos de especies carbonosas, con máximos que tienen lugar a 711 K y 802 K.

El análisis de los valores de la anchura a media altura (FWHM) de las curvas aparecidas en los ensayos termogravimétricos diferenciales muestran leves diferencias entre los híbridos, lo que sugiere similitud entre las especies producidas con diferentes concentraciones de precursor de carbono (*Tabla 2.2.5*).

Tabla 2.2.5. Valores FWHM de las curvas parecidas en los ensayos DTGA de los híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos.

Híbrido	FWHM (K)	
	Curva esp. A	Curva Esp. B
G331	40	67
G332	35	56
G333	34	62
G334	43	59

El análisis del área de cada una de las zonas diferenciadas permite conocer la proporción másica de cada una de ellas (*figura 2.2.14*). El híbrido sintetizado con 5 mL/min (G331) es el que presenta el mayor porcentaje másico de especies del grupo A (62,5%) frente a las del grupo B (37,5%). Esta relación disminuye en el híbrido G332, disminuyendo el porcentaje de las especies A hasta el 55,2%, frente a 44,8% de las especies carbonosas aparecidas posteriormente (especies B).

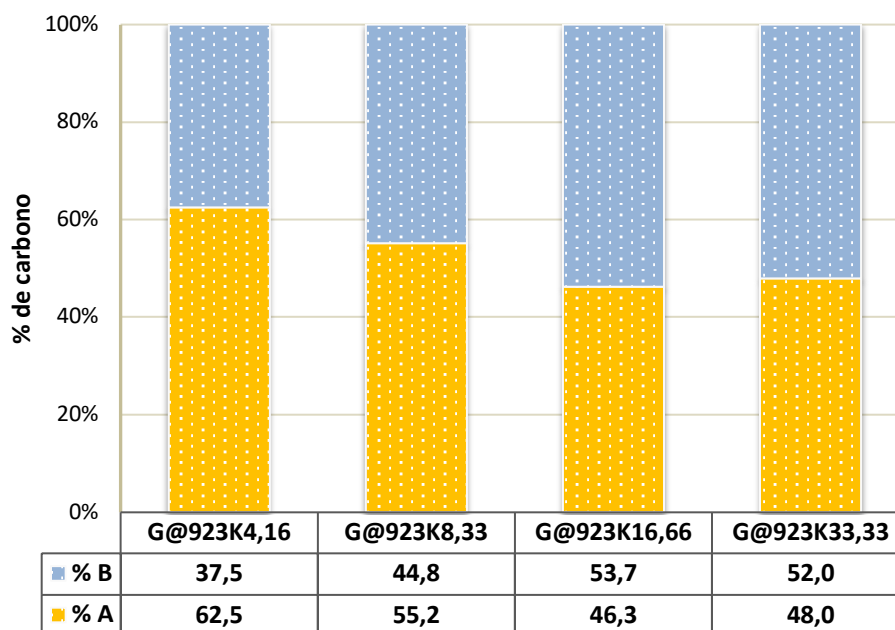


Figura 2.2.14. Relación másica entre especies carbonosas aparecidas en los híbridos híbridos tipo G sintetizados a 923K durante 60 minutos..

Los híbridos G333 y G334 son los que presentan una mayor proporción de especies carbonosas nanoestructuradas (tipo B) con una relación entre las especies A y B cercana al 50%..

Por otra parte, la creciente temperatura a la que aparecen los máximos encontrados para las especies A y B entre los híbridos preparados con diferentes caudales de acetileno sugiere que, o bien la morfología y/o el diámetro de las nanofibras es diferente, ya que las fibras con menor diámetro presentan un mayor grado de curvatura y consecuentemente un mayor grado de reactividad frente al oxígeno (69), o bien el número de defectos en la estructura cristalina, más reactivos frente al oxígeno, disminuye con la temperatura (59).

2.3. PORCENTAJE DE HIERRO EN EL PRECURSOR Fe/Al₂O₃.

Se ha realizado un comparativo de la síntesis de los híbridos C@Al₂O₃ sobre esferas con diferentes concentraciones de hierro, (*Capítulo II, apartado 2.1*) preparadas por impregnación con disoluciones de FeCl₃·6H₂O en acetona del 0,00015%, 0,0015%, 0,015%, 0,15%, 1,5%, 5%, 15% y 30% en peso, (*tabla 1.2.1*), denominadas tipo A, B, C, D, E, F, G y H, respectivamente.

Como norma general, todos los híbridos sintetizados a partir de esferas impregnadas con diferentes concentraciones de hierro han presentado una cobertura negra a su alrededor, que indica la presencia de especies carbonosas.

2.3.1. Morfología y estructura externa.

2.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se ha llevado a cabo un estudio comparativo mediante microscopía de barrido de la superficie externa de los híbridos preparados a 923 K durante 60 minutos, a partir de las esferas impregnadas con diferentes contenidos de hierro (tipos O, A, B, C, D, E, F, G y H). En el *apartado 2.2* se ha comprobado que la aparición de sustancias carbonosas de diferente tipología ha presentado una relación directa con la concentración del precursor de carbono en la corriente de alimentación, por lo que este estudio se ha realizado tomando dos series de diferentes de híbridos sintetizados con caudales de 5 y 40 mL/min de acetileno. Además, se ha podido comprobar que sobre la superficie exterior del híbrido formado a partir de la esfera de γ -alúmina, utilizando 5 mL/min de acetileno (O331) se ha producido un completo recubrimiento de material negro, similar al encontrado en las demás muestras en la que existía diferente presencia de catalizador. El estudio del interior de la esfera tras un corte transversal ha permitido identificar como la fijación y deposición de carbono se ha localizado mayoritariamente en las partes más exteriores de la esfera de O331 (*figura 2.3.1*).

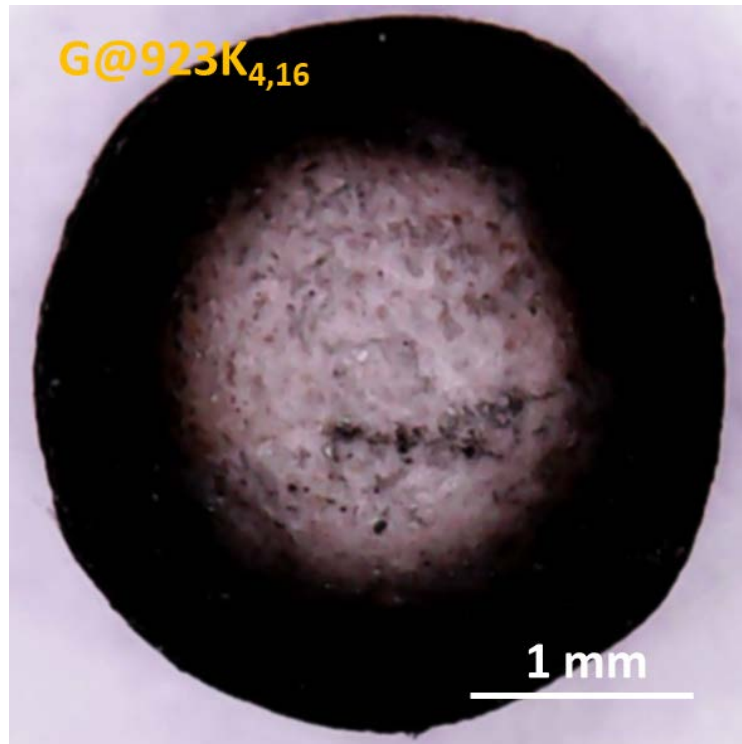


Figura 2.3.1. Corte transversal del híbrido O331

En las imágenes mediante microscopía de barrido de la superficie del híbrido O331 se puede observar una amplia deposición de placas carbonosas sin estructuras ordenadas (figura 2.3.2). La *figura 2.3.2 (i)* muestra un amplio recubrimiento sobre el soporte, donde pueden distinguirse deposiciones en forma de escamas de aproximadamente $2,0\ \mu\text{m}$ de diámetro. Las estructuras en forma de escamas aparecen en capas sobrepuestas, y se aprecia, por la similitud de formas coincidentes entre escamas adyacentes, que algunas han sufrido una fractura (*figura 2.3.2 (ii)* y *figura 2.3.2 (iii)*). En la *figura 2.3.2 (iv)* se detalla como el espesor de las escamas depositadas es inferior a $0,5\ \mu\text{m}$ y su estructura amorfa. El detalle de las fracturas en la capa carbonosa no muestra la presencia de ninguna especie carbonosa nanoestructurada, aunque es notoria la homogeneidad de la especie carbonosa depositada.

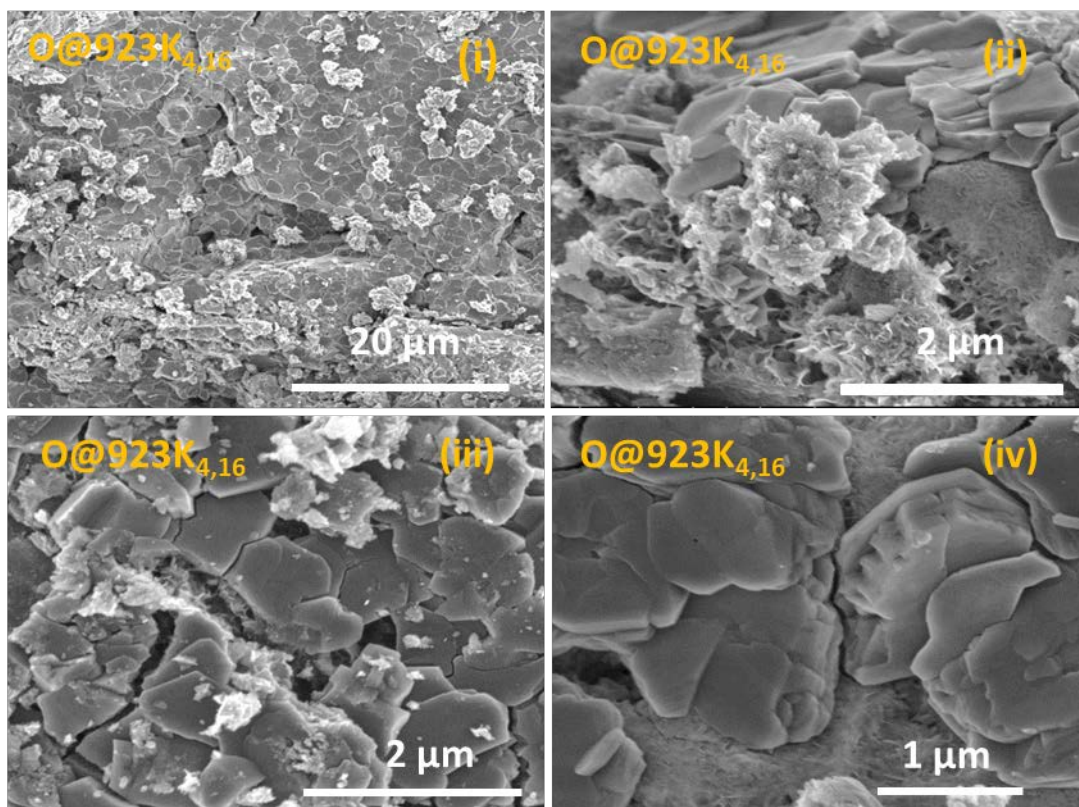


Figura 2.3.2. Imágenes SEM del híbrido O331.

Los híbridos preparados con 5mL/min de acetileno, sobre esferas de alúmina impregnadas con disoluciones muy diluidas de FeCl_3 tipo A (A331), B (B331) y C (C331) han presentado un aspecto similar, sin apreciarse diferencias significativas tanto en la cobertura exterior como en la estructura interior, con respecto a la muestra O331.

Se han observado variaciones en los híbridos preparados partir de esferas con mayor cantidad de fase activa (D331, E331, F331, G331 y H331). La *figura 2.3.3 (i)* y *2.3.3 (ii)*, correspondientes a las muestras D331 y E331 presentan irregularidades en la superficie que indican zonas de acumulación de material carbonoso. Del mismo modo aparecen crecimientos de sustancias carbonosas en las muestras G331 y H331 (*figura 2.3.3 (iii)* y *2.3.3 (iv)*), aunque en estos casos aparecen una mayor densidad de zonas de acumulación.

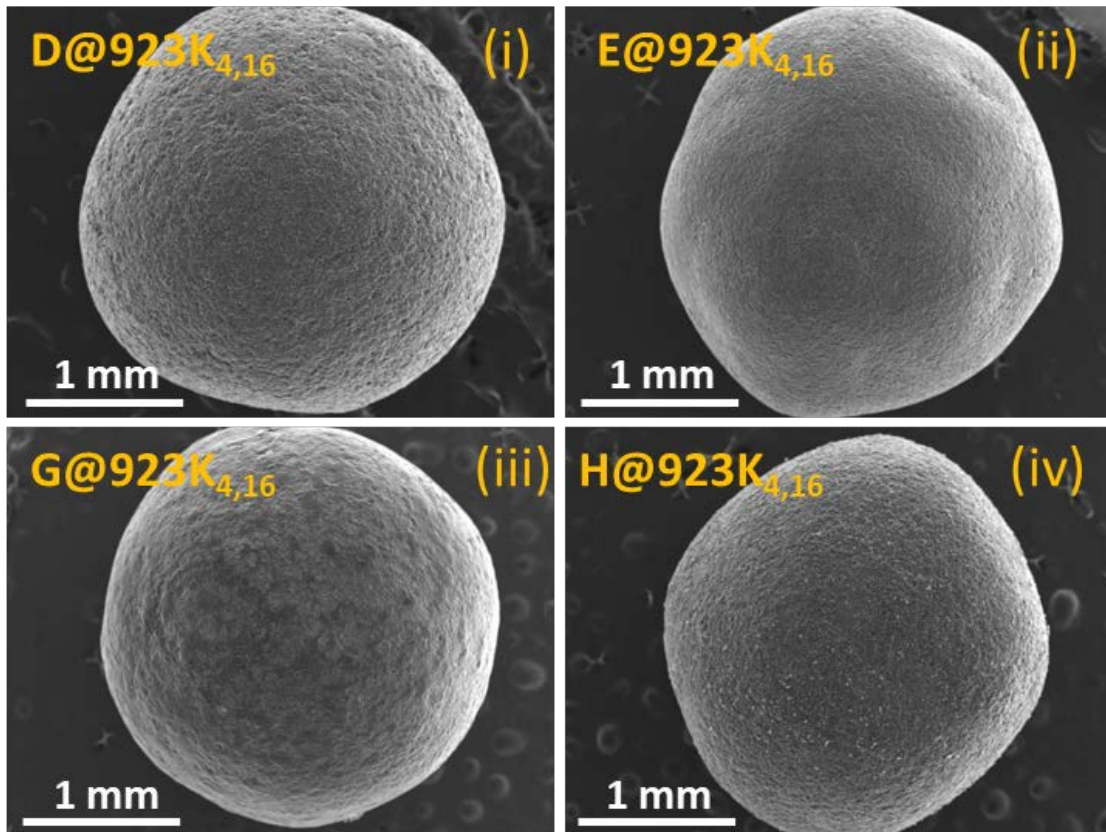


Figura 2.3.3 Imágenes SEM de los híbridos D331, E331, G331 y H331.

En una imagen SEM a escala micrométrica de la cobertura externa de los híbridos D331 y E331 (figura 2.3.4 (i) y figura 2.3.4. (ii)), se observa como en las irregularidades aparecidas, no se llega a localizar ninguna especie carbonosa nanoestructurada.

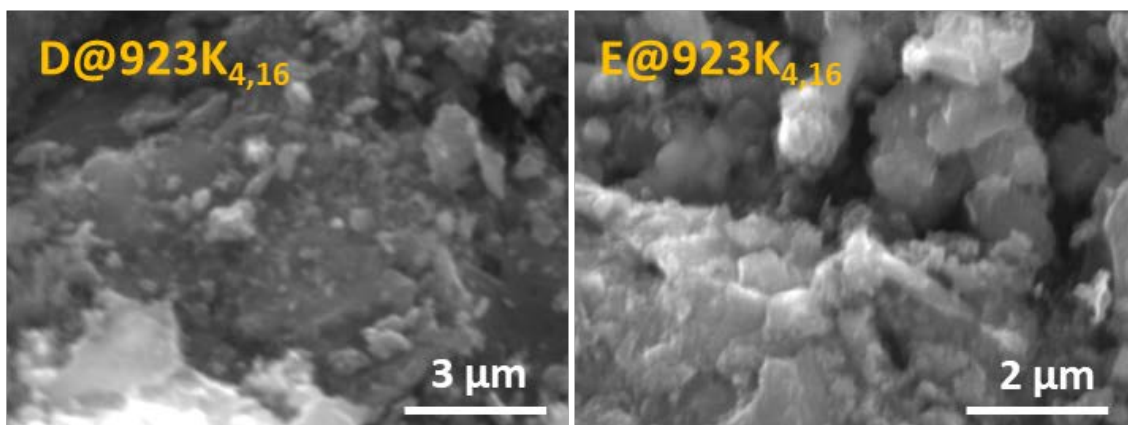


Figura 2.3.4. Imágenes SEM de los híbridos D331 y E331.

La figura 2.3.5 muestra el análisis químico de la superficie del híbrido E331 mediante espectrometría de energía dispersada (EDX) en el que se observa la presencia significativa de Carbono, junto con el resto de elementos procedentes de la esfera precursora de alúmina impregnada con una disolución del 1,5% en peso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetona (Al, Fe, Cl y O). La presencia de cloro en la muestra indica que

la desaparición de este elemento tras la etapa de reducción y síntesis no se ha producido completamente.

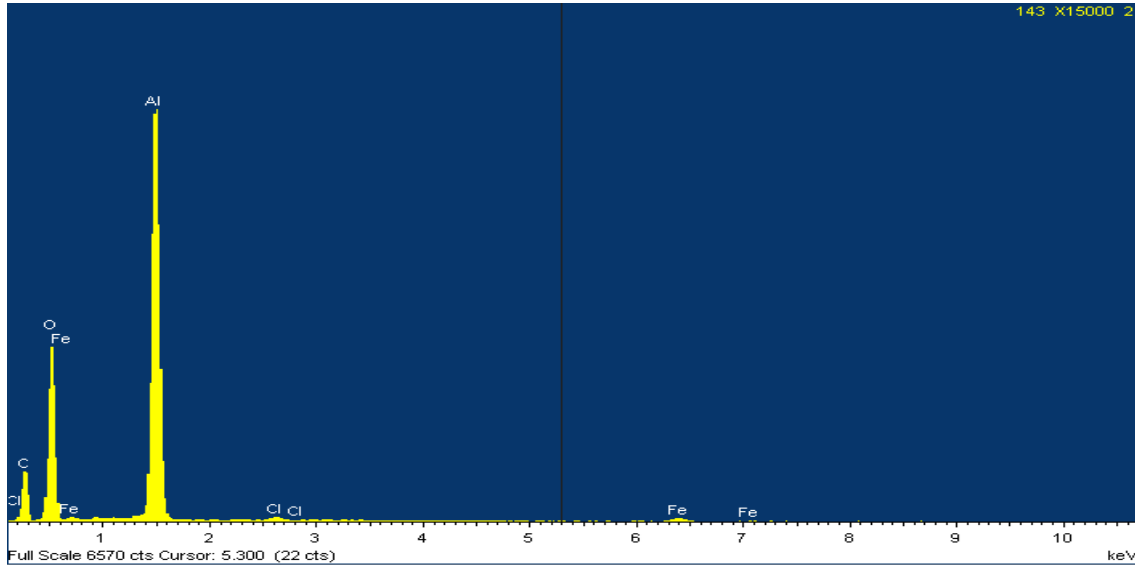


Figura 2.3.5. Espectro EDX del híbrido E331.

En la superficie de las esferas G331 y H331 son visibles crecimientos de sustancias carbonosas de morfología fibrilar. En la figura 2.3.6 (i) se observan las primeras colonias de crecimiento de nanoestructuras carbonosas en el híbrido G331, a modo de madejas de filamentos entrelazados entre sí, crecidos en las paredes de la esfera de alúmina. La figura 2.3.6 (ii) muestra con más detalle la evolución del crecimiento de las estructuras fibrilares, en la que se puede observar como se produce sin una dirección predominante. El entrelazamiento de las hebras de material carbonoso compone colonias de crecimiento en forma de mata, de las que sobresalen aquellas fibras que han desarrollado un crecimiento mayor.

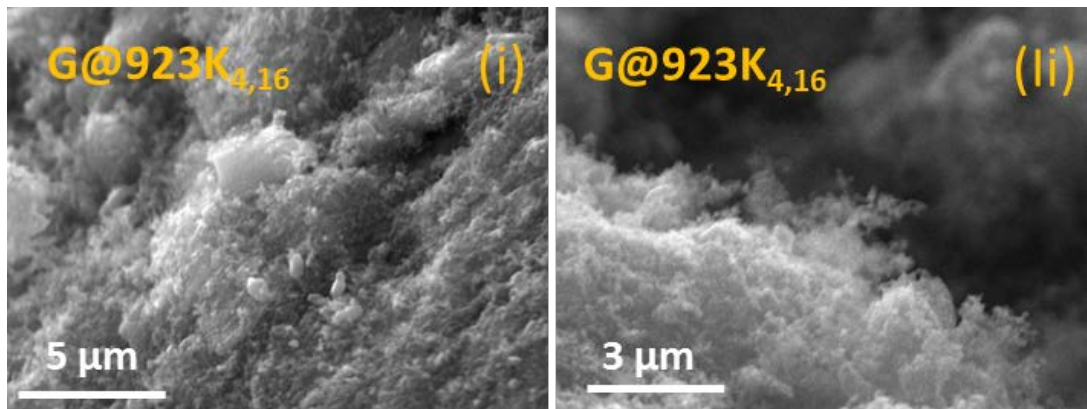


Figura 2.3.6. Imágenes SEM del híbrido G331.

Sobre el híbrido H331 también se ha producido un crecimiento de sustancias fibrilares carbonosas, con mayor densidad que las aparecidas en la muestra G331

(figura 2.3.7 (i) y (ii)). En este caso, la dirección de crecimiento de las estructuras fibrilares también es aleatoria, sin orientación en ninguna dirección predominante. Las fibras formadas se entrelazan entre sí formando madejas de tamaño variable.

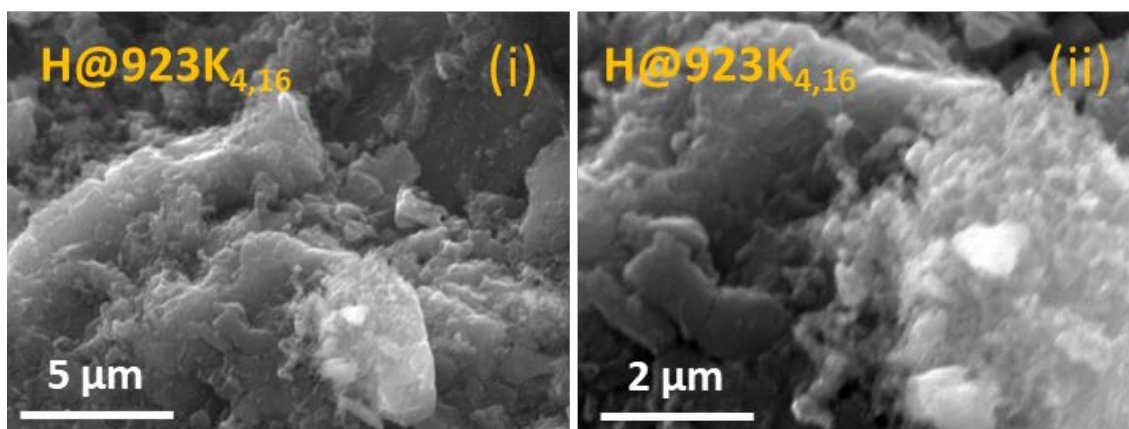


Figura 2.3.7. Imágenes SEM del híbrido H331.

El análisis de la superficie de la muestra H331 mediante espectroscopía de energía dispersada (EDX) ha mostrado nuevamente la presencia de los elementos involucrados en el soporte, la impregnación y el crecimiento de sustancias carbonosas Aluminio, Carbono, Hierro, Cloro y Oxígeno (figura 2.3.8). También se puede observar como el contenido relativo de Carbono es mayor que el medido en la superficie del híbrido E331.

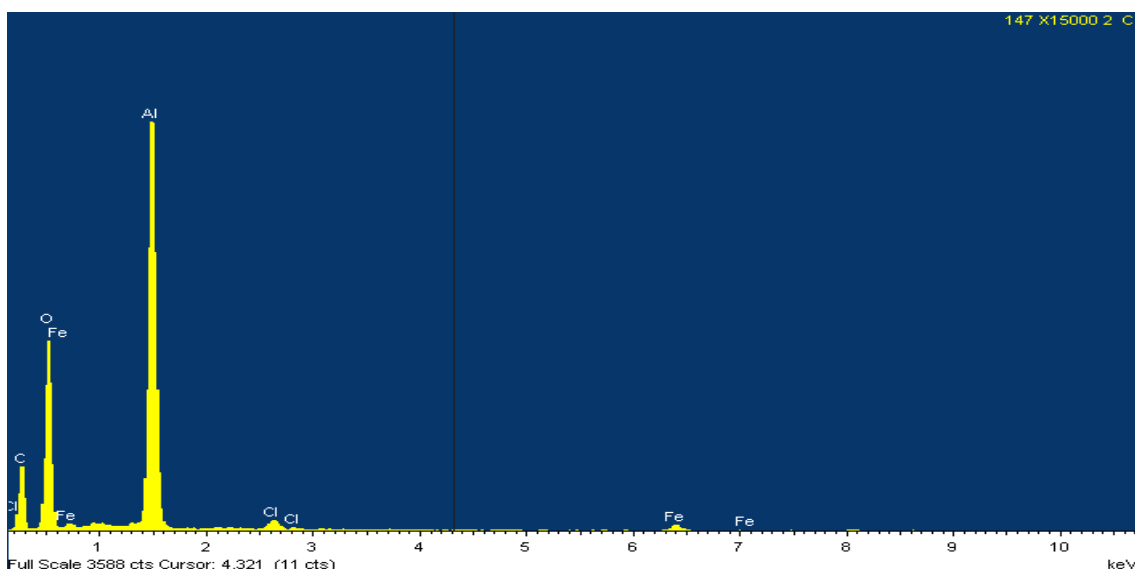


Figura 2.3.8. Espectro EDX del híbrido H331.

El estudio de las esferas preparadas con un caudal de acetileno de 5 mL/min ha constatado que la aparición de sustancias carbonosas estructuradas se ve favorecida por la cantidad creciente de fase activa presente en el catalizador.

En el *apartado 2.2* de esta memoria, se ha comprobado que, de modo paralelo, la concentración de acetileno en la corriente de alimentación juega un papel decisivo en el desarrollo de la fijación de sustancias carbonosas, y más específicamente cuando se trata de crecimiento de estructuras fibrilares. Para profundizar en la relación entre fase activa en el catalizador frente a la concentración de precursor de carbono, se muestran a continuación los resultados obtenidos de la síntesis de los híbridos sintetizados con un mayor caudal de acetileno (40 mL/min), a 923K durante 60 minutos.

En las muestras con menor cantidad de fase activa (A334 y B334) no se han observado crecimiento de estructuras ordenadas (no mostradas aquí), presentando una textura exterior es similar a la obtenida en los híbridos O331, A331 o B331.

Por otra parte, la muestra C334 ha presentado notables diferencias con las obtenidas sobre esferas impregnadas con menor cantidad de hierro, o sobre las que utilizan una menor concentración de acetileno (C331), ya que sobre la superficie del híbrido se han hallado colonias con crecimientos de especies fibrilares (*figura 2.3.9 (i)*), con una morfología que sugiere una evolución aleatoria (*figura 2.3.9 (ii)*).

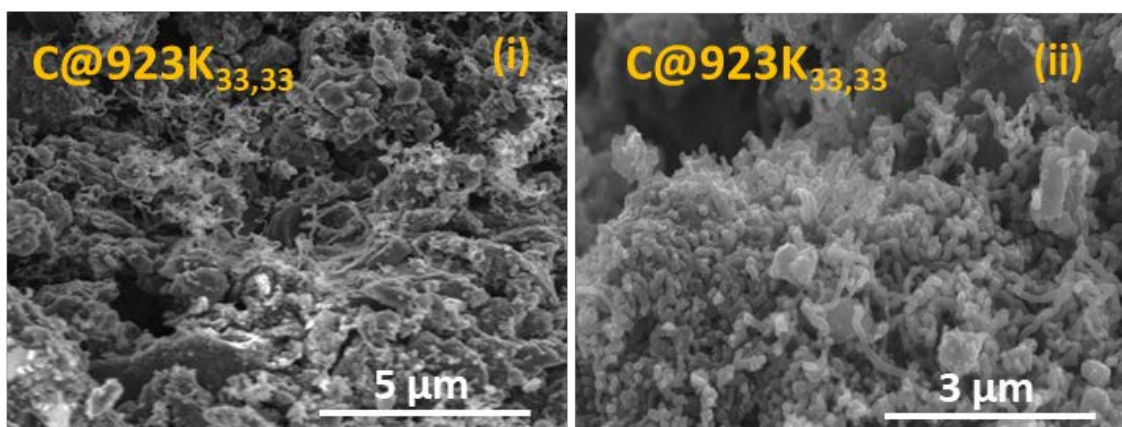


Figura 2.3.9. Imágenes SEM del híbrido C334.

Se ha observado que la cantidad de estas especies es creciente según aumenta el contenido de hierro en las esferas de alúmina impregnadas, y muestran el mismo patrón de crecimiento de sustancias carbonosas fibrilares, con la aparición de nanofibras individuales desarrolladas longitudinalmente y de grupos densos de fibras formando colonias (*figura 2.3.10*). Además, se pueden distinguir fibras aisladas de mayor longitud (*figura 2.3.10 (i)*). Debido a que el patrón de crecimiento no sigue una dirección determinada, no es posible establecer una longitud exacta de las fibras aparecidas, aunque por comparación con la medida patrón se puede corroborar que su longitud puede encontrarse en el entorno de la decena de micra. La *figura 2.3.10 (ii)* muestra en detalle las colonias de crecimiento, en las que puede observarse la evolución

longitudinal de las estructuras nanofibrilares formadas. Las fibras mantienen su diámetro a lo largo de toda su extensión, con valores que varían entre 60 nm y 100 nm, y presentan giros y torsiones que cambian constantemente la dirección de crecimiento.

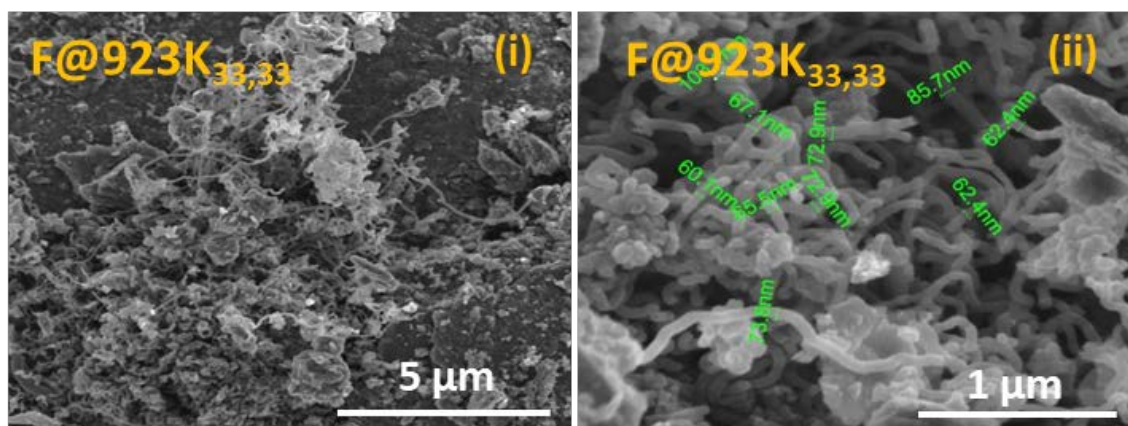


Figura 2.3.10. Imágenes SEM del híbrido F334.

En el caso de las esferas tipo G334, los resultados obtenidos han repetido el mismo patrón, es decir, han aparecido fibras individuales con un extenso desarrollo longitudinal (figura 2.3.11 (i)), junto con colonias de crecimiento de sustancias carbonosas fibrilares, con longitudes más cortas y dirección de crecimiento aleatoria, formando un entramado de fibras acumuladas y entrelazadas (figura 2.3.11 (ii)). Al mismo tiempo, es destacable como el diámetro de las especies obtenidas es mayor que el observado en los casos de los híbridos C334, D334, E334 y F334, con dimensiones que oscilan entre 80 nm y 120 nm.

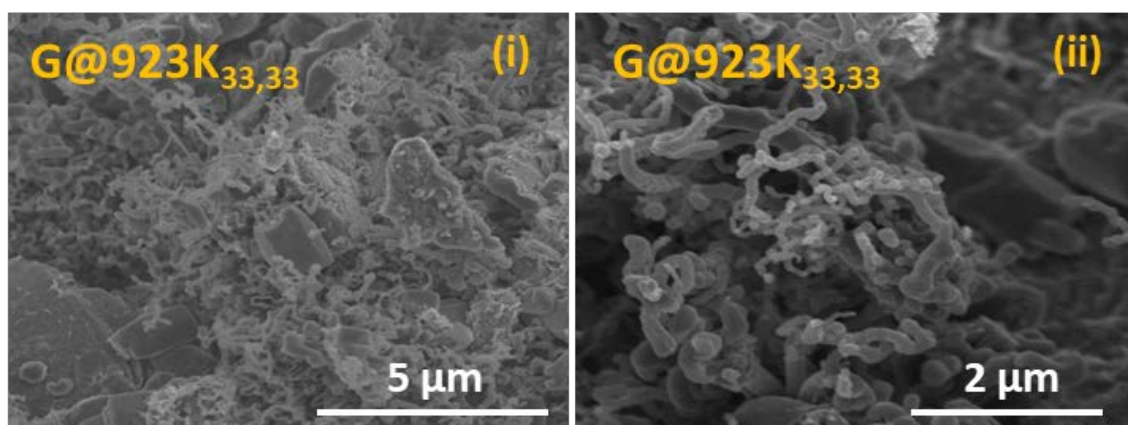


Figura 2.3.11. Imágenes SEM del híbrido G334.

El híbrido preparado a 923K durante 60 minutos, a partir de esferas impregnadas con la mayor cantidad de hierro y con 40 mL/min de acetileno (H334) muestra la aparición de numerosas colonias de nanofibras de carbono que pueblan amplias extensiones de superficie de la esfera de alúmina (figura 2.3.12 (i)). Estos entramados

están formados por fibras con un diámetro superior a los encontrados en las muestras anteriores, con valores que oscilan entre los 100 – 200 nm (*figura 2.3.12 (ii)*).

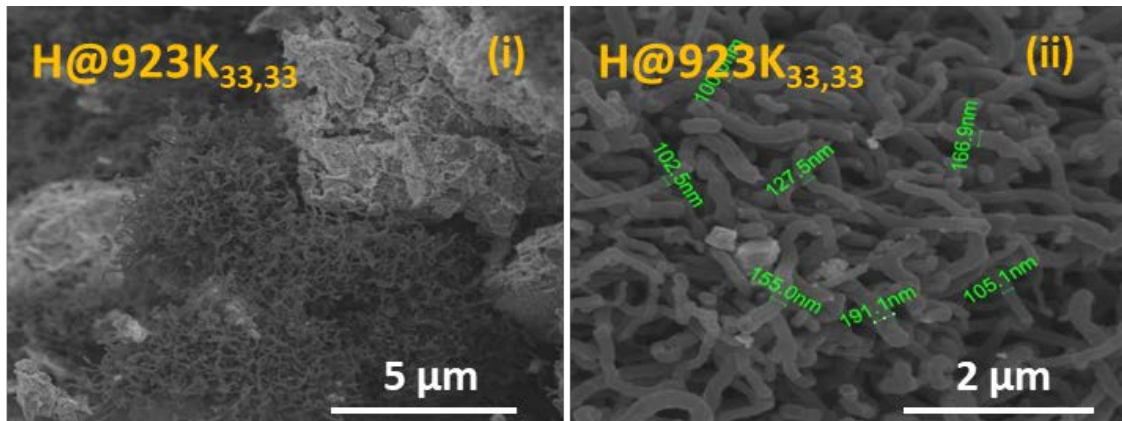


Figura 2.3.12. Imágenes SEM del híbrido H334.

El estudio realizado utilizando una caudal de acetileno del 40 mL/min permite constatar que las especies fibrilares carbonosas obtenidas varían su diámetro, y que éste es mayor según aumenta la cantidad de fase activa presente en la esfera soporte de alúmina. Un análisis estadístico del diámetro de las fibras obtenidas mediante microscopía de barrido (200 mediciones por muestra) muestra la clara tendencia de crecimiento según la cantidad de hierro fijado en las esferas de alúmina (*figura 2.3.13*).

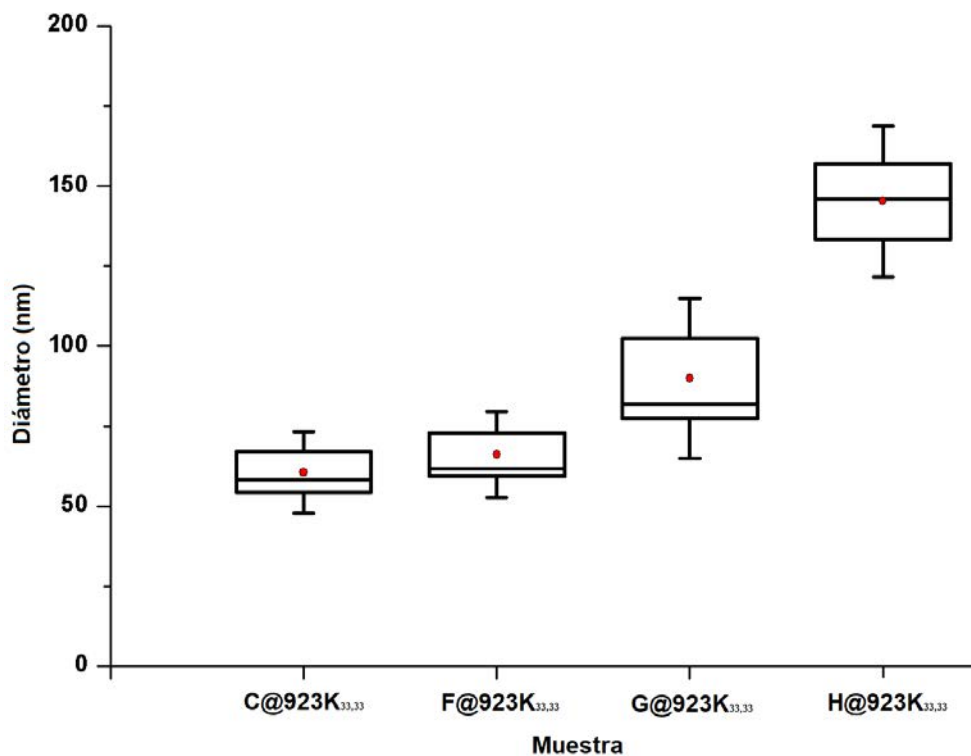


Figura 2.3.13. Variación de los diámetros de las nanoestructuras carbonosas crecidas en la superficie de los híbridos.

La evolución creciente de los diámetros sugiere una dependencia de la morfología de las fibras producidas según la concentración de hierro presente, lo que sugiere efectos de coalescencia de las partículas de fase activa, sobre las que se produce el crecimiento de las fibras carbonosas.

También es constatable que la cantidad de acetileno tiene una relación directa en la aparición de especies fibrilares. Anteriormente se ha observado que en el híbrido C331 no han crecido especies fibrilares, mientras que en el híbrido C334, se ha promovido la aparición de estas especies. Este fenómeno se ha observado también entre los híbridos D334/D331 y F334/F331.

2.3.1.2. Espectroscopía Raman

Se ha realizado un estudio comparativo mediante espectroscopía Raman de la superficie externa de los híbridos preparados a 923 K durante 60 minutos, a partir de las esferas impregnadas con diferentes contenidos de hierro (*figura 2.3.14*). De igual manera que en los análisis de los híbridos sintetizados a diferentes temperaturas y concentraciones de acetileno, en estas muestras ha aparecido una clara señal en el intervalo de frecuencias $900\text{ cm}^{-1} - 1900\text{ cm}^{-1}$, pero no se ha constatado la presencia de tonos ni sobretonos significativos para otras frecuencias de estudio. Los espectros obtenidos presentan similitud en el perfil, con aparición de la banda D entre las frecuencias $1339\text{ cm}^{-1} - 1347\text{ cm}^{-1}$ (*tabla 2.3.1*). En los híbridos en los que se ha detectado mediante SEM la presencia de sustancias carbonosas con estructura fibrilar (híbridos F331, G331 y H331), la banda D presenta un perfil más pronunciado, con valores FWHM inferiores ($152\text{ cm}^{-1} - 95\text{ cm}^{-1}$), a los medidos en las muestras en las que no se ha constatado presencia de fibras ($173\text{ cm}^{-1} - 179\text{ cm}^{-1}$). La banda D está asociada a imperfecciones de las estructuras cristalinas que interrumpen la simetría planar, o la discontinuidad en la lámina en la estructura gráfica del material carbonoso, lo cual lleva a sugerir que el carbono depositado en los híbridos O331, A331, B331, C331, D331 y E331 puede deberse a una estructura gráfica del tipo *glassy carbon*, mientras que la morfología de las fibras de carbono aparecidas en las muestras F331, G331 y H331 producen un estrechamiento de la banda D al alcanzar mayor perfección cristalina. Por otro lado, también se observa el efecto del aumento del desplazamiento desde valores cercanos a 1339 cm^{-1} hacia valores de 1347 cm^{-1} al aumentar la cantidad de fase activa del soporte (*tabla 2.3.1*).

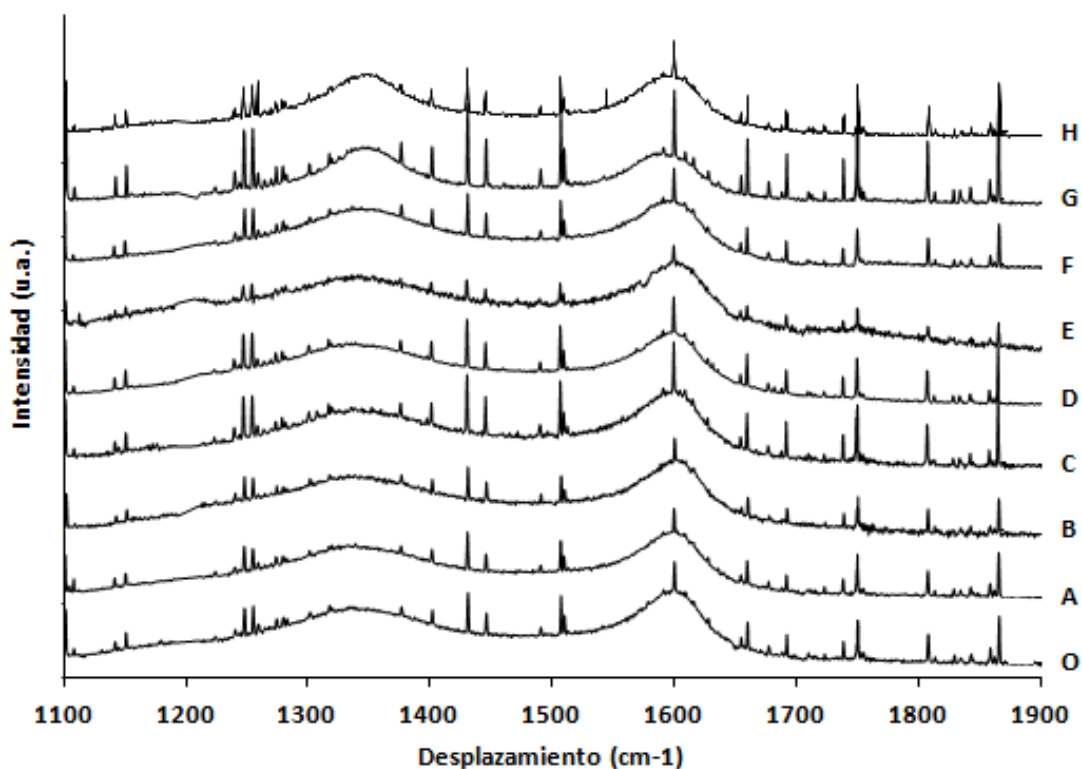


Figura 2.3.14. Espectros Raman de los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 a 923K durante 60 minutos.

La banda G, relacionada con la estructura cristalina ordenada del material carbonoso (66), hace su aparición en el entorno de $1586\text{ cm}^{-1} - 1594\text{ cm}^{-1}$, con una anchura de banda en el entono de $55\text{ cm}^{-1} - 73\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 2.3.1 Bandas D, D_1 , D_2 , D_3 y G de los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 a 923K durante 60 minutos

Muestra	Banda										Parámetros	
	D_1		D_2		D_3		D		G		R_s	L_a (nm)
	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWHM	cm^{-1}	FWH M	cm^{-1}	FWH M	cm^{-1}	FWH M		
O331	1195	72	1610	28	1530	140	1339	174	1590	55	0,48	4,87
A331	1196	72	1610	28	1526	140	1339	173	1591	56	0,48	4,87
B331	1184	79	1611	33	1519	146	1340	179	1592	62	0,47	4,94
C331	1187	73	1611	28	1524	144	1341	179	1590	61	0,41	5,60
D331	1217	57	1611	29	1519	143	1339	179	1594	66	0,38	5,70
E331	1198	101	1611	30	1504	148	1342	174	1594	73	0,38	6,61
F331	1203	111	1611	25	1510	145	1343	152	1592	67	0,36	6,84
G331	1192	134	1612	29	1500	146	1346	95	1586	59	0,35	7,85
H331	1182	138	1611	27	1500	154	1347	98	1591	64	0,36	9,26

Además, la deconvolución de estos espectros promueve la aparición de la banda D_1 , en torno a los 1182 cm^{-1} - 1217 cm^{-1} , asociada a la presencia de carbón amorfo o a defectos intersticiales entre capas (67); la banda $D(67)_2$ (1610 cm^{-1} – 1612 cm^{-1}); y la banda D_3 , relacionada con la separación entre la línea base y el trazado que une las bandas D y G, y que podría ser debida al solapamiento de bandas espectrales producidas por la presencia de carbono amorfo en la zona de desplazamiento Raman entre 1500 cm^{-1} - 1530 cm^{-1} .

El tamaño cristalino L_a presenta un aumento paralelo a la cantidad de hierro presente en las esferas impregnadas precursoras de los híbridos, con valores de 4,87 nm para la muestra sin hierro (O331), hasta valores de 7,85 nm y 9,26 nm para los híbridos G331 y H331, respectivamente (*tabla 2.3.1*). Por otro lado, el parámetro R_3 muestra tiende a disminuir a medida que aumenta la cantidad de fase activa, lo que sugiere una menor presencia de sustancias con hibridación sp^3 asociadas a carbono amorfo.

Estos resultados revelan que la cantidad de hierro tiene una influencia directa en la cristalinidad de las muestras obtenidas, quedando constatado el hecho de que aún en ausencia de la fase activa de hierro, aparecen especies gráficas compatibles tipo *glassy-carbon*

2.3.2. Análisis textural

Se realizó un estudio comparativo de las propiedades texturales, mediante el análisis de la adsorción de N_2 sobre los híbridos sintetizados durante 60 minutos a partir de esferas de alúmina impregnadas con diferentes cantidades de hierro, a 923 K y 1023 K y con caudales de acetileno de 5 y 40 mL/min. Como hecho común para los híbridos preparados, todas las isotermas de adsorción de N_2 han presentado un perfil tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo IV según la clasificación de la IUPAC, lo que indica un fenómeno de adsorción multicapa en la superficie del adsorbente y una posterior condensación apilar en los mesoporos.

En la *figura 2.3.19* se puede observar como las isotermas estrechan el ciclo de histéresis, a la vez que presentan curvas que alcanzan menores valores máximos de cantidad adsorbida, según aumenta el contenido de hierro en la esfera impregnada precursora del correspondiente híbrido.

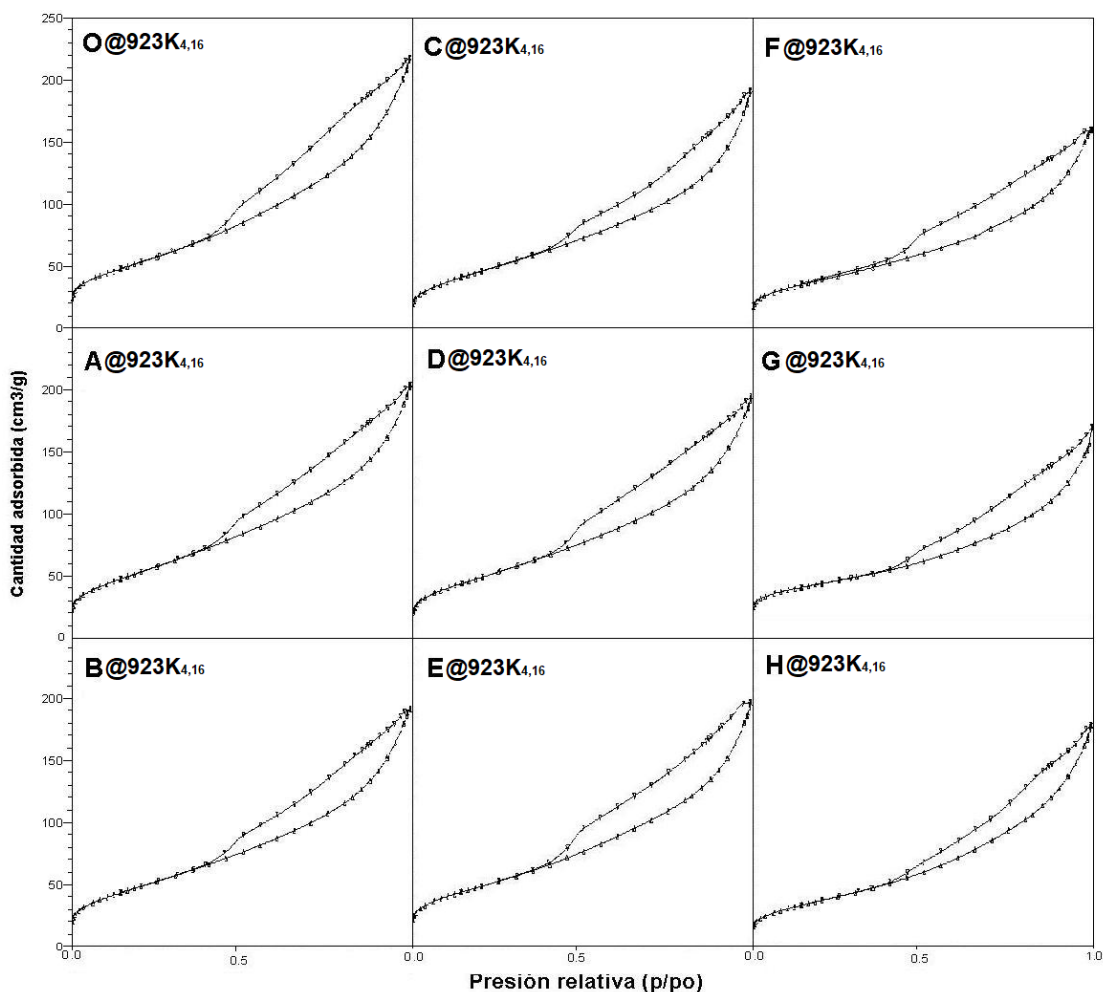


Figura 2.3.15. Isothermas de adsorción de N_2 de los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 , a 923K durante 60 minutos.

De igual manera a lo sucedido con las especies impregnadas, los valores de área superficial en los híbridos disminuyen según aumenta el contenido de hierro en la alúmina (*figura 2.3.20*). La disminución del área B.E.T. (*tabla 2.3.2*) en las esferas impregnadas es imperceptible para las muestras con menor contenido de hierro y más significativa en las de mayor proporción. En el caso de los híbridos formados, la disminución del volumen de poro y del área superficial es constante y gradual según aumenta la cantidad de hierro en el sustrato (*tabla 2.3.2*), disminuyendo desde valores de 0,32 cm^3/g y 186 m^2/g para el híbrido A331 con menor cantidad de hierro, hasta 0,28 cm^3/g y 142 m^2/g para la muestra H331 con mayor contenido de hierro, previsiblemente debido al aumento del contenido de carbón nanoestructurado.

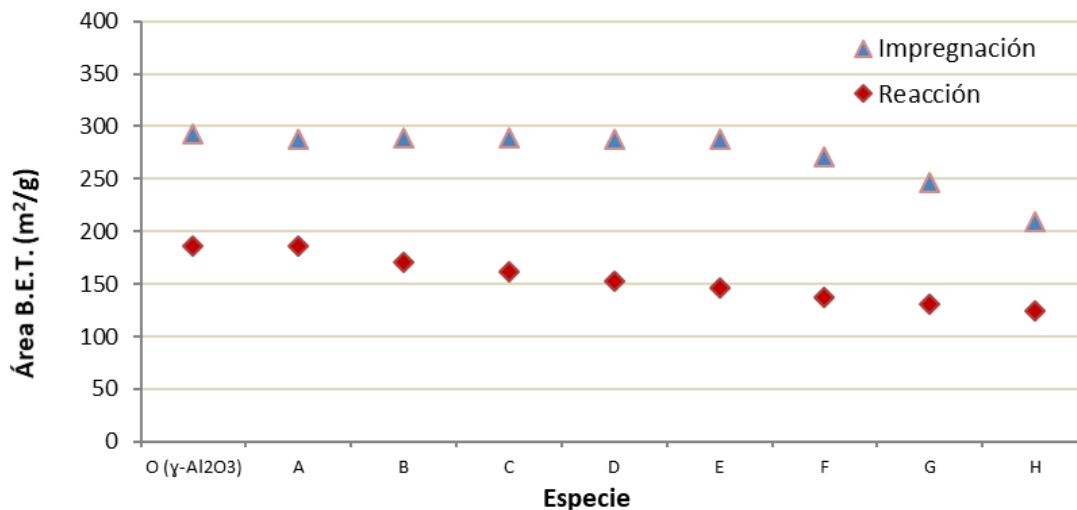


Figura 2.3.16. Valores del área específica B.E.T. de los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂, a 923K durante 60 minutos y de las esferas impregnadas.

Cabe destacar que, en la muestra O331, en la que no se ha depositado fase activa de hierro, presenta una reducción del 64% del área BET (293 m²/g frente a 186 m²/g) y una disminución del volumen de poro (0,42 frente a 0,34 cm³/g) con respecto a la esfera de alúmina comercial, debido a la deposición del material carbonoso en el interior de los poros.

Tabla 2.3.2. Valores de área superficial y volumen de poro para la esfera de γ -alúmina comercial y los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂, a 923K durante 60 minutos.

Muestra	Área B.E.T m ² /g	B.J.H. Volumen de poro cm ³ /g
γ -Al ₂ O ₃	293 ± 3	0,42
O331	186 ± 2	0,34
A331	186 ± 2	0,32
B331	170 ± 2	0,30
C331	161 ± 2	0,29
D331	152 ± 2	0,27
E331	147 ± 2	0,27
F331	142 ± 1	0,26
G331	131 ± 1	0,27
H331	127 ± 2	0,28

El ligero aumento del volumen de poro de los híbridos G331 y H331, respecto al obtenido en la muestra F331, asociado a la disminución del área superficial B.E.T., sugiere la presencia en esas condiciones de especies cuya morfología tiene una incidencia sobre el volumen medio de poro.

La representación de la distribución del tamaño de poro obtenida mediante las isotermas de desorción siguiendo el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), muestra como todos los híbridos han disminuido el volumen de poro comparado con el obtenido en las correspondientes esferas impregnadas, habiendo desaparecido la población de diámetros de poro inferiores a 3 nm (*figura 2.3.21*). Además, se observa una disminución en los valores de diámetro de poro con mayor población (3.5 – 3,6 nm) frente a los 3,7 nm aparecidos en las especies previas a la fijación de carbono. Estos resultados indican un efecto de taponamiento en los híbridos por la formación de especies carbonosas en el interior de los poros, sin embargo, este proceso no se produce de igual modo en todos los híbridos. En la muestra sin hierro (O331) se observa como la aparición de especies carbonosas ha tenido incidencia en la disminución del volumen de poro de mayor población y en los de diámetro inferior. En el caso de los híbridos con bajas concentraciones de hierro (A331, B331, C331, D331, E331 y F331) además se observa que han disminuido todas las demás distribuciones de poro para diámetros superiores, haciéndolo de forma paralela a la distribución obtenida para las esferas impregnadas.

Por otra parte, en el caso de las esferas con mayor contenido de hierro (G331 y H331), existen diámetros de poro para los que la distribución aumenta. Así, en la esfera G331 se observa como las contribuciones de los diámetros entre 4 nm y 7 nm toman relevancia junto a la aparecida a 3,6 nm. Finalmente, la esfera H331 presenta tres diámetros de poro con una población mayor: Una primera a 3,5 nm, relacionada con la contribución de los poros de la esfera impregnada, y dos diámetros de poro, sin relación con las mediciones de la esfera precursora, a 4,6 nm y 9,0 nm, que pueden estar relacionados con la presencia especies nanocarbonosas estructuradas, cuya forma fibrilar puede presentar huecos internos de tamaño nanométrico que se ven reflejados en el análisis de porosidad

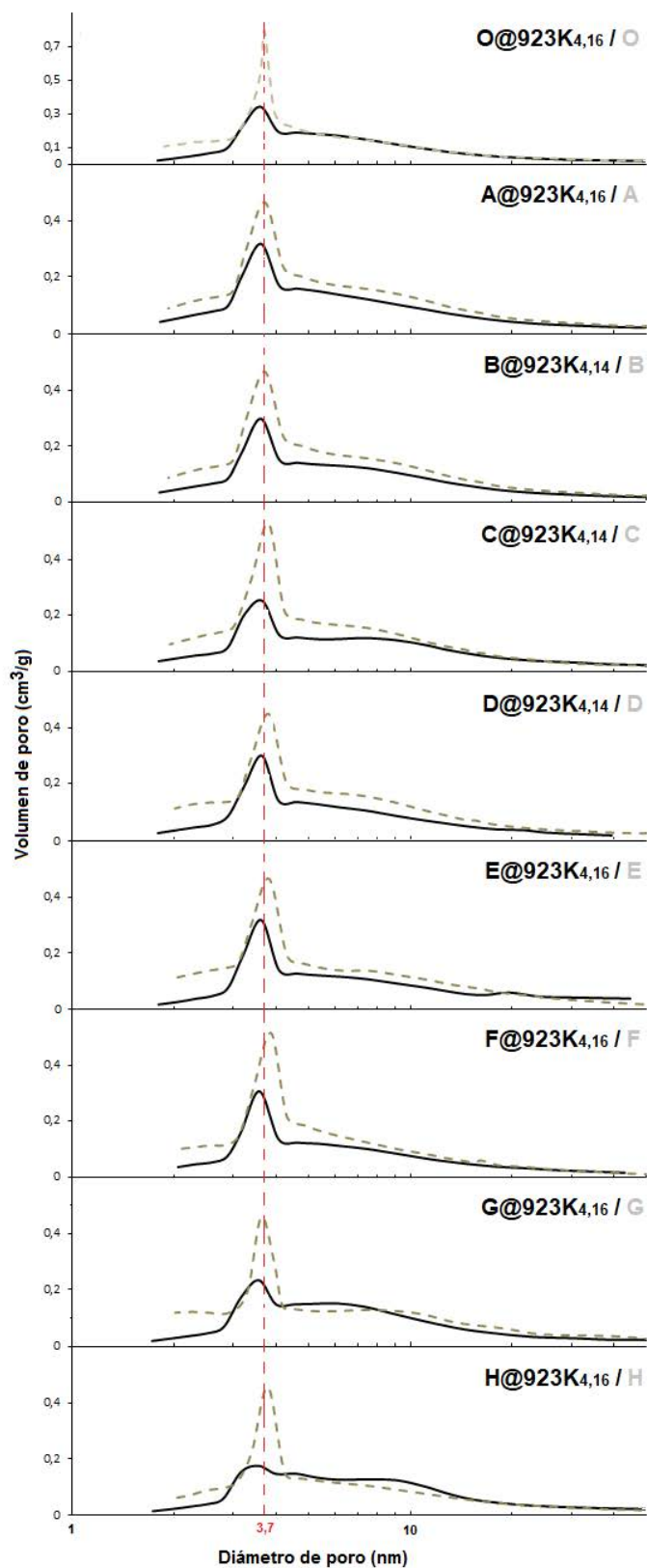


Figura 2.3.17. Distribución del tamaño de poro para los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂, a 923K durante 60 minutos (línea continua) y de las esferas impregnadas (línea discontinua).

También se ha realizado el estudio comparativo de la porosidad y de las características de área superficial de los híbridos sintetizados con 5 mL/min a 1023K durante 60 minutos (*tabla 2.3.4*). De igual manera a lo ocurrido en los híbridos sintetizados a 923 K, las esferas tratadas a 1023 K presentan una disminución gradual del área B.E.T., aunque en este caso los valores obtenidos de área superficial son mayores.

Tabla 2.3.3. Valores de área superficial y volumen de poro para la esfera de γ -alúmina comercial y los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 , a 1023K durante 60 minutos.

Muestra	Área B.E.T m ² /g	B.J.H. Volumen de poro cm ³ /g
γ -Al ₂ O ₃	293 ± 3	0,42
B431	183 ± 2	0,34
C431	181 ± 2	0,34
D431	174 ± 2	0,33
E431	173± 2	0,32
F431	155 ± 2	0,32
G431	133 ± 1	0,29
H431	125 ± 1	0,33

También cabe destacar como los valores de volumen de poro determinados por el método B.J.H. disminuyen gradualmente al aumentar la cantidad de hierro presente en las esferas (*tabla 2.3.4*). Esta evolución presenta una singularidad en el caso del híbrido H431, donde se observa un aumento del volumen de poro (0,33 cm³/g).

En las muestras preparadas a 1023 K se produce una disminución del área superficial y del volumen de poro menor que en los híbridos sintetizados a 923 K, lo que puede estar relacionado con la menor cantidad de carbono fijada en los híbridos sintetizados a mayor temperatura (véase Capítulo III.1).

La representación de la distribución de poro de estos híbridos, obtenido mediante las isothermas de desorción de N₂ (*figura 2.3.22*), muestra el taponamiento de los poros con diámetros inferiores a 3 nm, así como la disminución progresiva de la población de poros de 3,7 nm, provenientes de la esfera original. Es significativa la concordancia en la distribución de los poros de mayor diámetro para las especies contenido de hierro relativamente bajos (B431, C431, D431 y E431) frente a la obtenida en las esferas impregnadas, lo que da idea de que para esos diámetros no se está produciendo un taponamiento de los poros

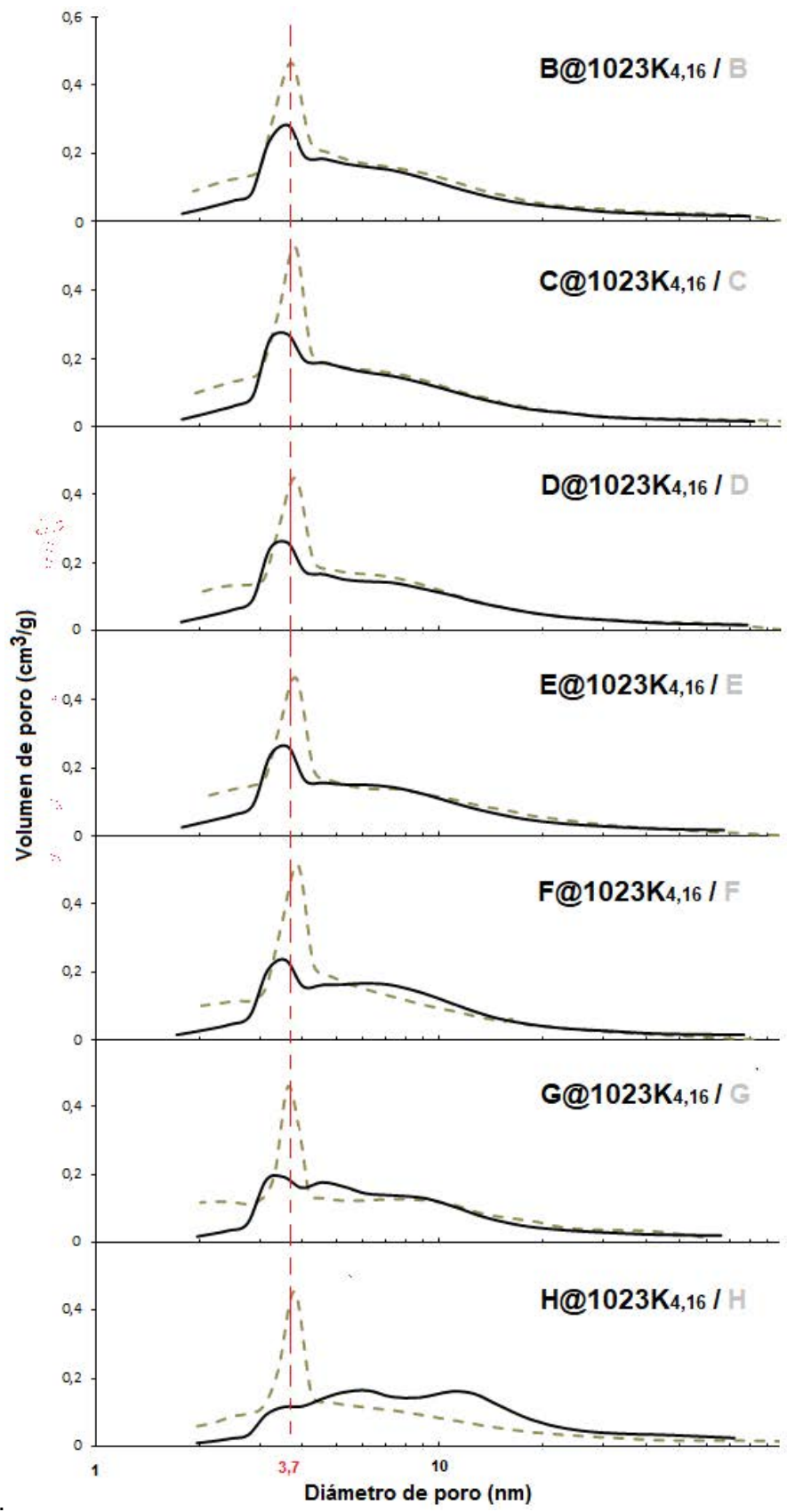


Figura 2.3.18 Distribución del tamaño de poro para los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 , a 1023K durante 60 minutos (línea continua) y de las esferas impregnadas (línea discontinua)..

Para los híbridos con mayor concentración de hierro (F431, G431 y H431) las gráficas de distribución de poro indican que las variaciones en las condiciones de porosidad se producen a lo largo de toda la población de poros. Por un lado, se repite el efecto de taponamiento para los poros con menor diámetro ($< 3\text{nm}$) y para los poros de mayor población de la esfera impregnada (3,7nm), produciéndose en este caso una disminución hasta valores de 3,5 nm. Por otro lado, la distribución de poro aparecida en el híbrido F431 muestra como toman importancia los poros con diámetros entre 5 nm y 8 nm. En el caso del híbrido G431 la distribución de poro indica como la disminución de la población del tamaño de poro cercano a los 3,7 nm se traduce en un aumento de la población de poros de 4,8 nm, provenientes bien del taponamiento de los primeros o bien por aparición de especies de esa porosidad. Finalmente, el híbrido H431 presenta la práctica desaparición de los poros de 3,7 nm para dar lugar a dos poblaciones diferenciadas en torno a 6 nm y 13 nm. De igual forma que en el híbrido G431, la aparición de la primera población puede ser debida al taponamiento gradual de los poros con un diámetro de 3,7 nm o a la aparición de nuevas especies. Sin embargo, la aparición de una población de poros con diámetros en el entorno de los 13 nm podría indicar la presencia de nuevas especies nanocarbonosas estructuradas, cuya forma fibrilar presenta huecos internos de tamaño nanométrico que se ven reflejados en el análisis de porosidad.

Por último, para conocer la incidencia de la relación entre la variación de la cantidad de acetileno introducido en el gas de alimentación, la temperatura y la cantidad de hierro en las esferas impregnadas, se ha realizado el estudio comparativo de la porosidad y de las características de área superficial de los híbridos sintetizados con 40 mL/min de acetileno a 1023K y 923K, durante 60 minutos.

Comparativamente con los casos de las esferas tratadas con un caudal de acetileno inferior (5 mL/min) los valores obtenidos de área superficial y tamaño de poro presentan una clara disminución (*tabla 2.3.3, tabla 2.3.4 y tabla 2.3.5*). Este hecho se explica por la cantidad creciente de sustancias carbonosas que se fijan sobre el catalizador cuando se utilizan corrientes más concentradas de precursor carbonoso en los gases de alimentación (véase *apartado III.2.2*).

Tabla 2.3.4. Valores de área superficial y volumen de poro para los híbridos sintetizados con 40 mL/min de C₂H₂ a 923K y 1023K, durante 60 minutos.

923K			1023K		
Muestra	Área B.E.T m ² /g	B.J.H. Volumen de poro cm ³ /g	Muestra	Área B.E.T m ² /g	B.J.H. Volumen de poro cm ³ /g
B334	108 ± 1	0,22	B434	139 ± 1	0,28
C334	112 ± 1	0,22	C434	131 ± 1	0,25
D334	103 ± 1	0,20	D434	129 ± 1	0,26
E334	91 ± 1	0,18	E434	120 ± 2	0,24
G334	81 ± 1	0,17	G434	106 ± 1	0,23
H334	21 ± 0,1	0.07	H434	10 ± 0.1	0.04

La *tabla 2.3.5* muestra como el área superficial B.E.T. d también disminuye, al aumentar el contenido de hierro en las esferas preparadas con 40 mL/min de acetileno, previsiblemente debido al aumento de la producción de sustancias carbonosas en su coebertura externa. Cabe destacar el valor relativamente bajo de las muestras H334 y H434, motivado por la rotura de las esferas en las condiciones de reacción, lo que produce un sólido pulverulento, alejado de una esfera con estabilidad mecánica. Comparativamente, los híbridos sintetizados a 923 K muestran valores menores de área superficial que los preparados a 1023 K, efecto derivado de la mayor cantidad de carbono fijado a menor temperatura. Los valores del volumen de poro en ambos casos presentan un decrecimiento continuo (*tabla 2.3.5*), lo que sugiere que el grado de taponamiento sufrido por las esferas debido a una concentración más elevada de acetileno, conlleva un enmascaramiento de cualquier aportación de nuevas especies carbonosas nanoestructuradas.

Por otro lado, la distribución del tamaño de poro presenta una disminución de todas las poblaciones a lo largo de los diferentes tamaños de poro, lo que indica un taponamiento generalizado (*figura 3.2.23*). Además, estas muestras presentan la práctica desaparición de los tamaños de poro inferiores a 3 nm, si bien este efecto es más pronunciado en las muestras sintetizadas a 923 K. Todas los híbridos han reducido

notablemente la aportación de los poros provenientes de las esferas impregnadas, siendo su disminución más pronunciada cuanto mayor es el contenido de hierro.

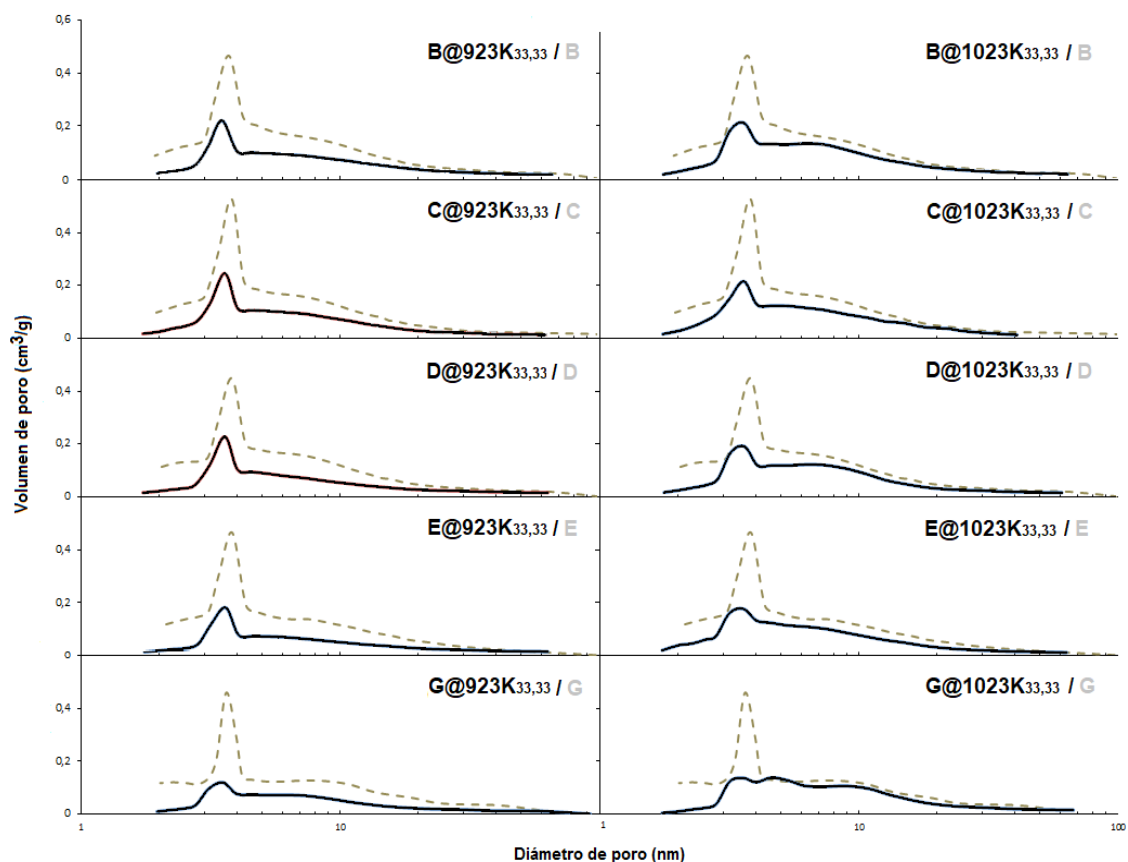


Figura 2.3.19. Distribución de tamaños de poro para los híbridos sintetizados con 40 mL/min de C_2H_2 , a 923K (izquierda) y 1023K (derecha), durante 60 minutos (línea continua) y de las esferas impregnadas (línea discontinua).

Únicamente se puede distinguir la aparición de especies que contribuyan a nuevos diámetros de poro en el caso del híbrido G434, donde aparece una población de poros con un diámetro de 4,8 nm, similar a la aparecida para el híbrido G431, sintetizado con menor caudal de acetileno (5 mL/min). En todo caso no es posible determinar si esta población proviene del taponamiento de los poros de 3,7 nm de la esfera impregnada o es causa de las especies carbonosas aparecidas en la síntesis. Las demás muestras presentan una disminución drástica de sus poblaciones, lo que indica un taponamiento generalizado, hasta hacer desaparecer las propiedades de porosidad de las esferas impregnadas que han servido de soporte.

2.3.3 Análisis termogravimétrico.

Se ha realizado el estudio comparativo de los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico en aire de la cantidad de carbono en los híbridos sintetizados

con 5 y 40 mL/min de acetileno, a 923K y 1023K, durante 60 minutos (*figuras 2.3.15....*). Se observa, como norma general, que la cantidad de carbono en los híbridos aumenta al utilizar esferas impregnadas con mayor cantidad de hierro.

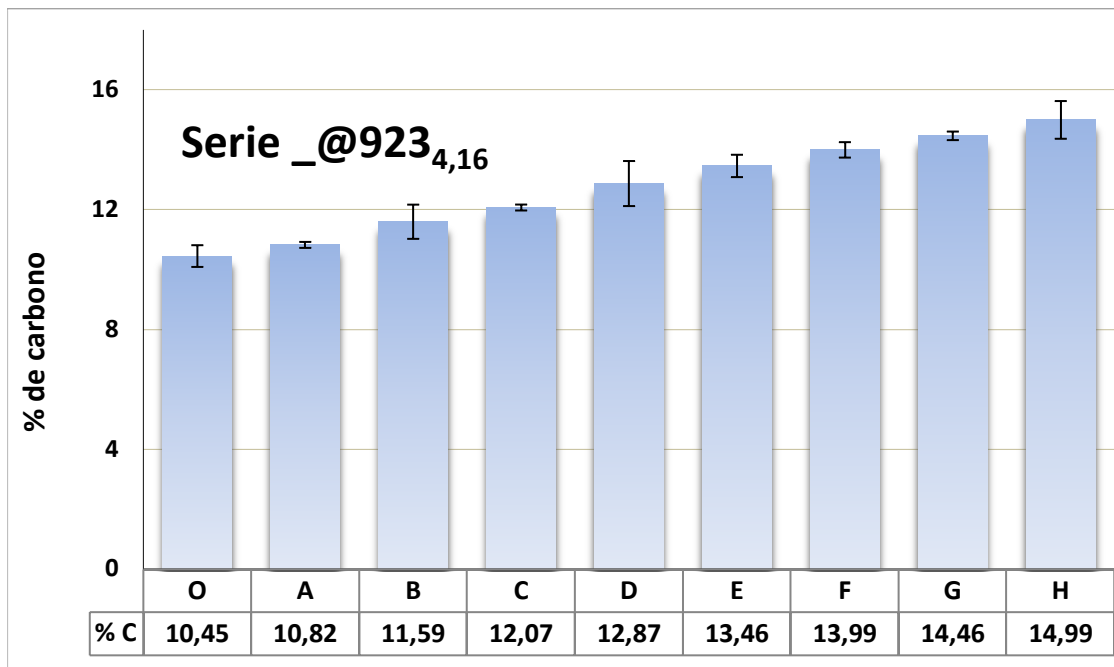


Figura 2.3.20. Porcentaje de carbono depositado en los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂ a 923K, durante 60 minutos.

Por otro lado, se observa que la cantidad de carbono depositada en los híbridos sintetizados a 923 K, en detrimento de aquellos preparados a 1023 K, y que cantidades crecientes de acetileno en la corriente de alimentación han promovido una mayor fijación de carbono en los híbridos (*figuras...*)

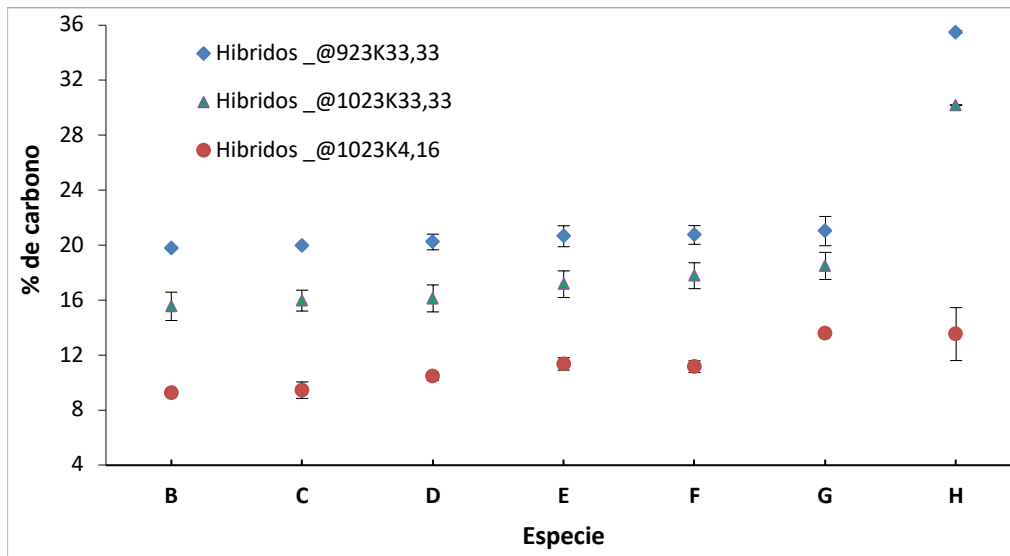


Figura 2.3.21. Porcentaje d de carbono depositado en las especies B, C, D, E, F, G y H tras 60 min., a las temperaturas de 923 K y 1023 K y $[C_2H_2]$. 4, 16% y 33,33% v/v.

Cabe destacar los resultados obtenidos en los híbridos H334 y H434, ya que los datos % de carbono depositado toman valores extremadamente altos, posiblemente motivados por la rotura y disgregación que han sufrido estas especies al ser tratadas en esas condiciones de trabajo. La rotura de la esfera ha producido que el hierro presente en las zonas interiores de la esfera impregnada haya quedado expuesto a la corriente de gas precursor, produciéndose un crecimiento masivo de especies carbonosas.

Las curvas obtenidas mediante análisis termogravimétrico diferencial de las muestras sintetizadas con 5mL/min de acetileno, han mostrado varias zonas características a lo largo del recorrido de temperaturas de análisis (figura 2.3.17). Como norma común, en todas las muestras analizadas hay una zona en el entorno de los 400 K, que mediante los datos obtenidos por espectrometría de masas se ha podido determinar que corresponde a la liberación de agua.

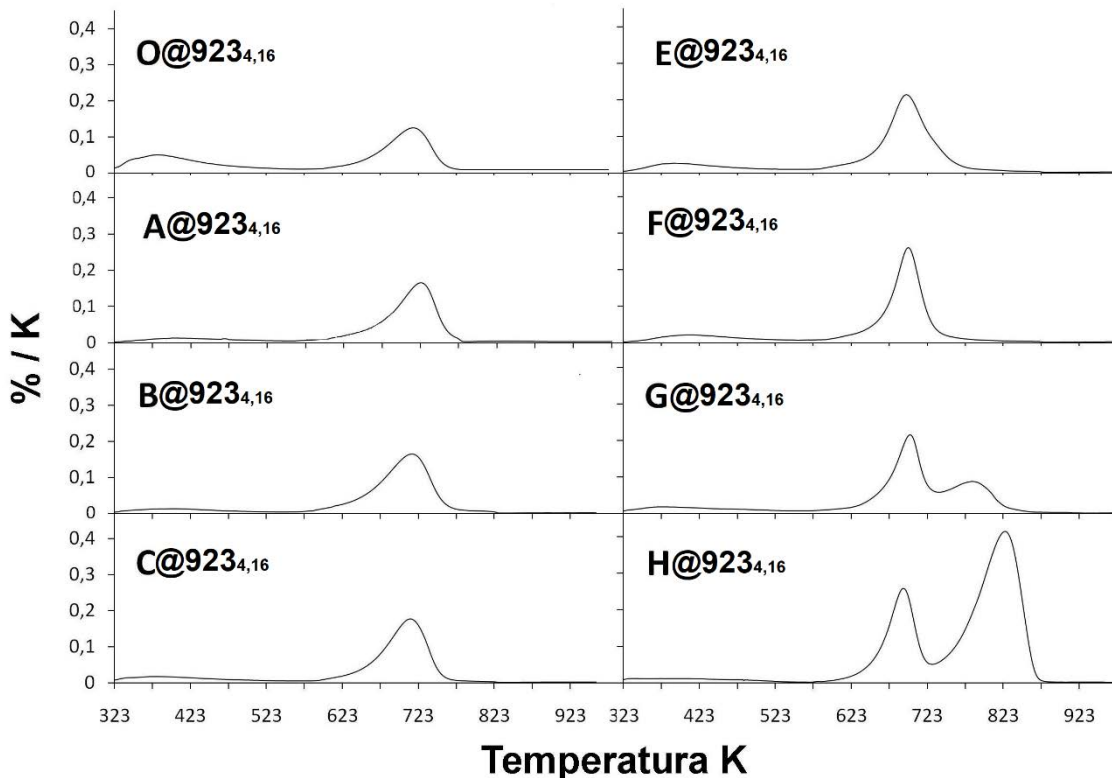


Figura 2.3.22. Análisis termogravimétrico en flujo de aire de los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 , a 923K durante 60 minutos.

Posteriormente, para temperaturas superiores a 600 K, se observa mediante espectrometría de masas la aparición de CO_2 , lo que indica que se está produciendo la oxidación de las especies carbonosas presentes en los híbridos. Las muestras con menor cantidad relativa de hierro (O331, A331, B331, C331, E331 y F331), han presentado solo un pico, con valores máximos en el análisis DTGA en el entorno de los 695 K – 723 K, mientras que para los híbridos G331 y H331, se puede observar un segundo pico, correspondiente a la formación de CO_2 a temperaturas en el entorno de 822 K – 825 K.

El análisis mediante deconvolución del primer pico debido a la formación de CO_2 en el análisis termogravimétrico diferencial (695K – 723K) muestra como sus valores anchura a media altura (FWHM) disminuyen según aumenta la cantidad de hierro presente en las esferas impregnadas precursoras de los híbridos (*figura 2.3.18*).

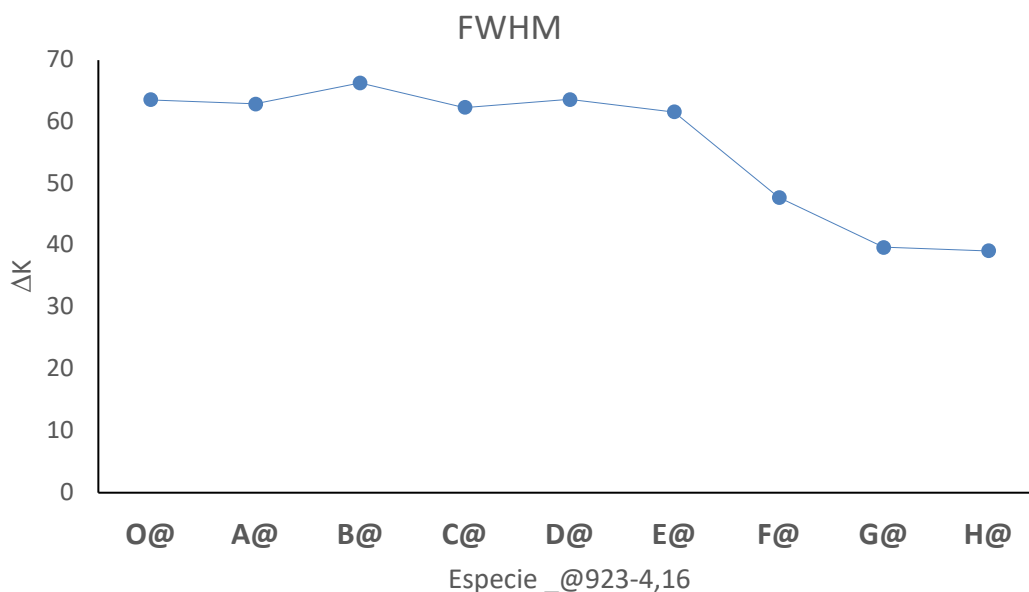


Figura 2.3.23. FWHM del primer pico del DTGA en aire de los híbridos sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂ a 923K durante 60 minutos

Estos valores de FWHM indican que los híbridos con menor cantidad de hierro presentan un rango similar de temperaturas para oxidarse, con un valor superior al obtenido en los híbridos F331, G331 y H331, lo que indica una evolución hacia una mayor homogeneidad de las especies carbonosas presentes en este tipo de muestras.

Por otro lado, el segundo pico debido a la formación de CO₂ (822K – 825K), durante el análisis termogravimétrico de los híbridos G331 y H331 muestra como su proporción es creciente según aumenta la cantidad de hierro en el soporte (tabla 2.3.2). Asimismo, el valor FWHM de este segundo pico disminuye con la cantidad de hierro impregnado, lo que sugiere una mayor homogeneidad de las especies carbonosas presentes en el híbrido H331.

Tabla 2.3.5. Valores de % de especies carbonosas y FWHM para los híbridos G331 y H331.

Híbrido	%		FWHM (ΔK)	
	Especies A	Especies B	pico 1	pico 2
G331	62,5	37,5	39,7	67,5
H331	30,1	69,9	39,1	63,8

Con los resultados obtenidos, es posible relacionar la primera zona de oxidación con la presencia de carbono amorfo o poco cristalino (glassy carbon), en la que no se aprecia una evolución cualitativa significativa en los híbridos con bajo contenido en hierro. Sin embargo, para los híbridos F331, G331 y H331, se aprecia una variación en

las características del carbono. La segunda zona de oxidación puede ser relacionada con nanoestructuras fibrilares de carbono, ya que es necesaria más temperatura para producirse la oxidación, lo que está relacionado directamente con la fortaleza de los enlaces C-C presentes en estructuras cristalinas. Asimismo, una mayor cantidad de hierro promueve una mayor cantidad y homogeneidad de estructuras carbonosas más cristalinas.

2.4. TIEMPO DE PREPARACIÓN DE LOS HÍBRIDOS

Con el objeto de estudiar el crecimiento de especies carbonosas en los híbridos C@Al₂O₃ en función del tiempo de preparación se han analizado los híbridos sintetizados a diferentes temperaturas, concentraciones de hierro y caudales de acetileno durante 15, 30, 60, 90 y 120 minutos.

2.4.1. Morfología y estructura externa.

2.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En los apartados 2.1, 2.2, y 2.3 de este Capítulo III se ha podido constatar que los híbridos tipo G han desarrollado, en todas las condiciones establecidas de temperatura de reacción y concentración de acetileno, especies carbonosas fibrilares o nanofibras de carbono. Para conocer cómo ha afectado el tiempo de preparación al crecimiento de estas especies se ha realizado un estudio comparativo mediante microscopía de barrido a los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de acetileno a 1023K, durante 15, 30 y 60 minutos (figura 2.4.1). Todas las muestras han presentado un amplio cubrimiento de carbono alrededor de la esfera soporte, sobre las que se pueden distinguir zonas donde se ha producido crecimientos localizados en forma de colonias. Los híbridos G414, G424 y G434 han presentado una cobertura similar de estos crecimientos, sin que se aprecien diferencias significativas entre las dos últimas.

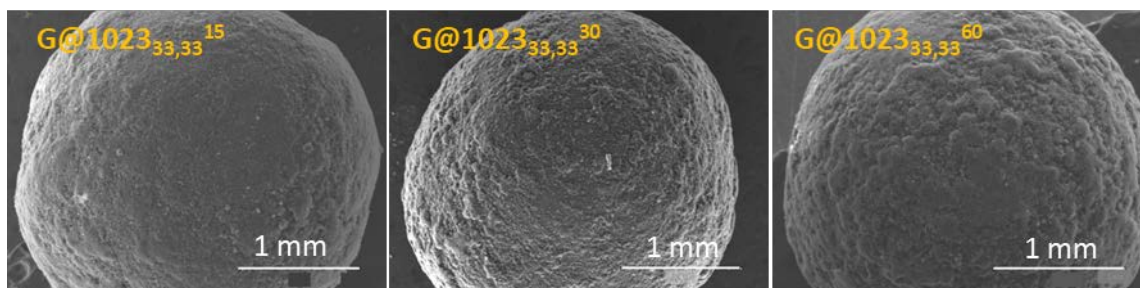


Figura 2.4.1. Imágenes SEM de la superficie de las esferas los híbridos G414, G424 y G434.

En imágenes obtenidas con mayores aumentos puede observarse que las zonas de crecimiento anteriormente referidas se encuentran formadas por acumulaciones localizadas de especies carbonosas de forma fibrilar, cuyo tamaño, características y morfología no difiere significativamente en cada uno de los tiempos de reacción empleados (figura 2.4.2). Se distinguen especies fibrilares de tamaño y morfología similar, con diámetros entre 30 nm y 100 nm), y longitudes superiores a las 2 micras.

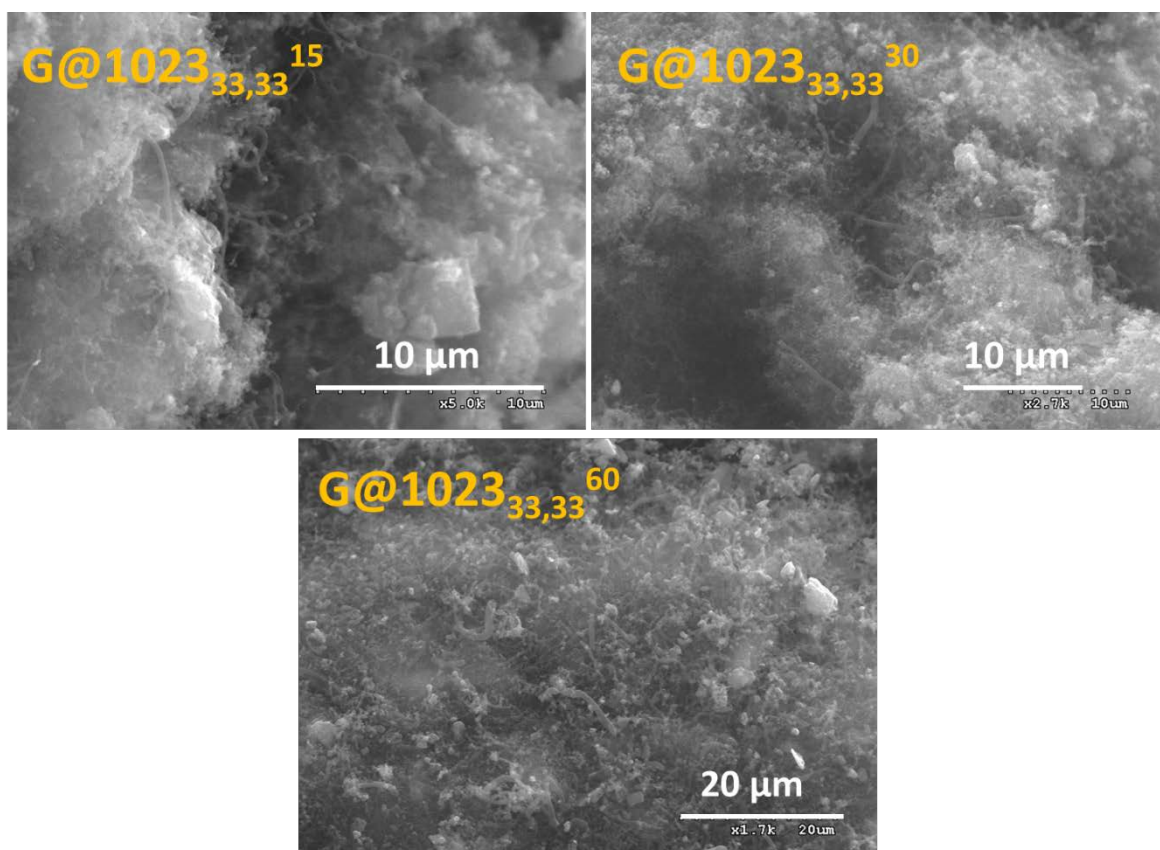


Figura 2.4.2. Imágenes SEM de la superficie de los híbridos G414, G424 y G434.

La similitud en las imágenes obtenidas a diferentes tiempos de reacción sugiere que no se ha producido una evolución sustancial en el crecimiento de las especies que forman las colonias de estructuras carbonosas fibrilares, lo que lleva a indicar que la aparición de las estructuras carbonosas fibrilares, asociadas a nanofibras de carbono, tiene lugar a tiempos inferiores a los 15 minutos para las condiciones de operación utilizadas.

2.4.1.2. Espectroscopía Raman.

Se ha realizado un estudio comparativo mediante espectroscopía Raman de los híbridos tipo G sintetizados con 5 y 40 mL/min de acetileno, a 1023K, durante 15, 30 y 60 minutos. En todas las muestras analizadas ha aparecido señal en el intervalo de frecuencias 900 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} , pero no se han observado tonos ni sobretonos característicos de sustancias carbonosas en frecuencias mayores o menores. La representación de los espectros Raman obtenidos para los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min presentan similitud en el perfil (figura 2.4.3), con aparición de la banda D entre las frecuencias 1340 cm^{-1} - 1350 cm^{-1} , asociada a defectos en la estructura gráfica

del material carbonoso y la banda G, en torno a los 1580 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} , relacionada con la estructura cristalina del material carbonoso.

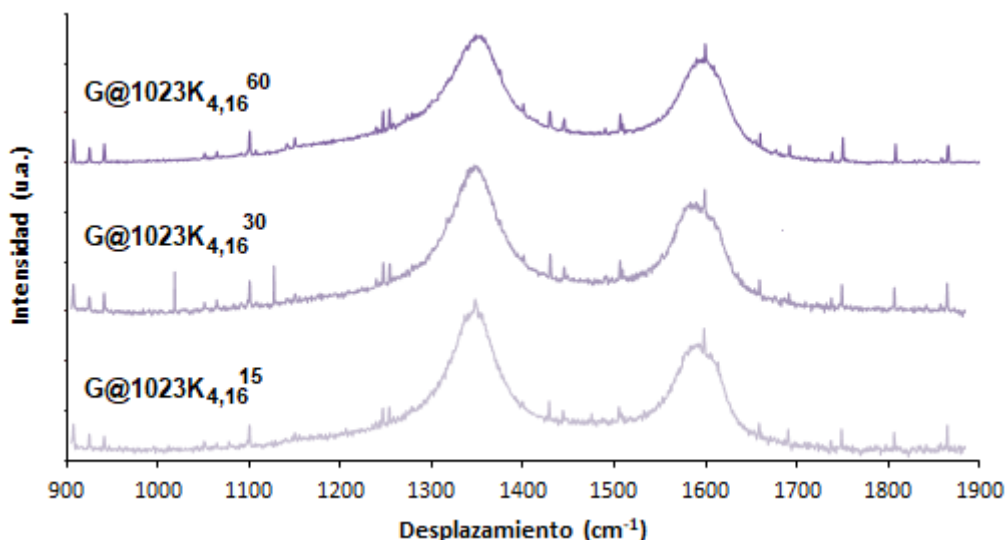


Figura 2.4.3. Espectros Raman de los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de acetileno a 1023K.

Las curvas muestran como la banda D disminuye su altura relativa con respecto a la banda G según avanza el tiempo de reacción, a la vez que se produce un ensanchamiento de la banda (*tabla 2.4.1*). En apartados anteriores se ha comprobado cómo valores crecientes de anchura de banda están relacionados con una mayor presencia de nanofibras de carbono, posiblemente de tipología poco ordenada. Por otro lado, la banda G presenta un ligero aumento del valor de la anchura a media altura, lo que indica una homogeneidad similar de todas las muestras.

Además, aumento de los valores de las anchuras de las bandas D y G indica una menor homogeneidad según aumenta el tiempo de reacción, sin embargo, los valores crecientes de L_a y decrecientes de la ratio I_D/I_G indicarían que las muestras formadas presentan una mayor cristalinidad para las condiciones de operación establecidas.

Tabla 2.4.1. Bandas D, D₁, D₂, D₃ y G de los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂ a 1023K.

Híbrido	Banda										Parámetros	
	D ₁		D ₂		D ₃		D		G		I_D/I_G	L_a (nm)
cm ⁻¹	FWHM	cm ⁻¹	FWHM	cm ⁻¹	FWHM	cm ⁻¹	FWHM	cm ⁻¹	FWHM			
G411	1230	148	1612	26	1499	152	1346	66	1587	50	1,53	8,18
G421	1233	170	161	38	1490	140	1346	71	1585	58	1,53	8,84
G431	1241	172	1609	28	1499	139	1350	77	1593	58	1,32	9,46

Sin embargo, los resultados aparecidos en los híbridos sintetizados con un caudal de acetileno (40 mL/min) indica una tendencia diferente, ya que los valores de la ratio I_D/I_G no presentan variación, mientras que los valores L_a disminuyen (*figura 2.4.4*).

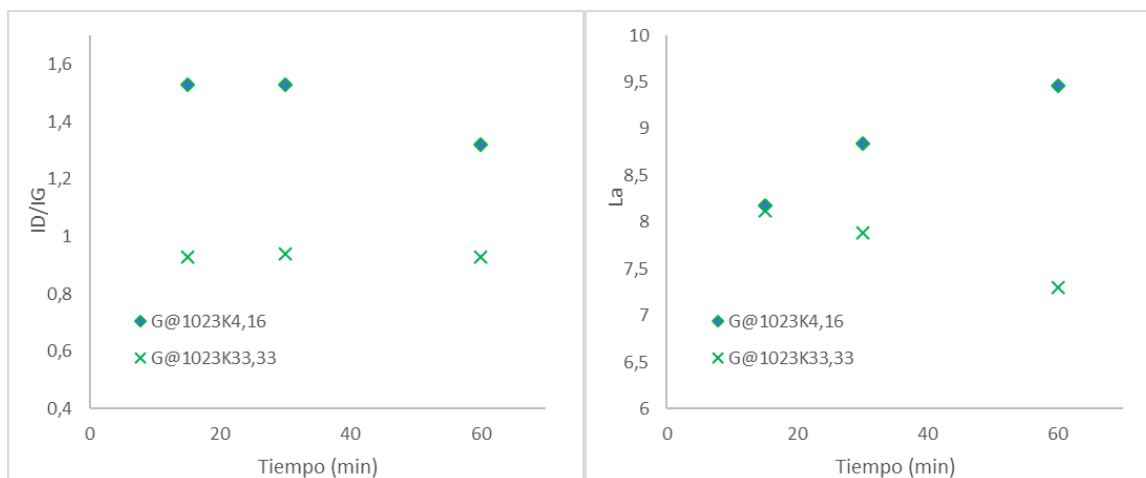


Figura 2.4.4. Variación de los parámetros I_D/I_G y L_a para los híbridos tipo G sintetizados con 5 y 40 mL/min a 1023K en función del tiempo de preparación.

Este fenómeno sugiere que en híbridos preparados con 5 mL/min de acetileno, la formación de especies carbonosas nanoestructuradas presenta un crecimiento a lo largo del tiempo, mientras que en el caso de los híbridos sintetizados con mayor caudal, disminuye el tamaño cristalino global debido posiblemente a la deposición de especies carbonosas no estructuradas, lo que puede indicar que el crecimiento de sustancias cristalinas se está produciendo al mismo tiempo que se produce la deposición de materia carbonosa no estructurada.

2.4.2. Análisis textural

Para conocer variación de las propiedades texturales de los híbridos en función del tiempo de preparación se ha realizado un estudio comparativo de los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre híbridos tipo D, sintetizados con 40 mL/min a 923K, y tipo G sintetizados con 5 mL/min a 1023K, con bajo y alto contenido en material carbonoso nanoestructurado, respectivamente, según lo expuesto en capítulos anteriores.

Los resultados obtenidos para los híbridos tipo D sintetizados con 40 mL/min a 923K muestran una disminución de los valores de área superficial y de volumen de poro según aumenta el tiempo de preparación (*tabla 2.4.2*). Cabe destacar como aparece una disminución progresiva del área superficial y del volumen de poro durante los primeros 90 minutos de síntesis, sin que se observe esta tendencia para tiempo

superiores. Este hecho indica que existe un tiempo máximo sobre el cual no se producen incrementos de carbono fijado, lo que sugiere que el acetileno presente en el gas de alimentación no presenta las condiciones adecuadas para evolucionar a especies sólidas de carbono, probablemente por la falta de accesibilidad al catalizador de hierro, donde se verifica la transformación catalítica del acetileno [ref?].

Tabla 2.4.2. Valores de área superficial y volumen de poro para los híbridos tipo D sintetizados con 40 mL/min a 923K.

Muestra	Área B.E.T m ² /g	B.J.H. Volumen de poro cm ³ /g
D314	152 ± 2	0,27
D324	115 ± 1	0,23
D334	104 ± 1	0,20
D344	72 ± 1	0,15
D354	71 ± 1	0,15

La representación de las distribuciones de los volúmenes de poro frente a los diámetros de poro para estos híbridos muestra como las poblaciones con mayor volumen de poro disminuyen gradualmente según aumenta el tiempo de preparación (*figura 2.4.5*). La disminución de los valores de volumen de poro podría indicar un taponamiento gradual de los mismos por efecto de la fijación del carbono. Además, se observa como el diámetro de poro de mayor población se reduce ligeramente, respecto al observado en la esfera impregnada tipo D (3,7 nm), hasta los 3,6 nm para los híbridos sintetizados durante 15, 30, 60 y 90 minutos (D314, D324, D334 y D344), a la vez que disminuye gradualmente el volumen de poro. Posteriormente, el diámetro de poro disminuye hasta los 3,5 nm para el híbrido con un tiempo de síntesis de 120 min (D354). Esta evolución indica que el carbono aparecido en la reacción se deposita gradualmente sobre interior de los poros del sustrato, disminuyendo su volumen. Este cubrimiento podría provocar una disminución de diámetros de los poros por la formación de capas internas de deposición.

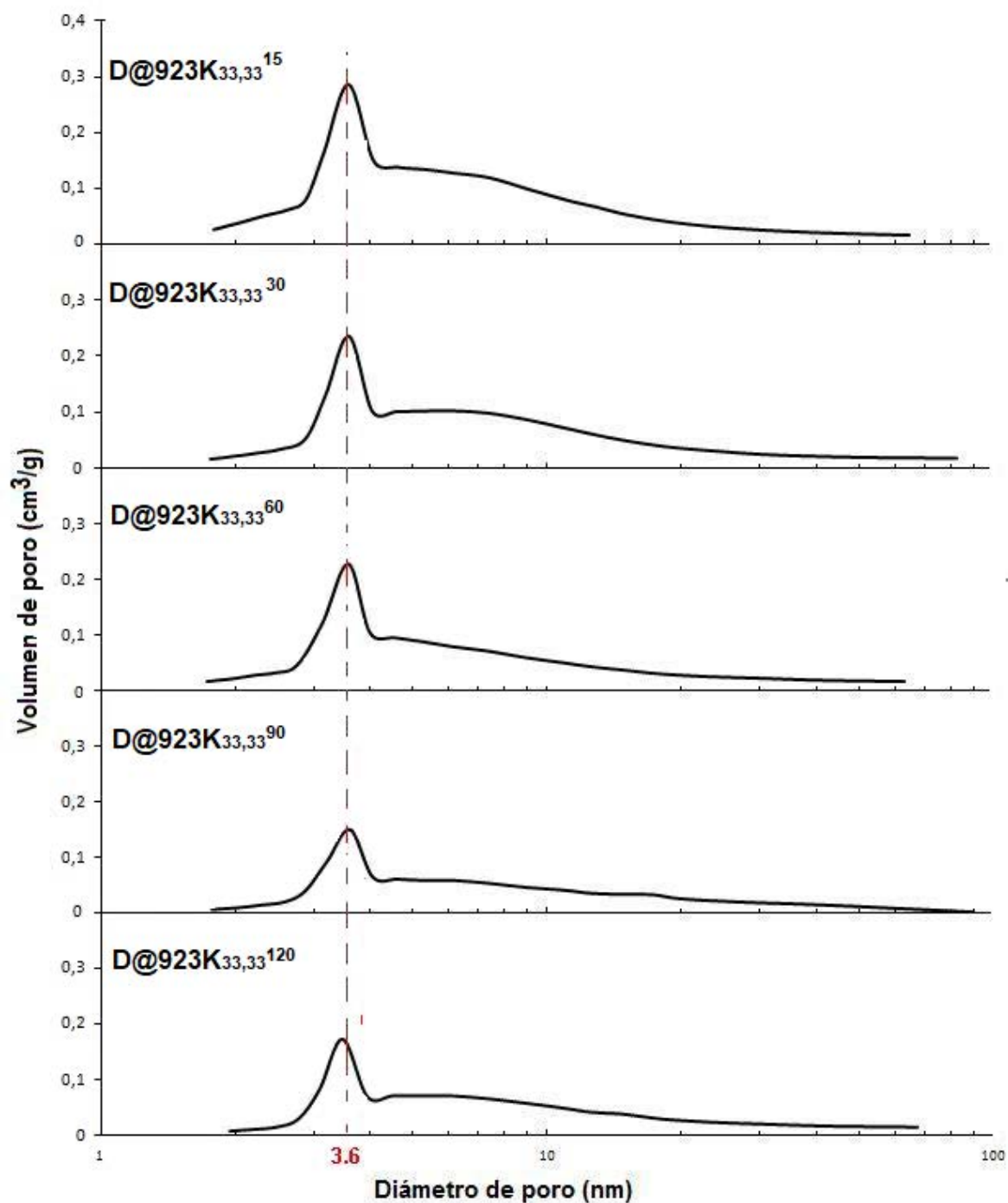


Figura 2.4.5. Distribución de tamaños de poro para los híbridos tipo D sintetizados con 40 mL/min de C_2H_2 a 923K.

En apartados anteriores se ha observado la aparición de nanofibras de carbono en las esferas con mayor contenido de hierro, por lo que se ha estudiado el efecto de la evolución del área superficial B.E.T. y del volumen de poro para híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de acetileno, a 1023K considerando tiempos de reacción de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos (tabla 2.4.3). Los resultados obtenidos para estas muestras también muestran una clara disminución de los valores de área B.E.T. y de volumen de

poro según aumenta el tiempo de fijación de carbono sobre las esferas de γ -alúmina. Esta disminución se hace mucho más notable para los híbridos sintetizados durante 90 y 120 minutos (G441 y G451), produciéndose una disminución muy acusada de los parámetros analizados frente a los obtenidos a tiempos menores.

Tabla 2.4.3 Valores de área superficial y volumen de poro para los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 , a 1023K.

Hibrido	Área B.E.T m^2/g	B.J.H. Volumen de poro cm^3/g
G411	149 ± 1	0,41
G421	140 ± 1	0,35
G431	133 ± 1	0,29
G441	112 ± 1	0,24
G451	103 ± 1	0,22

El análisis de las gráficas de la distribución de poro para esta serie híbridos muestra la aparición de nuevas especies con tamaños de poro en los intervalos 4.3 nm – 4.8 nm y 7.5 nm – 9 nm, a la vez de la disminución de la población del tamaño de poro cercano a los 3,7 proveniente de la esfera de alúmina (*figura 2.4.5*). Estos dos hechos podrían deberse a dos procesos simultáneos de taponamiento de poros y de la aparición de nanofibras de carbono [ref?]. Esta aportación de los diámetros de poro debido al crecimiento de nanofibras de carbono es mayor cuando se utilizan tiempos menores, tal y como se puede ver en la *figura 2.4.5*. Sin embargo, el aumento del tiempo de síntesis implica que el taponamiento se produce en todos los poros presentes, evolucionando hacia híbridos sin una clara estructura porosa.

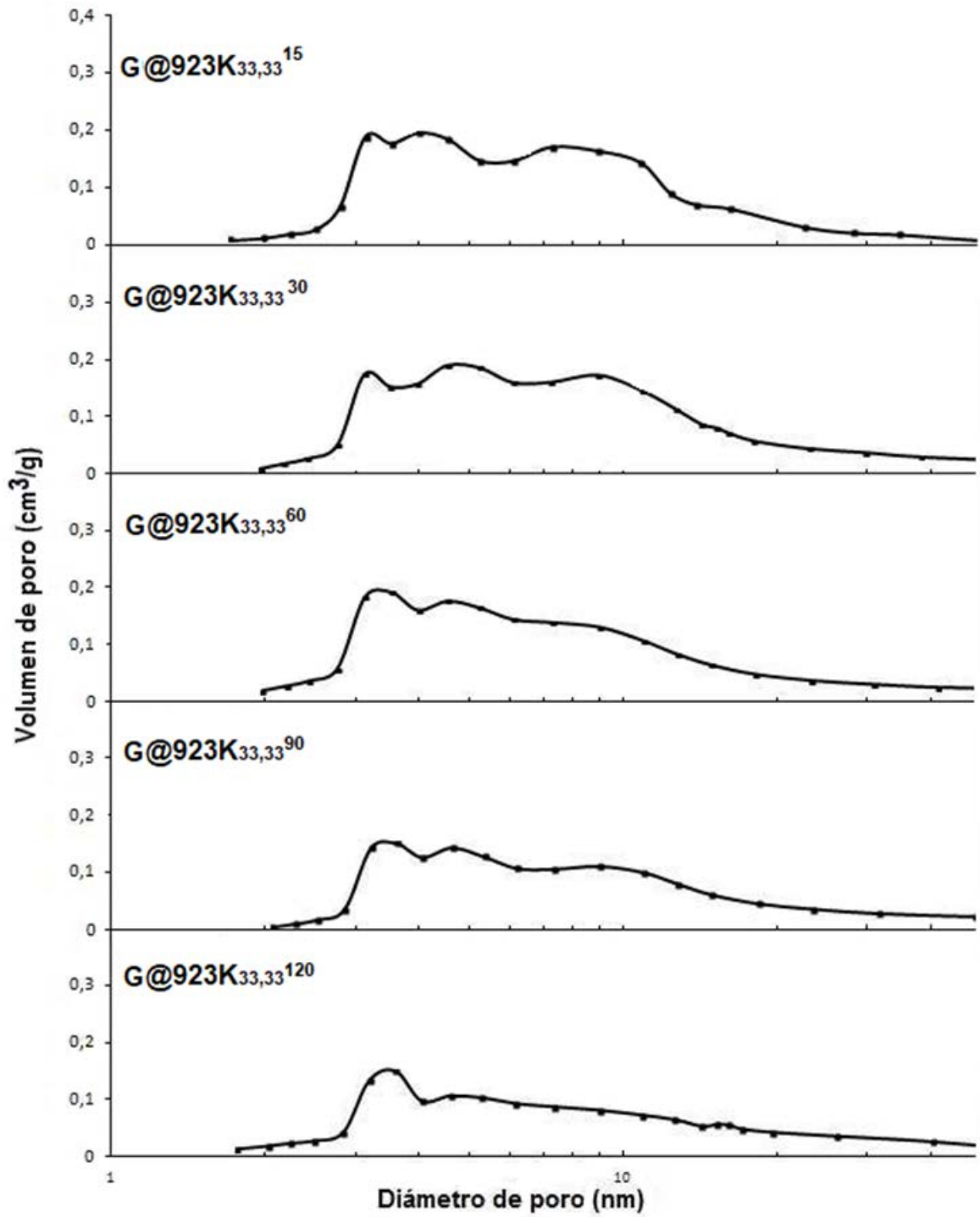


Figura 2.4.6. Distribución de tamaños de poro para los híbridos *tipo G* sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂, a 1023K.

2.4.3. Análisis termogravimétrico

Con el objeto de conocer la variación con el tiempo de síntesis de la cantidad y las características del carbono fijado en las esferas, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los resultados obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos en aire, realizados para diferentes muestras híbridas tipo D y G, con bajo y alto contenido en material carbonoso nanoestructurado, respectivamente, según lo expuesto en capítulos anteriores.

La figura 2.4.7 muestra cómo, indistintamente a la temperatura de síntesis de los híbridos tipo D (923K y 1023K), se ha producido una variación del crecimiento para tiempos inferiores a 60 minutos, mientras que a tiempos superiores la cantidad de carbono fijada no ha experimentado apenas ha aumentado.

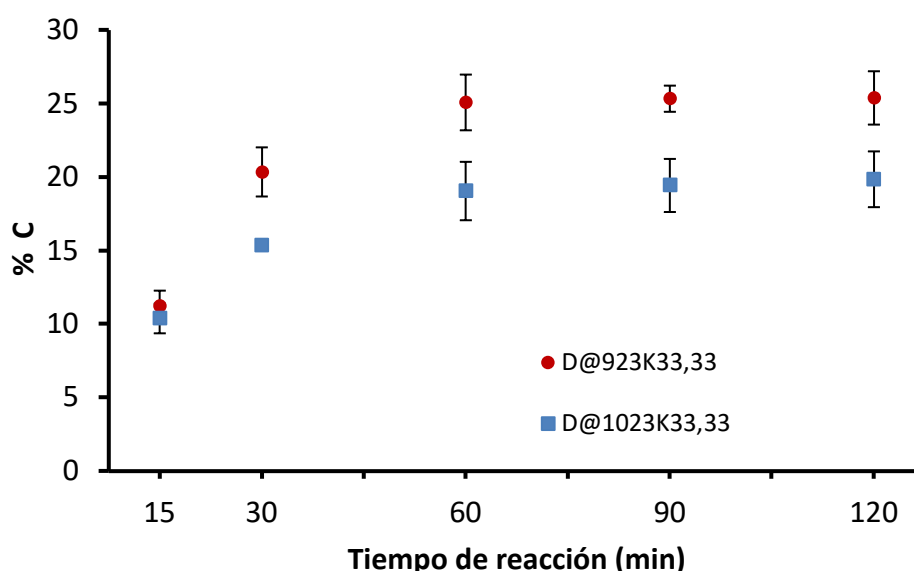


Figura 2.4.7. Porcentaje en peso de carbono depositado en los híbridos tipo D sintetizados con 40 mL/min de C_2H_2 a 923K (●) y 1023K (■).

En apartados anteriores se ha podido comprobar cómo las muestras con mayor cantidad de fase activa producen crecimientos de nanofibras de carbono. Así, la figura 2.4.8 muestra la representación de la relación entre el crecimiento de este tipo de especies y el tiempo de preparación de híbridos con mayor contenido de hierro, tipo G, sintetizados con 5 mL/min de acetileno a 1023K. De igual manera que en el caso anterior, se observa como la cantidad de carbono fijado es creciente hasta los 60 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, el porcentaje de carbono no experimenta un cambio significativo.

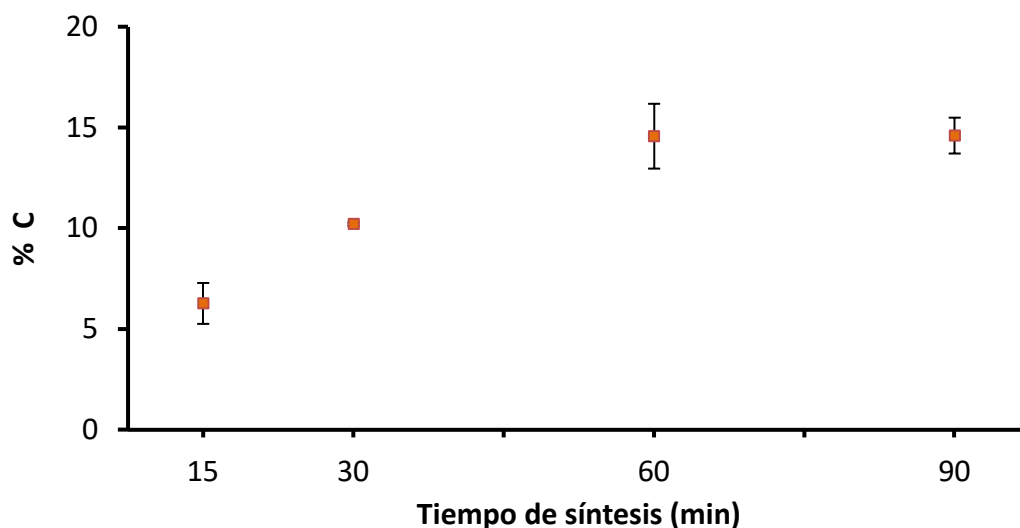


Figura 2.4.8. Porcentaje en peso de carbono depositado en los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de C_2H_2 a 1023K.

El hecho de que no se produzca aumento porcentual de especies de carbono a tiempos superiores a 60 minutos indica que la fijación no es un proceso simplemente aditivo, sino que han de confluír unas condiciones que no se producen a tiempos más largos (70). Uno de los motivos principales puede ser la inaccesibilidad del precursor de carbono a los puntos en los que pueda estar en contacto con partículas de hierro, debido a una oclusión por las partículas de carbono anteriormente fijadas, o bien por una desactivación de esta fase activa.

De forma general, la cantidad creciente de carbono frente a mayores tiempos de preparación se ha observado en todas las series de híbridos sintetizados, independientemente de la cantidad de fase activa soportada por las esferas de γ -alúmina, de la temperatura de operación elegida o de la concentración de precursor de carbono utilizada. Para verificar este último caso, se exponen en la *figura 2.4.9* los resultados del % en peso de carbono fijado obtenido mediante el análisis termogravimétrico en aire de los híbridos tipo G sintetizados con diferentes caudales de acetileno a 923K.

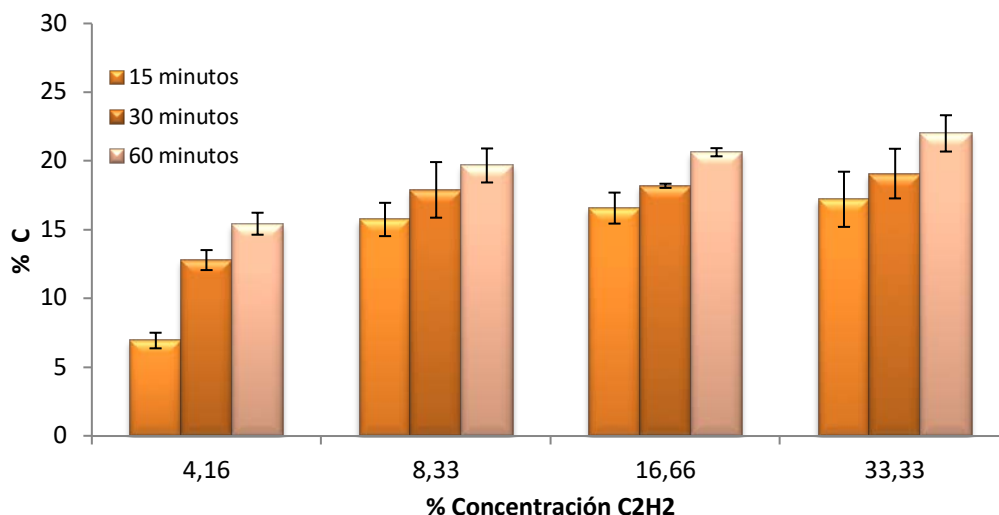


Figura 2.4.9. Porcentaje en peso de carbono fijado sobre los híbridos tipo G sintetizados a 923K.

Se constata como la fijación de carbono es creciente según se aumenta la cantidad de acetileno en la corriente de alimentación, pero su evolución se ralentiza cuando se utilizan caudales de C₂H₂ superiores a 20 mL/min, tal y como se ha discutido en el *apartado 2.2* de este *Capítulo III*.

Los ensayos expuestos anteriormente muestran una relación directa entre la cantidad de carbono fijada y el tiempo de síntesis. Además, los análisis realizados han revelado que esta variación se ralentiza para tiempos superiores a los 60 minutos de preparación. Por otro lado, se observa que a concentraciones adecuadas el mayor crecimiento porcentual se encuentra en los primeros 15 minutos de reacción.

Para conocer la variación de las características de las especies de carbono crecidas con el tiempo de preparación de los híbridos se ha realizado un estudio comparativo de los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico diferencial (DTGA) de los híbridos sintetizados con diferentes condiciones experimentales.

La representación de los resultados del análisis DTGA para diferentes híbridos tipo D (*figura 2.4.10*) revela como en cada una de las muestras preparadas a diferentes tiempos aparece un pico que incluye un único máximo, cuyo valor varía entre los 722K - 805K en los híbridos sintetizados a 923K y entre 720K - 838K en los híbridos sintetizados a 1023K. Por otro lado, y refrendando lo estudiado en el *apartado 2.1*, se observa como las temperaturas máximas alcanzadas son mayores para los híbridos sintetizados a 1023K, lo que sugiere una mayor estabilidad frente a los híbridos sintetizados a menor temperatura. También se observa como las curvas alcanzan máximos a temperaturas más elevadas según aumenta el tiempo de reacción. Así, las

especies D314 y D414 presentan el mínimo valor, mientras que las fijaciones de carbono llevadas a cabo durante 90 y 120 minutos presentan los valores máximos (*tabla 2.4.5*).

Este fenómeno puede ser atribuido a dos motivos principales, por un lado, es conocida la actividad catalítica del hierro en procesos de oxidación de carbono, por lo que es esperable que el hierro presente en la esfera de γ -alúmina tenga una actividad catalítica que disminuya la temperatura de la reacción de oxidación, por lo que es muy posible que a tiempos inferiores, al haber menos cantidad de carbono fijado y por tanto más accesibilidad al centro activo, se facilite la reacción de oxidación.

Tabla 2.4.4. Análisis DTGA en aire de los híbridos tipo D sintetizados con 40 mL/min de C₂H₂.

Tiempo de síntesis (min)	T _{síntesis} = 923K		T _{síntesis} = 1023K	
	Híbrido	T _{max} DTGA (K)	Híbrido	T _{max} DTGA (K)
15	D314	722	D414	720
30	D324	763	D424	744
60	D334	771	D434	779
90	D344	803	D444	837
120	D354	805	D454	838

También puede entenderse este comportamiento de oxidación en el caso de que la deposición de carbono se produzca en diferentes niveles, o bien se hayan producido nanofibras de carbono con varias capas longitudinales que formen su estructura fibrilar. En estos casos, la oxidación no se va a producir como un proceso espontáneo e inmediato, sino que se produce de forma gradual desde la capa exterior a la más interior. Mientras que se verifican los procesos de oxidación de las diferentes capas, la rampa de temperatura sigue aumentando, resultando una temperatura superior para aquellas especies que oxidan mayor cantidad de capas.

Es destacable la similitud entre los resultados obtenidos en los DTGA de los híbridos obtenidos tras 90 y 120 minutos de operación, lo que indica que las especies carbonososas crecidas en los híbridos obtenidos en este intervalo de tiempo presentan características similares. Este hecho coincide con la tendencia observada en la variación del % en peso de carbono depositado (*figura 2.4.7*) y en los resultados obtenidos para los valores de área superficial (*tabla 2.4.2*).

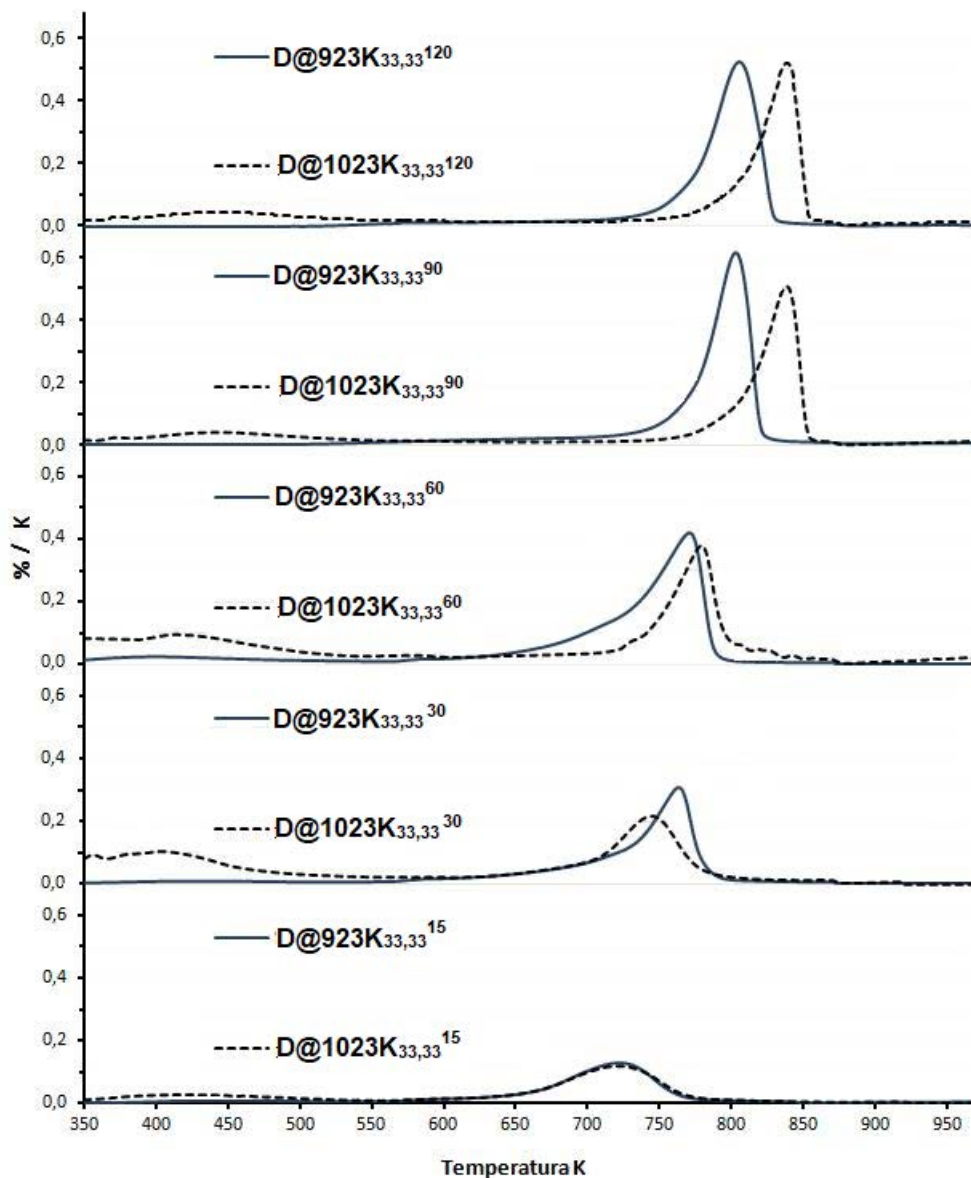


Figura 2.4.10. Análisis termogravimétrico diferencial en aire de los híbridos tipo D sintetizados con 40 mL/min a 923K (línea continua) y 1023K (línea discontinua).

La forma de los picos es también un indicativo de una evolución en los híbridos obtenidos. Así, los análisis termogravimétricos de las muestras sintetizadas durante 15 minutos presentan una mayor dispersión del rango de temperaturas a las que se produce la oxidación del carbono fijado (figura 2.4.10), lo que puede ser asociado con una heterogeneidad de especies en el híbrido. Según avanzan los tiempos de operación, se observa como las curvas presentan un perfil más afinado, lo que puede atribuirse a una mayor homogeneidad de las especies que conforman los híbridos.

Por otra parte, el análisis termogravimétrico diferencial de muestras con mayor contenido en hierro (híbridos tipo G) presenta una curva que contiene dos picos principales, el primero en el entorno de los 695K - 730K y el segundo en el entorno de los 820K - 825K (*figura 2.4.11*). En este caso, las temperaturas a las que aparecen estos máximos apenas varían con el tiempo de síntesis, con una igualdad más acentuada en el caso del máximo aparecido a mayor temperatura (*tabla 2.4.5*).

Tabla 2.4.5. Temperaturas de oxidación de las especies carbonosas en los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂ a 1023K.

Híbrido	Tiempo de síntesis (min)	T _{MAX} pico 1 (K)	T _{MAX} pico 2 (K)
G411	15	697	823
G421	30	719	822
G431	60	719	823
G441	90	731	820

La existencia de estos picos dobles indica la coexistencia de al menos dos grupos de especies carbonosas diferentes, que se han denominado grupo A, para las aparecidas a menor temperatura y grupo B para las restantes. La relación entre estos grupos presenta variaciones para cada híbrido en función de su tiempo de preparación (*figura 2.4.12*). Así, la predominancia de especies B para tiempos de 15 minutos (híbrido G411) tiende a igualarse para tiempos superiores, evolucionando hasta una relación A/B de 55/45 para tiempos de 60 minutos (híbrido G 441), no presentando una evolución significativa para tiempos superiores (*figura 2.4.12*).

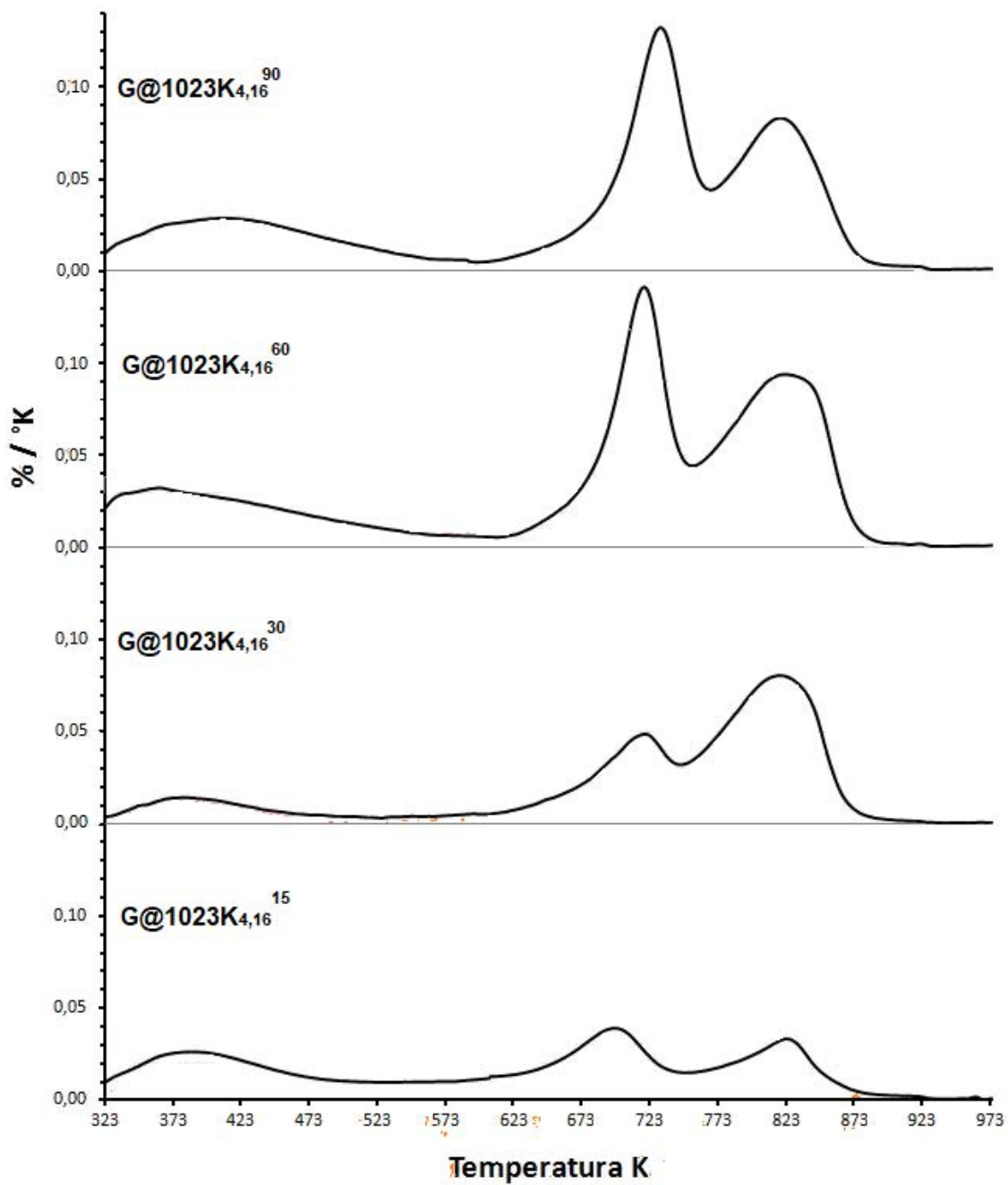


Figura 2.4.11. Análisis termogravimétrico diferencial en aire de los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂ a 1023K.

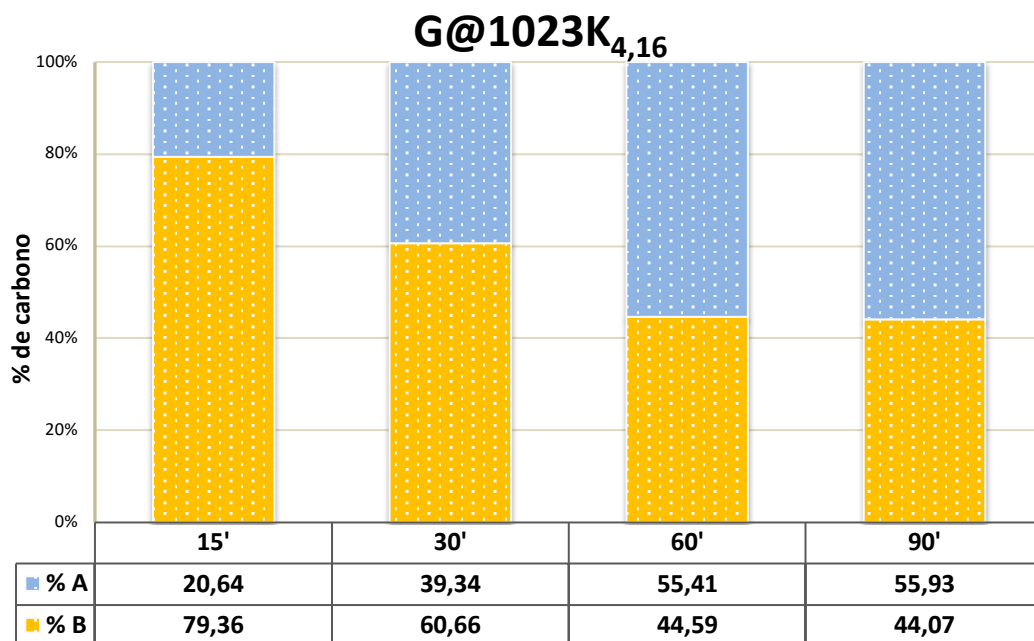


Figura 2.4.12. Relación másica entre especies carbonosas presentes en los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min de C₂H₂ a 1023K.

Comparando la evolución de la masa total y parcial de cada una de las especies diferentes carbonosa fijadas, se puede comprobar cómo la aparición de las especies B presenta una evolución diferente que las especies A. De esta manera, las especies B presentan un crecimiento sustancial hasta los 30 minutos, tras los cuales no se aprecia una evolución significativa (tabla 2.4.7), manteniéndose sus valores en el entorno de 6,5 g de sustancia B por cada 100 gramos de híbrido. Por otro lado, las especies carbonosas A presentan una evolución creciente desde los 15 hasta los 60 minutos, alcanzando los 8,17 g de sustancia A por cada 100 g de híbrido. Para tiempos superiores a los 60 minutos no se observa una evolución creciente notable, manteniéndose los valores tanto para ambas especies.

Tabla 2.4.6. % de especies carbonosas en los híbridos tipo G sintetizados con 5 mL/min a 1023K.

Híbrido	Tiempo de síntesis (min)	% en peso de carbono	
		Especie A	Especie B
G411	15	1,39	5,24
G421	30	3,98	6,23
G431	60	8,01	6,56
G441	90	8,17	6,57

Los resultados obtenidos sugieren que la especie B se desarrolla durante los primeros momentos de la reacción hasta un límite a partir del cual su evolución se detiene. Por el contrario, las especies A presentan un crecimiento en todos los periodos de tiempo, si bien su evolución puede considerarse mínima para tiempos más largos.

La representación las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico diferencial en aire de los híbridos tipo G sintetizados con mayor caudal de acetileno (40 mL/min) a 1023K también muestra la presencia de picos dobles en el intervalo de 523K – 823K (2.4.13). Los valores de temperatura obtenidos se encuentran en el entorno de los obtenidos para concentraciones inferiores de precursor de carbono (*tabla 2.4.8*). En relación a la variación de las características de las estructuras de carbono, la proporción de especies B es mayor para las muestras preparadas a tiempos más cortos (15 min), invirtiéndose esa tendencia para tiempos superiores (*figura 2.4.14*).

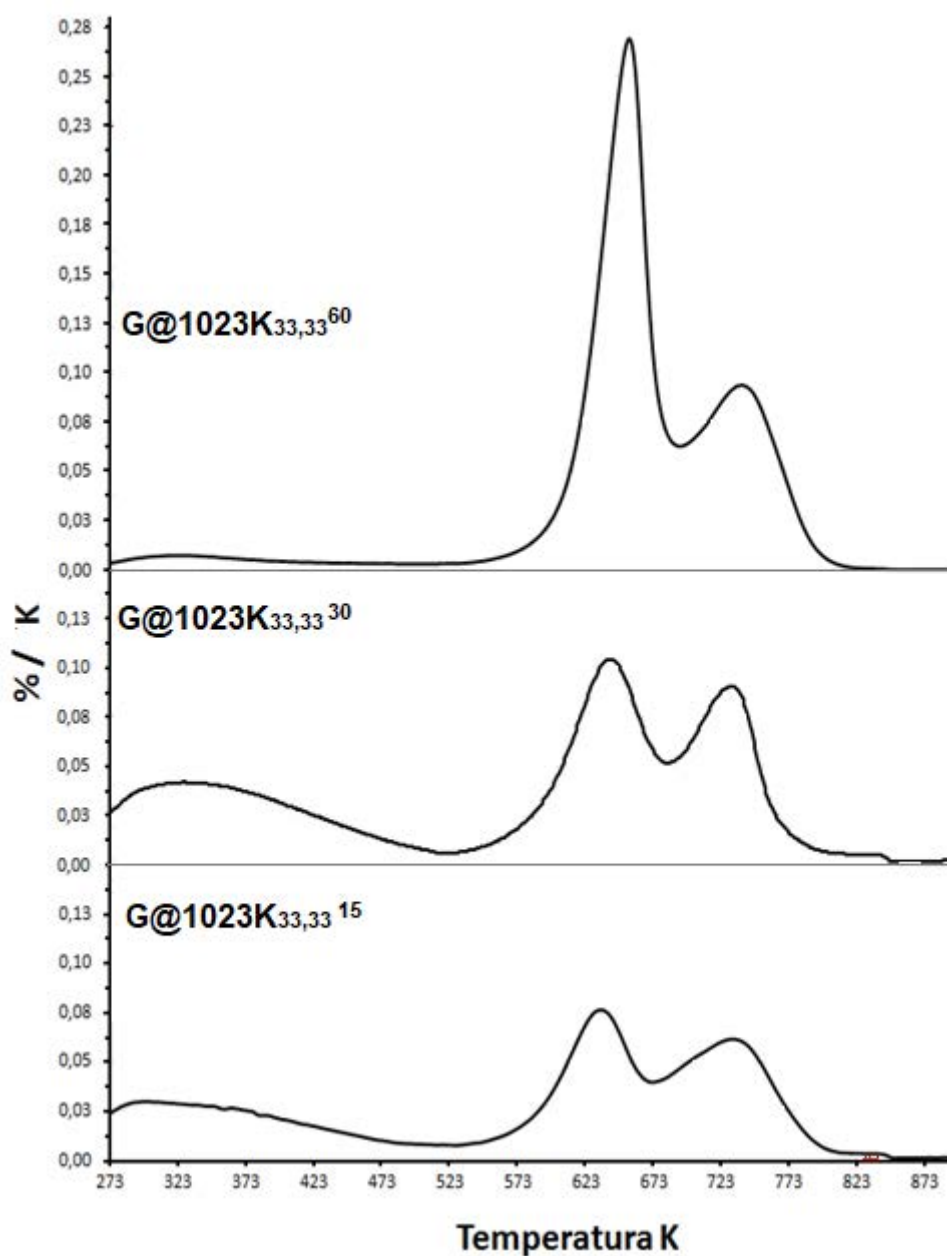


Figura 2.4.13. Análisis termogravimétrico diferencial en aire de los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C_2H_2 a 1023K.

Tabla 2.4.7. Temperaturas de oxidación de las especies carbonosas en los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C_2H_2 a 1023K.

Híbrido	T_{MAX} pico 1 (K)	T_{MAX} pico 2 (K)
G414	713 K	809 K
G424	719 K	809 K
G434	733 K	816 K

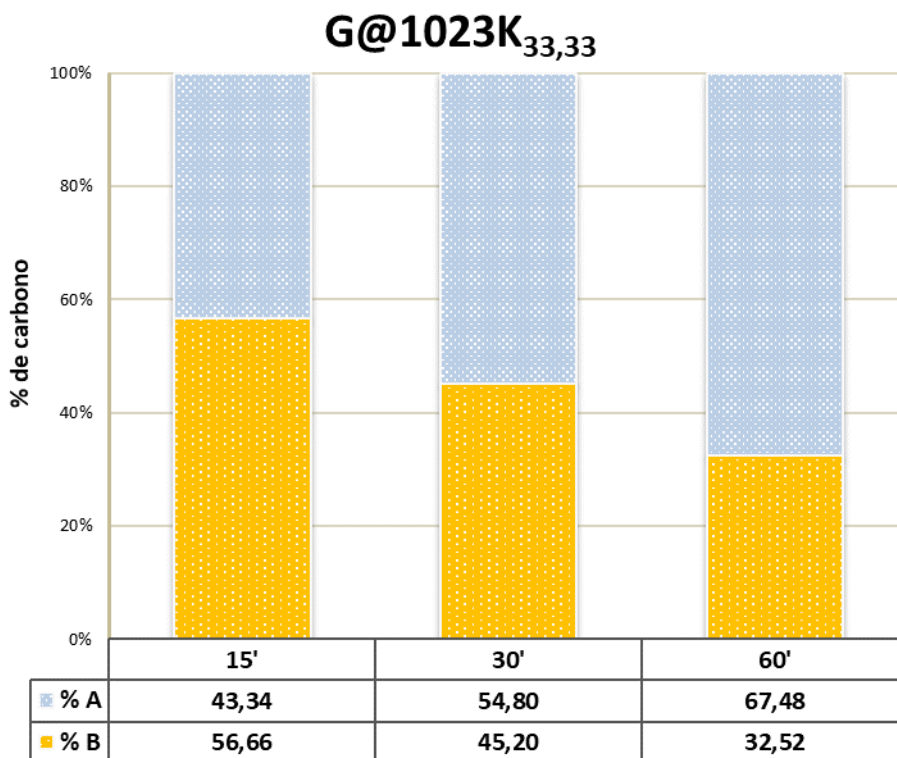


Figura 2.4.14. Relación másica entre especies carbonosas presentes en los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C₂H₂ a 1023K.

El análisis del crecimiento variación porcentual, teniendo en cuenta la cantidad total de carbono fijada en los estos híbridos, muestra como la cantidad de carbono de la especie B presenta unos valores similares independientemente del tiempo utilizado en su fijación (tabla 2.4.8). Por el contrario, el carbono de las especies A presenta una evolución creciente constante a lo largo de todos los tiempos estudiados. Esto sugiere que el crecimiento de la especie B ha alcanzado su límite en tiempos inferiores a los obtenidos en los híbridos tipo G sintetizados a la misma temperatura, pero con menor caudal de C₂H₂, 5 mL/min (tabla 2.4.8).

Tabla 2.4.8 % de especies carbonosas en híbridos tipo G sintetizados con con 40 mL/min de C₂H₂ a 1023K.

Híbrido	Tiempo de síntesis (min)	% en peso de carbono	
		Especie A	Especie B
G414	15	4,66	6,17
G424	30	7,50	6,14
G434	60	13,05	6,43

En todo caso, para las dos series de híbridos tipo G, sintetizados con 5 y 40 mL/min de C₂H₂ a 1023K, la cantidad relativa máxima de especies B se encuentra en el entorno de 6,4 g de especies B por cada 100 gramos de híbrido, lo que indica que el

crecimiento de estas especies alcanza un máximo que probablemente guarda relación con la cantidad relativa de hierro en las esferas impregnadas, donde se catalizaría la formación de este tipo de especies carbonosas, hasta su desactivación.

Los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de acetileno a menor temperatura (623K) también han presentado un perfil de la representación del análisis termogravimétrico diferencial en aire en el que se puede observar como las especies vuelven a dividirse al menos en dos grupos principales según sus temperaturas de oxidación. A su vez, la evolución porcentual de cada una de estas especies carbonosas presenta un comportamiento similar en el que, la cantidad de carbono de la especie A, aparecida a menor temperatura de oxidación, es creciente en función del tiempo de operación (*figura 2.4.15*). Además, las especies carbonosas B en estos híbridos presentan una disminución porcentual de su aportación frente a la cantidad total de carbono fijado según avanza el tiempo de preparación.

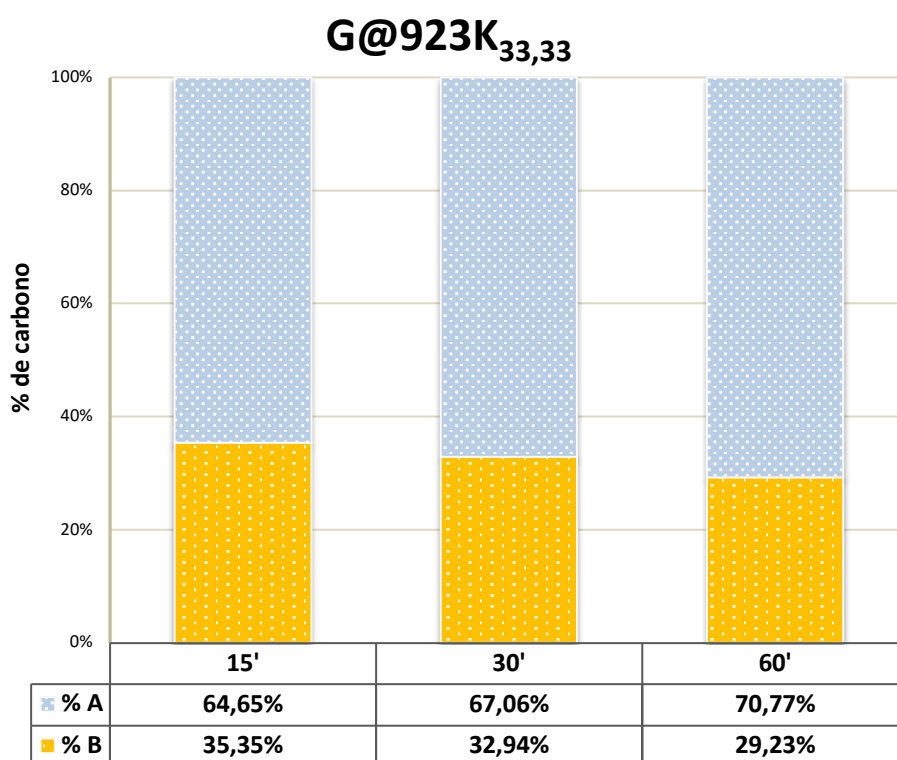


Figura 2.4.15. Relación másica entre especies carbonosas presentes en los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C₂H₂ a 923K.

Finalmente, y del mismo modo que en los casos anteriores, se puede observar como la cantidad porcentual de especies B en los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de acetileno a 923K ha alcanzado un valor del 6 – 6.5 % del peso del híbrido (*tabla 2.4.9*), mientras que las especies carbonosas de tipo A aumentan su proporción,

con el tiempo de preparación. Ese hecho confirma que la aparición de las especies B, a 923K, también se produce principalmente durante las primeras etapas de la formación de especies carbonosas, evolucionando más lentamente para tiempos de reacción mayores.

Tabla 2.4.9 % de especies carbono en híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C₂H₂ a 923K.

Híbrido	Tiempo de Síntesis (min)	% en peso de carbono	
		Especie A	Especie B
G314	15	11,13	6,08
G324	30	12,80	6,28
G334	60	15,57	6,43

La aparición de un máximo de crecimiento indistintamente del tiempo de reacción y de la temperatura sugiere que la formación de estas especies está unida a la cantidad de hierro presente en la especie, y que su límite se produce al quedar desactivada la función catalítica del mismo, bien por un cambio sustancial en su naturaleza química o bien por un enclaustramiento o cobertura por las especies carbonosas formadas.

3. CONVERSIÓN DE FENOL CON CO₂ EN MEDIO ACUOSO.

Se ha realizado el estudio del comportamiento catalítico de los híbridos C@Al₂O₃ en la reacción de CO₂ con disoluciones acuosas fenólicas, en condiciones relativamente suaves (reflujo)

Para ello se han utilizado híbridos obtenidos con diferentes caudales de acetileno (5 y 40 mL/min), diferentes temperaturas (673 K, 823 K, 923 K y 1023 K) y diferentes concentraciones de hierro en las esferas impregnadas precursoras. Todas las muestras utilizadas han sido sintetizadas durante 30 minutos. En el estudio se han ensayado dos configuraciones con respecto a la atmósfera alrededor de la reacción. Una primera configuración abierta ha permitido la presencia de aire atmosférico al reactor, mientras que una segunda configuración, esta vez en modo cerrado, ha preservado la atmósfera de dióxido de carbono, impidiendo la entrada de aire al sistema. Se han realizado estudios de la evolución del sistema y el posible comportamiento catalítico con disoluciones acuosas de fenol. Para ello se ha seguido el procedimiento expuestos en el *Capítulo II, apartado 2.3*.

3.1. PRUEBAS EN BLANCO.

Previamente se han realizado varios estudios en blanco para conocer la evolución del sistema de ensayo referido en el *Capítulo II, apartado 2.3*.

Un primer estudio ha utilizado disoluciones de fenol (0,1 g/l) a la que se ha sometido a un burbujeo constante de nitrógeno (40ml/min). En este caso, y tras llevar la disolución a la temperatura de ebullición (98°C), no se ha observado ninguna disminución de la concentración inicial a lo largo del tiempo, ni se han detectado otras especies diferentes al soluto.

Posteriormente se ha realizado este mismo ensayo sustituyendo el nitrógeno por dióxido de carbono, observándose el mismo comportamiento que en caso anterior. Este primer estudio verifica que no se produce ninguna reacción entre los reactivos introducidos sin la presencia de un catalizador.

Con el fin de verificar el posible comportamiento catalítico de las esferas comerciales de γ -alúmina en las disoluciones de fenol, se han repetido los ensayos anteriores añadiendo 0,2 g de muestra, a las condiciones de operación. Los valores de concentración de fenol han permanecido inalterables durante los experimentos llevados a cabo entre soluto y sustrato, no habiéndose detectado nuevas sustancias químicas, indistintamente que las pruebas se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno u dióxido de carbono. En estas condiciones, podría esperarse un comportamiento catalítico de la alúmina durante los primeras etapas de la operación, o un fenómeno de adsorción debido a que el grupo hidroxilo del fenol presenta un área de densidad electrónica que podría posicionarse sobre los átomos de Al de la red de alúmina formando un enlace covalente entre ellos. Sin embargo, el hecho de que las disoluciones utilizadas fuesen diluidas sugiere que el agua se haya comportado de forma competitiva con el fenol, estableciendo enlaces con los átomos de aluminio superficiales de manera preferencial y evitando la adsorción y cualquier otra interacción con el soluto.

3.2. REACCIONES CON HÍBRIDOS SINTETIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

Se ha realizado un estudio del sistema disolución de fenol/CO₂/híbrido utilizando los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de acetileno durante 30 minutos a 723, 823, 923 y 1023K (G124, G224, G324 y G424). Se han utilizado disoluciones de fenol en agua con una concentración de 0,1 g/l. Dicha disolución ha mantenido un burbujeo constante a presión atmosférica de dióxido de carbono con una caudal de 40 ml/min. Finalmente, cuando la disolución ha comenzado la ebullición y su posterior reflujó, se han añadido las esferas de híbridos, (aprox. 0,2 g). En este estudio se ha utilizado un sistema abierto en el que no existía ninguna barrera física para la entrada de aire atmosférico al sistema de reacción.

Tal y como ya se observó en el *apartado 2* anterior, todos los híbridos han presentado flotabilidad inicial e hidrofobicidad.

Se han realizado análisis de la concentración de fenol en la disolución a lo largo del tiempo de operación. Para todos los híbridos utilizados se ha observado una disminución continua de la concentración de fenol en la disolución.

La conversión de fenol, definida como:

$$\% \text{ Conversión fenol} = \frac{\text{concentración fenol inicial} - \text{concentración fenol final}}{\text{concentración fenol inicial}} \times 100$$

ha ofrecido los datos que pueden observarse en la *figura 3.1.1*.

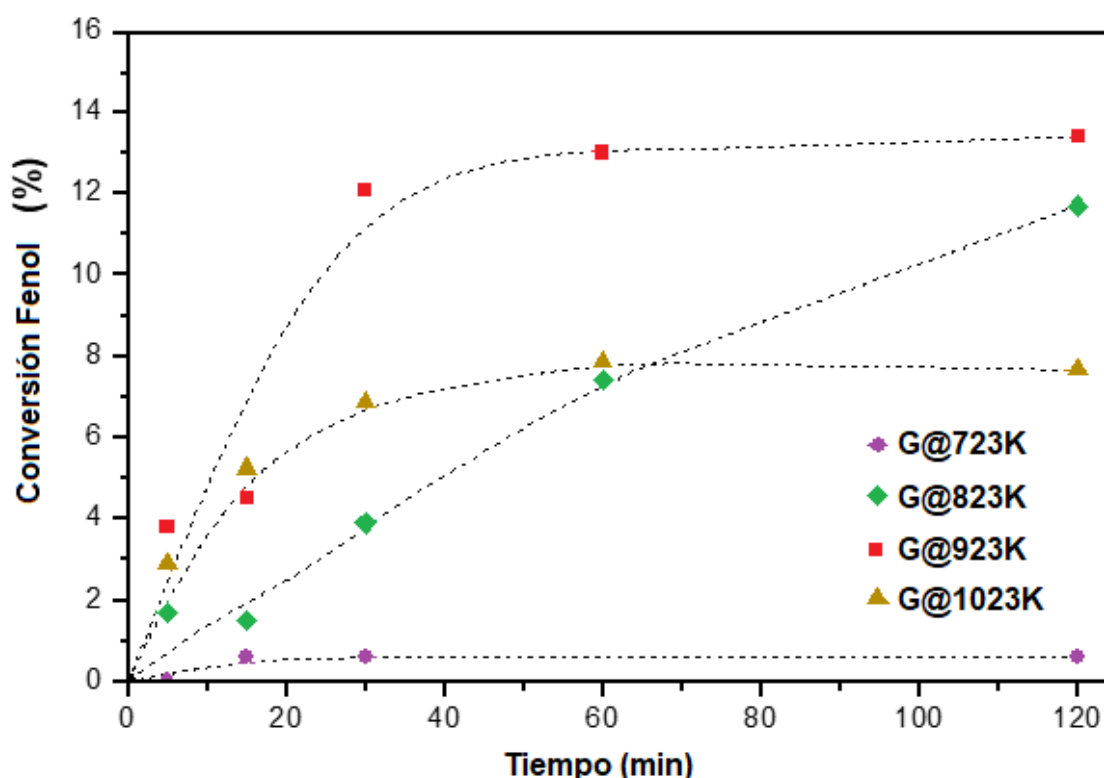


Figura 3.2.1. Variación de la conversión de fenol con el tiempo para los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C₂H₂ durante 30 min.

Se observa como las conversiones iniciales durante los primeros minutos de la reacción muestran una conversión G324 > G424 > G224 >> G124, para evolucionar a tiempos de 120 minutos a G324 > G224 > G424 >> G124. El fenómeno de conversión podría estar ligado a la morfología de los diferentes tipos de carbón que aparecen en la superficie de los híbridos. Así, los híbridos G124 que presentan los mayores ratios R₃ (I_{D3}/I_G) (*tabla 2.1.1*) y por tanto una composición menos gráfica, muestran valores bajos de conversión. A su vez, estos mismos presentan una mayor densidad de los grupos funcionales oxigenados (C-O) en la superficie carbonosa (*tabla 2.1.5*), lo que podría dificultar la interacción entre la molécula de fenol y la superficie del carbono.

Debido a que las esferas recubiertas de carbono han mostrado hidrofobicidad y flotabilidad, es posible sugerir que el proceso de conversión está directamente vinculado a fenómenos en la superficie del híbrido y, por tanto, el contacto entre las moléculas de fenol con la superficie/centros activos es el principal factor en el análisis de la conversión. De manera contraria a lo ocurrido en el caso de la interacción entre el fenol en la γ -alúmina, la hidrofobicidad permite que las moléculas de agua no compitan con las moléculas orgánicas en disolución acuosa, y por tanto no quede inhibida la ocupación de los centros activos catalíticos.

Los híbridos G224, G324 y G424 han presentado similares valores R_3 (I_{D3}/I_G) (tabla 2.1.1), pero han mostrado diferente actividad catalítica, superficie específica (tabla 2.1.2) y relación C/O (tabla 2.1.5). Se ha analizado la conversión frente a la superficie específica (S_{BET}), la composición superficial (ratio O/C) y estructura grafitica (sp^3/sp^2) (figura 3.1.2). Se observa una correlación directa entre el área superficial y la conversión obtenida, así como un efecto positivo frente a las especies con hibridación sp^2 . De igual modo a como se pudo observar con el híbrido G124, la conversión disminuye cuando aumenta la relación O/C.

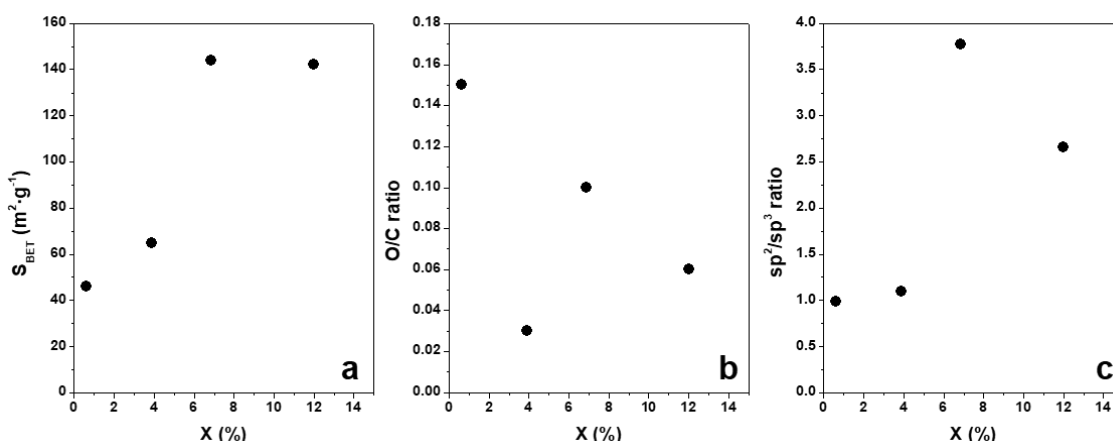


Figura 3.2.2. Correlaciones entre: a) propiedades texturales (S_{BET}), b) grupos oxigenados (ratio O/C) y c) tipo de carbono (sp^2/sp^3) con la conversión tras 30 minutos de reacción.

Tras la primera etapa inicial de conversión, las especies más grafiticas (G324 y G424) tienden a estabilizar su conversión y entre ellas, los experimentos realizados con el híbrido G424 ha presentado valores inferiores de conversión que G324. Este podría estar relacionado el tamaño del diámetro de poro de mayor distribución en G424 (3,3 nm) frente a G324 (3,6 nm), lo que dificulta la difusión de la molécula de adsorbato dentro de los poros y su posterior adsorción (Apartado 2.1.5).

La conversión del fenol podría estar relacionada con la adsorción de fenol en solución acuosa sobre los híbridos hidrófobos, ya que este fenómeno sobre la superficie

con estructura de carbono ha sido descrita anteriormente, y ha sido explicado como un fenómeno de fisisorción mediante fuerzas de Van der Waals débiles. La adsorción depende básicamente de tres parámetros: (i) la naturaleza fisicoquímica del adsorbente, en términos de grupos funcionales vinculados a la superficie o a las características propias de la superficie del adsorbente; (ii) el diámetro de poro, que facilita la difusión de la molécula adsorbida y (iii) el área superficial específica.

Sin embargo, durante el tiempo de reacción se han identificado nuevos grupos de moléculas derivadas del fenol, lo que confirma la reactividad química del fenol debido a la naturaleza catalítica de los híbridos carbonosos sintetizados. Por lo tanto, la disminución de la concentración de fenol aparecida en la solución acuosa de fenol no debe ser atribuida únicamente a fenómenos de adsorción, sino que se encuentra relacionada con este fenómeno como una primera etapa para el desarrollo de reacciones posteriores.

Se han identificado diferentes compuestos fenólicos que pueden ser clasificados según dos grupos principales de reacciones (*Figura 3.1.2*). Por un lado, aparecen compuestos provenientes de la oxidación mediante hidroxilación del fenol como benzoquinona, hidroquinona, catecol y ácidos de cadenas bajas en carbono, lo que concuerda con otros estudios similares que analizan el comportamiento carbocatalítico en reacciones de oxidación (46). Todas las moléculas derivadas de la hidroxilación han presentado 6 átomos de carbono (C_6) en su estructura. Sin embargo, se ha observado la presencia de ácido benzoico junto con ácidos hidroxibenzoicos (ácido p-hidroxibenzoico y ácido salicílico), todas ellas con una configuración final de 7 átomos de carbono (C_7), lo que sugiere que el dióxido de carbono utilizado en la reacción ha provocado reacciones de carboxilación, posiblemente mediante un mecanismo de adición de CO_2 similar al producido en la reacción de carboxilación de Kolbe-Schmitt para la obtención de ácido salicílico.

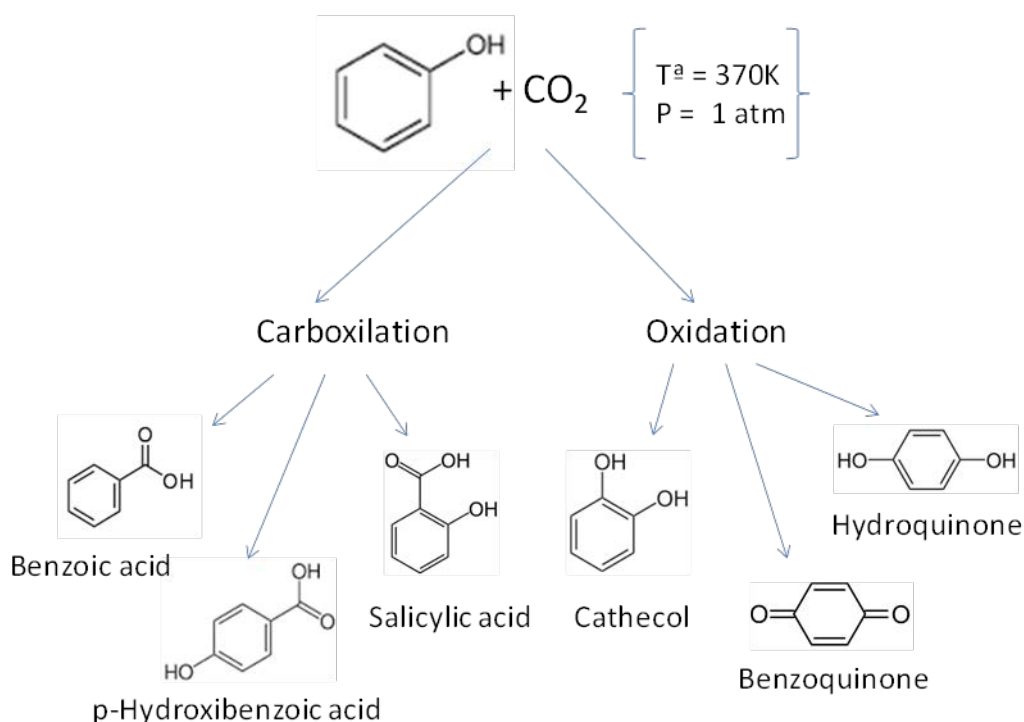


Figura 3.2.3. Compuestos aparecidos en la reacción y posibles recorridos.

La cantidad másica de las especies identificadas en disolución suponen menos del 5% de la conversión obtenida, lo que indica un posible efecto de adsorción o de polimerización en las paredes del híbrido.

Dentro de las especies observadas, aparecen en disolución una mayor proporción de especies derivadas de la oxidación que de especies producto de un mecanismo de carboxilación (tabla 3.1.1).

Tabla 3.2.1 Ratio molar C7/C6 en disolución tras 120 minutos de reacción Fenol/CO2 en fase acuosa con los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C2H2 durante 30 minutos.

Híbrido utilizado	ratio molar C7/C6
G124	0,10
G224	< 0,01
G324	0,14
G424	0,08

Cabe destacar el mayor ratio C_7/C_6 encontrado para los híbridos G124 y G324, sin embargo, ha aparecido una gran desproporción en el ratio cuando le ha utilizado el híbrido G224, principalmente por la poca aparición de especies C_7 en comparación con las C_6 .

El rendimiento y la selectividad de las especies obtenidas en las reacciones llevadas a cabo con los híbridos G124, G224, G324 y G424 se detalla en la *tabla 3.1.2*. Dentro de los productos derivados de la hidroxilación, destaca la mayor proporción de benzoquinona, con similares para todos los ensayos realizados con híbridos obtenidos a diferentes temperaturas en un entorno del 70%. Asimismo, el catecol responde a proporciones similares para las cuatro reacciones realizadas con lo cuatro híbridos carbonosos (~20%), mientras que la proporción de hidroquinona es inferior (~10%). Estos resultados indican un comportamiento similar indistintamente del híbrido utilizado, sin que se observe una relación directa entre la superficie específica, la composición superficial o la estructura gráfica.

Tabla 3.2.2. Selectividad tras 120 minutos de reacción Fenol/CO₂ en fase acuosa con los híbridos tipo G sintetizados con 40 mL/min de C₂H₂ durante 30 minutos.

Híbrido utilizado	Productos de oxidación			Productos de carboxilación		
	Hidroquinona	Catecol	Benzoquinona	Ácido p-hidroxibenzoico	Ácido Benzoico	Ácido salicílico
G124	12,86%	19,46%	67,68%	2,03%	27,90%	70,07%
G224	3,96%	22,74%	73,30%	100%	No observado	No observado
G324	10,25%	15,61%	74,14%	3,65%	4,97%	91,38%
G424	14,42%	20,86%	64,67%	1,91%	No observado	98,09%

El oxígeno necesario para la formación de las moléculas oxidadas puede tener tres procedencias principalmente: (i) oxígeno unido mediante grupos funcionales a la superficie de las esferas carbonosas que reacciona con el fenol formando las tres especies detectadas; (ii) oxígeno proveniente por aporte exterior de aire al sistema de reacción por apertura para la adición del catalizador, o apertura para la toma de muestras o (iii) oxígeno disuelto en la disolución acuosa de fenol. El hecho de que no se observen relaciones directas entre la proporción de las especies aparecidas y la existencia de grupos oxigenados en la estructura superficial indica que la oxidación tiene una relación con el oxígeno gaseoso existente en el medio, bien por aporte indirecto

debido a la utilización de un sistema abierto, o bien por presencia previa en el medio en forma disuelta.

Respecto a las especies aparecidas por carboxilación, es destacable como la proporción de ácido salicílico es mayor según aumenta la estructura gráfica de los híbridos utilizados, así, la selectividad es máxima cuando se utilizan los híbridos G424, mientras que los híbridos G324 presentan una selectividad mayor del 90%. Sin embargo, esta última especie muestra unos valores de relación molar C_7/C_6 superiores a los demás híbridos utilizados.

Para las especies menos gráficas es destacable la baja formación de especies C_7 en relación a las C_6 , identificándose únicamente el ácido p-hidroxibenzoico, compuesto que se presenta como minoritario en las demás reacciones llevadas a cabo con los otros híbridos. Este hecho guarda un paralelismo con la baja densidad de grupos funcionales C-O presentes en la superficie de la estructura de carbono. Finalmente, el híbrido G124, menos gráfico, presenta un ratio C_7/C_6 con un valor intermedio a los obtenidos para los híbridos obtenidos a mayor temperatura. Sin embargo, no se observa una selectividad definida hacia ninguna de las especies C_7 identificadas.

3.3 REACCIONES CON HÍBRIDOS SINTETIZADOS CON DIFERENTES CANTIDADES DE FE.

Se han llevado a cabo diferentes ensayos con el sistema disolución de disolución de fenol/ CO_2 /híbridos @923K y @1023K con diferentes contenidos de hierro.

Se ha realizado una serie experimental en un sistema cerrado sin entrada de aire a la reacción. Se han utilizado híbridos B421, C421, D421, F421 y H421, sintetizados con 5mL/min de C_2H_2 durante 30 minutos (*figura 3.1.4*).

En estos experimentos se han utilizado concentraciones de fenol de 0,1 g/l, y aproximadamente 0,07 g de esferas híbridas.

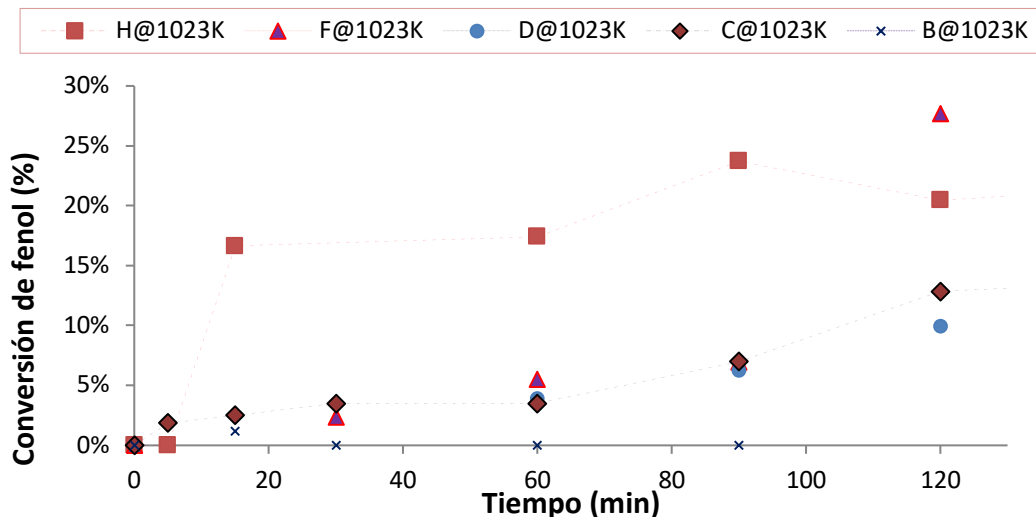


Figura 0.1. Variación de la conversión de fenol con el tiempo para híbridos sintetizados con 5 mL/min a 1023K durante 30 minutos.

De manera similar a lo ocurrido al utilizar híbridos sintetizados a diferentes temperaturas, en todas las muestras analizadas se ha observado una conversión creciente de fenol en función del tiempo de reacción. En términos generales, se observa como la conversión obtenida ha sido más amplia cuanto mayor ha sido la cantidad de hierro utilizado en la impregnación de la esfera previa a la formación del híbrido carbonoso.

Por otra parte, la conversión alcanza valores superiores en las primeras etapas de la reacción para aquellas especies que poseen mayor cantidad de metal en su estructura (H421). Por el contrario, el híbrido B421, especie que presenta el menor contenido de hierro, no ha verificado la conversión del fenol en los 120 primeros minutos de reacción. Únicamente se ha observado dicha reacción para tiempos superiores a los 180 minutos de reacción.

En un segundo experimento se han utilizado los híbridos B324, D324, E324, F324 y G324, sintetizados con 40 mL/min de C_2H_2 a 923K durante 30 minutos. En estos experimentos se han utilizado concentraciones de fenol de 0,1 g/l, y aproximadamente 0,1 g de esferas híbridas.

En todos los casos se observa nuevamente como la conversión de fenol es creciente con el tiempo, observándose correlación entre la conversión hallada y la cantidad de hierro fijado en las esferas y/o la cantidad de carbono presente en los híbridos (figura 3.1.5). Es notable la similitud en la evolución de la conversión de fenol en aquellas especies con menor proporción de hierro (B324 y D324), mientras que los demás híbridos presentan una evolución diversa.

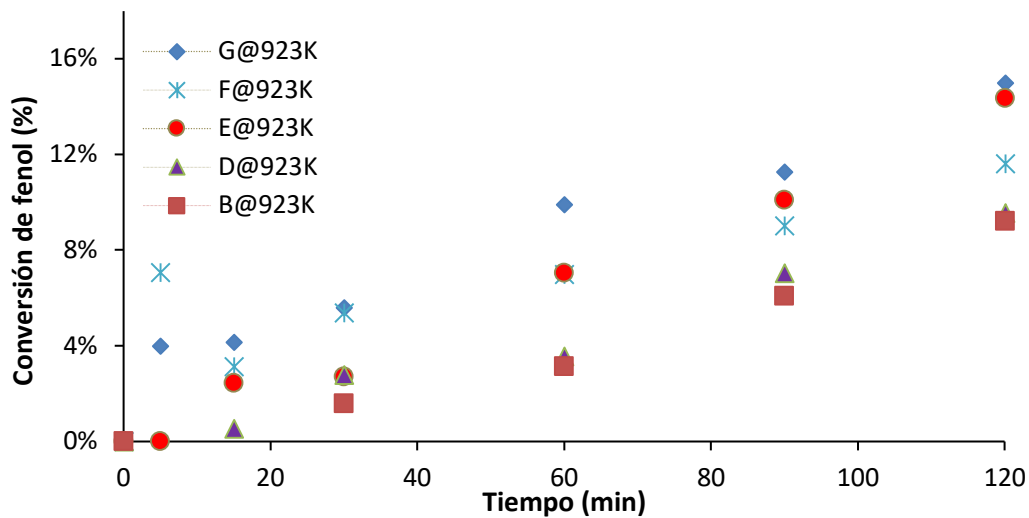
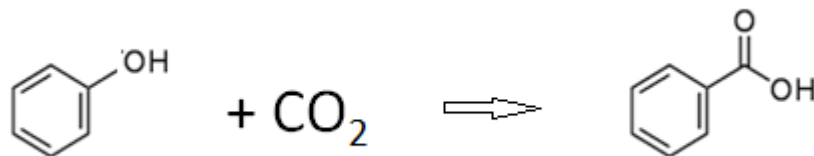
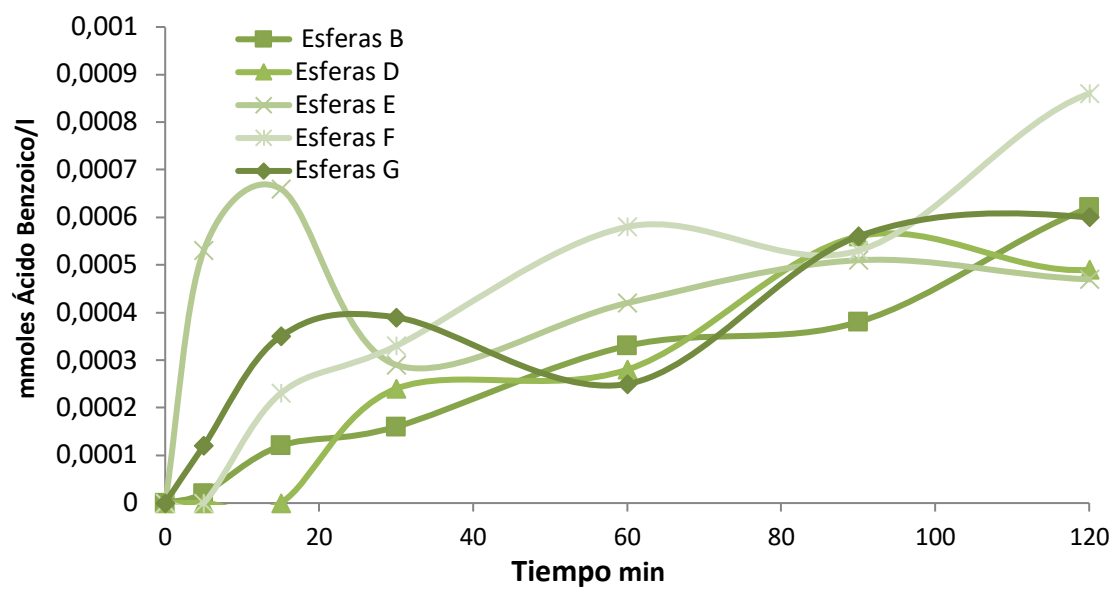


Figura 0.2. Variación de la conversión de fenol con el tiempo para híbridos sintetizados con 30 mL/min a 923K durante 30 minutos.

Esta serie de reacciones se han llevado a cabo con un sistema cerrado, en el cual no se permitía la entrada de aire, manteniéndose una atmósfera únicamente de dióxido de carbono. De manera diferente a lo ocurrido con un sistema abierto, no se han encontrado especies provenientes de la oxidación catalítica del fenol, sino únicamente ácido benzoico como único producto de carboxilación.



La aparición de ácido benzoico es creciente según avanza el tiempo de reacción



4. BIBLIOGRAFÍA

1. **G., Busca.** *Catalytic materials based on silica and alumina: Structural features and generation of surface acidity.* Progress in Materials Science, 2017. págs. 215-249. 104.
2. **Rege S. U., Yang R. T.** *A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H₂O and CO₂ on NaX zeolite and gamma-alumina.* Chemical Engineering Science, 2001. págs. 3781-3796. Vol. 56.
3. **Cabrejas Machado M., Guil J. M., Perez Masiá A., Ruiz Paniego A., Trejo Menayo J. M.** *Adsorption of H₂, O₂, CO and CO₂ on a gamma-alumina: Volumetric and calorimetric studies.* Langmuir, 1994. págs. 685-691. Vol. 10.
4. **Baltrusaitis J., Jensen J. H., Grassian V. H.** *FTIR spectroscopy combined with isotope labeling and quantum chemical calculations to investigate adsorbed bicarbonate formation following reaction of carbon dioxide with surface hydroxyl groups on Fe₂O₃ and Al₂O₃.* Journal Phys. Chem. B, 2006. págs. 12005-12016. 110.
5. **Rascón F., Wischert R., Copéret C.** *Molecular nature of support effects in single-site heterogeneous catalysts: silica vs. alumina.* Chemical Science, 2011. págs. 1449-1456. 2.
6. **Pardo P., Alarcón J.** *Thermal stability of transition alumina nanocrystals with different microstructure.* Ceramics International, 2018. págs. 11486–11496. 44.
7. **Müller M., Villalba J. C., Anaissi F. J.** *Descomposiçao térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl₃·6H₂O] e [Fe(NO₃)₃·9H₂O] con análise morfológica e química do produto final.* Semina Ciências Exatas e Tecnológicas. Londres. 2014. págs. 9-14. Vol. 35. 1.
8. **Ge J., Deng K., Cai W., Yu J., Liu X., Zhou J.** *Effect of structure-directing agents on facile hydrothermal preparation of hierarchical gamma-alumina and their adsorption performance toward Cr(VI) and CO₂.* Journal of Colloid and Interface Science, 2013. págs. 34-39. Vol. 401.
9. **Hakim A., Marliza T. S., Abu Tahari N. M., Wan Isahak R. W. N., Yusop R. M., Mohamed Hisham W. M., Yarmo A. M.** *Studies on CO₂ adsorption and desorption properties from various types of iron oxides (FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄).* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. págs. 7888-7897. 55.

10. **Breyer C., Reichert D., Seidel J., Hüttl R., Mertens F., Kureti S.** *Kinetic modeling of the adsorption and desorption of CO₂ on alfa-Fe₂O₃.* Phys. Chem. Chem Phys., 2015. págs. 27011-27018. 17.
11. **Maroto Valiente A., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A.** *Surface study of rhodium nanoparticles supported on alumina.* Catalysis Today, 2004. págs. 567-574. 93-95.
12. **Souza Santos P., Souza Santos H., Toledo S. P.** *Standard transition aluminas. Electron microscopy studies.* Material Research, 2000. págs. 104-114. Vol. 3. 4.
13. **Sathyaseelan B., Baskaran I., Sivakumar K.** *Phase transition behavoir of nanocrystalline Al₂O₃ powders.* Scientific Research, 2013. págs. 69-74. 3.
14. **Cejka, J.** *Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis.* Applied Catalysis A. 2003. págs. 327-338. Vol. 254.
15. **Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trelkat J. F.** *Control of the gamma-alumina ot alfa-alumina phase transformation for an optimized alumina densification.* Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2017. págs. 47-54. Vol. 56.
16. **Rozita Y., Brydson R., Scott A. J.** *An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles.* Journal of Physics. Conference Series, 2010. págs. 1-4. 241.
17. **Contreras C. A., Sugita S., Ramos E., Torres L. M., Serrato J.** *A new production method of submicron alumina powders.* AZojomo, 2006. 2.
18. **Boumaza A., Favaro L., Lédion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P.,Huntz A.M., Roy., Tétot R.** *Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study.* Journal of Solid State Chemistry, 2009. págs. 1171-1176. 182.
19. **Cava S., Tebcherani S. M., Souza I. A., Pianaro S. A., Paskocimas C. A., Longo E., Varela J.A.** *Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method.* Materials Chemistry and Physics, 2007. págs. 394-399. 103.
20. **Lee J., Jeong E. J., Kwak J. H.** *Acid-base properties of Al₂O₃: Effects of morphology, crystalline phase and additives.* Journal of Catalysis, 2017. págs. 135-148. 345.
21. **Casarin M., Falcomer D., Vittadini A.** *A theoretical study of the interaction of CO₂ with hydroxylated alfa-alumina.* Surface Science, 2004. págs. 890-894. 566-568.

22. **Gregg S. J., Ramsay J. D. F.** *A study of the adsorption of carbon dioxide by alumina using infrared and isotherm measurements.* The Journal of Physical Chemistry, 1969. págs. 1243-1247. Vol. 73. 5.
23. **Boubnov A., Roppertz A., Kundrat M. D., Mangold S., Reznik B., Jacob A. R., Kureti S., Grundwaldt J-D.** *Towards advanced structural analysis of iron oxide clusters on the surface of gamma-alumina using EXAFS.* Applied Surface Science, 2016. págs. 234-246. 386.
24. **Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T.** *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Commission on colloid and surface chemistry including catalyst.* Pure and Applied Chemistry, 1985. págs. 603-619. Vol. 57. 4.
25. **Régis P., Caussat B., Falqui A., Kihn Y., Kalck P., Bordère S., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P.** *An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalyst.* Journal of Catalyst, 2009. págs. 345-358. Vol. 263.
26. **Van der Lee M. K., Van Dillen A. J., Geus, J. W., de Jong K. P., Bitter J. H.** *Catalytic growth of macroscopic carbon nanofibers bodies with high bulk density and high mechanical strength.* Carbon, 2006. págs. 629-637. Vol. 44.
27. **He D., Li H., Haghi-Ashtiani P., Lejay P., Bai J.** *Growth of carbon nanotubes in six orthogonal directions on spherical alumina microparticles.* Elsevier. Carbon, 2011. págs. 2273-2286. Vol. 49.
28. **Zhang Q., Huang J. Zhao M, Qian W., Wang Y., Wei F.** *Radial growth of vertically aligned nanotube arrays from ethylene on ceramic spheres.* Elsevier. Carbon, 2008. págs. 1152-1158. 46.
29. **Bouvnov A., Roppertz A., Kundrat M. D., Mangold S., Reznik B., Jacob C. R., Kureti S., Grunwaldt J-D.** *Towards advanced structural analysis of iron oxide clusters on the surface of gamma-alumina using EXAFS.* 2016. págs. 234-246. 386.
30. **Qi X., Zhong W., Deng Y., Au C., Du Y.** *Synthesis of helical nanotubes, worm-like carbon nanotubes and nanocoils at 450°C and their magnetic properties.* Elsevier. Carbon, 2010. págs. 365-376. Vol. 48.
31. **Karwa A. N., Davis V. A., Tatarchuk B. J.** *Carbon nanofiber synthesis within 3-dimensional sintered nickel microfibrillar matrices: optimization of synthesis conditions.* Journal of Nanotechnology, 2012. págs. 1-14. 2012.

32. **Misra A., Tyagi P. K., Singh M. K., Misra D. S.** *FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes.* Elsevier. *Diamond and Related Materials*, 2006. págs. 385-388. Vol. 15.
33. **Fazle Kibria A. K. M., Mo Y. H., Nahm K. S., Kim M. J.** *Synthesis of narrow-diameter carbon nanotubes from acetylene decomposition over an iron-nickel catalyst supported on alumina.* Pergamon. *Carbon*, 2002. págs. 1241-1247. Vol. 40.
34. **Álvarez W. E., Kitiyanan B., Borgna A., Resasco D. E.** *Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single wall carbon nanotubes by decomposition of CO.* Carbon. Pergamon, 2001. págs. 547-558. Vol. 39.
35. **Wang Y., Alsmeyer D. C., McCreery R. L.** *Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis of observed spectra.* American Chemical Society. *Chemical Material*, 1990. págs. 557-563. Vol. 2.
36. **Beysac O., Goffé B., Petitet J-P., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J-N.** *On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy.* *Spectrochimica Acta. Part A*, 2003. págs. 2267-2276. Vol. 59.
37. **Jawhari T., Roid A., Casado J.** *Raman spectroscopy characterization of some commercially available carbon black materials.* Pergamon. *Carbon*, 1995. págs. 1561-1565. Vol. 33.
38. **Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martínez-Alonso A., Tascón J. M. D.** *Raman microprobe studies on carbon materials.* Pergamon. *Carbon*, 1994. págs. 1523-1532. Vol. 32. 8.
39. **Beysac O., Lazzeri M.** *Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences.* European Mineralogical Union, 2012. págs. 415-454. Vol. 12.
40. **Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszynska M., Bachmatiuk A., Kalenzuk R.J.** *Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy.* Materials Science-Poland, 2008. págs. 433-441. Vol. 26.
41. **Tuinstra F., Koenig J.L.** *Raman spectrum of graphite.* *Journal of Chemical Physics*, 1970. págs. 1126-1130. Vol. 53. 3.
42. **Cançado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M. A.** *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy.* *Applied physics letters*, 2006. págs. 163106 1-3. Vol. 88.

43. **Lee Y. T., Kim N. S., Park J., Han J. B., Choi Y. S., Ryu H., Lee H. J.** *Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C.* *Chemical Physics Letters*, 2003. págs. 853-859. 372.
44. **Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschk U.** *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectra analysis and structural information.* *Carbon*. 2005. págs. 1731-1742. Vol. 43.
45. **Cebik J., McDonough J. K., Peerally F., Medrano R., Neitzel I., Gogotsi Y., Osswald S.** *Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation.* *Nanotechnology*, 2013. pág. 205703 10 pp. Vol. 24.
46. **Soria-Sánchez M, Maroto-Valiente A., Álvarez-Rodríguez J., Muñoz-Andrés V., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A.** *Carbon nanostructured materials as direct catalyst for phenol oxidation in aqueous phase.* *App. Catal. B: Environmental* , 2011. págs. 101-109. 104.
47. **Soria-Sánchez M, Castillejos-López E, Maroto-Valiente A, Pereira M.F.R, Órfão J.J.M, Guerrero-Ruiz A.** *High efficiency of the cylindrical mesopores of MWCNTs for the catalytic wet peroxide oxidation of C.I. Reactive Red 241 dissolved in water.* *App. Catal. B: Environmental*, 2012. págs. 182–189. 121–2.
48. **Sing K. S. W., Everett D.H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T.** *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Commission on colloid and surface chemistry including catalyst.* *Pure and Applied Chemistry*, 1985. págs. 603-619. Vol. 57. 4.
49. **Lowell S., Shields J, E., Thomas M. A., Thommes M.** *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density.* Springer, 2004.
50. **Lu C., Chung Y-L., Chang K-F.** *Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes.* Elsevier. *Water Research*, 2005. págs. 1183–1189. Vol. 39.
51. **Cinke M., Li J., Bauschlicher C. W., Ricca A., Meyyanppan M.** *Co₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes.* Elsevier. *Chemical Physics Letters*, 2003. págs. 761-766. Vol. 376.
52. **Hamed Barghi S., Tsotsis T., Sahimi M.** *Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes.* Elsevier. *Hydrogen Energy*, 2014. págs. 1390-1397. Vol. 39.

53. **Díaz E., Ordoñez S., Vega A.** *Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites.* Elsevier. *Colloid and Interface Science*, 2007. págs. 7-16. Vol. 305.
54. **Sturgeon R. E., Lam J. W., Windust A, Grinberg P., Zeisler R., Oflaz R., Paul R. L., Lang B. E., Fagan J. A., Simard B., Kingston C. T.** *Determination of moisture content of single-wall carbon nanotubes.* Springer. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012. págs. 429-438. Vol. 402.
55. **López D., Abe I. Y., Pereyra I.** *Temperature effect on the synthesis of carbon nanotubes and core-shell Ni nanoparticle by thermal CVD.* *Diamond Related Materials*, 2015. Vol. 52. 59-65.
56. **Trigueiro J. P. C., Silva G. G., Lavall R. L., Furtado C. A., Oliveira S., Ferlauto A. S., Lacerda R. G., Ladeira L. O., Liu J., Frost R. L., George G. A.** *Purity evaluation of carbon nanotubes materials by thermogravimetric, TEM and SEM methods.* American Scientific Publishers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007. págs. 1-10. Vol. 7.
57. **Lee G. D., Han S., Yu J., Ihm J.** *Catalytic decomposition of acetylene on Fe(001): A first-principle study.* The American Physical Society. *Physical Review*, 2002. págs. 0814031-0814034. Vol. 66.
58. **Pérez Cabero M., Rodriguez Ramos I., Guerrero Ruiz A.** *Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor.* Elsevier. *Journal of Catalysis*, 2003. págs. 305-316. Vol. 215.
59. **Bom D., Andrews R., Jacques D., Anthony J., Chen B., Meier M. S., Selegue J. P.** *Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: evidence of the role of defects sites in carbon nanotube chemistry.* American Chemical Society. *Nano letters*, 2002. págs. 615-619. Vol. 2.
60. **Mansfield E., Kar A., Hooker S. A.** *Applications of TGA in quality control of SWCNTs.* *Anal Bioanal Chem*, 2010. págs. 1071-1077. Vol. 396.
61. **Maestro A., Bonales L. J., Ritacco H., Rubio R. G., Ortega F.** *Effect of the spreading solvent on the three-phase contact angle of microparticles attached at the fluid interfaces.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010. págs. 14115-14120. 12.

62. **Meng L-Y., Rhee K. Y., Park S-J.** *Enhancement of superhydrophobicity and conductivity of carbon nanofibers-coated glass fabrics.* Elsevier. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. págs. 1672-1676. Vol. 20.
63. **The contact angle as an analytical tool. [aut. libro] Marmur A. Dutschk V.** *Colloid and Interface Chemistry for Nanotechnology.* Boca Ratón : CRC Press, 2013, 12, págs. 255-270.
64. **Maestro A., Guzmán E., Ortega F., Rubio R. G.** *Contact angle of micro- and nanoparticles at fluid interfaces.* Current Opinion in Colloid & Interfases Science, 2014. págs. 355-367. 19.
65. **Escobar M., Moreno M. S., Candal R. J., Marchi M. C., Caso A., Polosecki P. I., Rubiolo G. H., Goyanes S.** *Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotube characteristics.* Applied Surface Science, 2007. págs. 251-256. 254.
66. **Ferrari A. C., Robertson J.** *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.* The American Physical Society. Physical Review B, 2000. págs. 14095-14107. Vol. 61.
67. **Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschk U.** *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectra analysis and structural information.* Carbon, 2005. págs. 1731-1742. Vol. 43.
68. **Shahverdi A., Soucy G.** *Thermogravimetric analysis of single-walled carbon nanotubes synthesized by induction thermal plasma.* J Therm Anal Calorim , 2012. págs. 1079–1085. 110.
69. **Borowiak-Palen E., Pichler T., Liu X., Knupfer M., Graff A., Jost O., Pompe W., Kalenczuk R. J., Fink J.** *Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation.* Chemical Physics Letters , 2002. págs. 567–572. 363 .
70. **Fazle Kibria A. K. M., Mo Y. H., Nahm K. S., Kim M. J.** *Synthesis of narrow-diameter carbon nanotubes from acetylene decomposition over an iron-nickel catalyst supported on alumina.* Carbon, 2002. págs. 1241-1247. 40.
71. **Acetylene. Its properties, manufacture and uses.** London : Ernest Benn Limited, 1965. Volumen I.
72. **Dillon R. O., Woolland J.** *Use the Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films.* The American Physical Society. Physical Review B, 1984. págs. 3482-3489. Vol. 29.

73. Kim K-E., Kim K-J., Jung W. S., Bae S. Y., Park J., Choi J., Choo J. *Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical deposition of ferrocene and acetylene.* Elsevier. *Chemical Physics Letters*, 2005. págs. 459-464. Vol. 401.

74. Lee C. J., Park J., Huh Y., Lee J. Y. *Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition.* Elsevier. *Chemical Physics Letters*, 2001. págs. 33-38. Vol. 343.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

En este cuarto capítulo se describen las principales conclusiones derivadas del análisis y discusión de los resultados obtenidos.

El programa de trabajo seguido ha permitido mostrar qué condiciones de síntesis son las más adecuadas para la preparación de híbridos C@Al₂O₃ a teniendo en cuenta los resultados discutidos concluir que:

- Es posible el recubrimiento de nanoestructuras de carbono sobre el sistema de esferas de γ -Al₂O₃ a 723K, 823K, 923K y 1023K, manteniendo la integridad mecánica de la esfera. Así, se ha comprobado que a 1123 K la estructura se desmorona y estos lotes han sido descartados por la pérdida de estabilidad mecánica, lo que hace que estas muestras sean inadecuadas para su manipulación en procesos escalados.
- El rendimiento a carbón en la síntesis de los híbridos C@Al₂O₃ es mayor a menor temperatura, y disminuye con el aumento de la temperatura de síntesis. Este rendimiento, como cantidad de carbono fijado sobre el sustrato, crece según aumenta la concentración de acetileno hasta alcanzar un límite superior, por encima del cuál deja de crecer en paralelo a la concentración.
- Los ensayos de microscopía SEM han permitido observar el crecimiento de especies fibrilares a 723K, 823K, 923K y 1023K, observándose diferentes morfologías según la temperatura de estudio. La microscopía TEM ha mostrado la presencia de nanofibras de carbono, con una estructura grafitica, para las especies sintetizadas a las temperaturas más altas. La microscopía de barrido ha permitido constatar que los híbridos formados utilizando concentraciones crecientes de precursor de carbono (acetileno) presentan morfologías similares, aunque se observa una mayor cristalinidad en las especies sintetizadas con mayor concentración de acetileno..
- El análisis Raman de la superficie de los híbridos C@Al₂O₃ sintetizados a 723K, 823K, 923K y 1023K, ha permitido constatar que la cristalinidad de las especies presentes en la superficie aumenta con la temperatura de síntesis, hecho que se ha visto refrendado mediante XPS y el análisis termogravimétrico.
- El análisis textural de los híbridos C@Al₂O₃ muestra que el carbono se fija sobre las paredes de los poros, disminuyendo su diámetro y la superficie específica de la muestra. De hecho, puede observarse como una mayor concentración de carbono en el soporte promueve la aparición de una mayor cantidad de especies carbonosas, lo que resulta en una pérdida de área superficial mayor, y una disminución en el tamaño y en el volumen de poro debido a la ocupación gradual de las paredes de los mesoporos por especies carbonosas.
- Se ha constatado el efecto de la cantidad de fase activa, hierro, presente en las esferas del soporte de γ -alúmina. De hecho, se constata que no se observan

estructuras ordenadas cuando no hay hierro en el soporte o éste se encuentra en una concentración muy baja. Se ha confirmado, mediante termogravimetría, como los híbridos presentan mayor homogeneidad de especies carbonosas según aumenta la cantidad de hierro contenida en el soporte de γ -alúmina y que, según se incrementa la cantidad de hierro, se promueve la aparición de especies nanoestructuradas.

- El corte transversal de las esferas ha permitido constatar como el crecimiento de las especies carbonosas nanoestructuradas se produce principalmente en la superficie de las esferas.
- El estudio termogravimétrico diferencial indica que, para las especies sintetizadas a mayor temperatura, aparecen al menos dos grupos de especies carbonosas claramente diferenciadas, con presumible diferente cristalinidad, formándose más cantidad porcentual de especies más ordenadas cuanto mayor es la temperatura de operación.
- Por último, todas las muestras tienen propiedades magnéticas, que permiten su manipulación con imanes, y propiedades hidrofóbicas, como muestra su flotabilidad en agua, con un ángulo de contacto tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de síntesis de los híbridos.

Además, los ensayos sobre propiedades catalíticas de los materiales híbridos C@Al₂O₃ sintetizados ha presentado la actividad catalítica en la conversión de fenol en solución acuosa en atmósfera de CO₂ en condiciones suaves de presión y temperatura. En este sentido hay que destacar que:

- La conversión de fenol en la reacción con CO₂ ha aumentado en las muestras sintetizadas más gráficas e hidrófobas.
- Entre los productos de oxidación de fenol en solución acuosa en atmósfera de CO₂ en presencia de los híbridos C@Al₂O₃ sintetizados se encuentran la benzoquinona, la hidroquinona y el catecol.
- Entre los productos de oxidación de fenol en solución acuosa en atmósfera de CO₂ en presencia de los híbridos C@Al₂O₃ sintetizados se han detectado ácido benzoico, ácido p-hidroxibenzoico y ácido salicílico. Este es un resultado importante, por ser observado por primera vez en medio acuoso y porque es la primera evidencia de aprovechamiento de CO₂, por formación de C₇, con posible repercusión en el tratamiento de efluentes de postcombustión.
- El análisis de los productos de reacción sugiere un doble camino de reacción, un esquema competitivo que incluye reacciones de oxidación y reacciones de carboxilación.

- Entre los híbridos C@Al₂O₃ sintetizados el mejor catalizador encontrado para la reacción de carboxilación es el híbrido tipo G, sintetizado a 923K con 40mL/min C₂H₂ durante 30 min