



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



División de estudio de Posgrado  
Facultad de Ingeniería Química

**Optimización de la temperatura de síntesis de  
NTC por pirólisis de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno y su uso como  
soporte de nanopartículas catalíticas.**

Tesis Presentada por:  
I.Q. Julio César Calva Yáñez

A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como  
requisito parcial para obtener el  
grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERIA QUIMICA**

Tutor: Dr. Javier Lara Romero  
Co-Asesor: Dr. Gabriel Alonso Núñez

## Lista de Acrónimos.

<b>CNT</b>	Carbon Nanotubes.
<b>CO</b>	Monóxido de Carbono.
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Carbono.
<b>CVD</b>	Deposición Química por Vapor (Chemical Vapor Deposition).
<b>EDAX</b>	Análisis de Energía de Dispersión de Rayos X (Energy Dispersive X-ray Analysis).
<b>E<sub>a</sub></b>	Energía de activación aparente.
<b>Fe/NTC</b>	Nanotubos de carbono sin purificar
<b>He</b>	Helio.
<b>Ni</b>	Níquel.
<b>Ni-Fe/NTC</b>	Níquel sobre nanotubos de carbono sin purificar.
<b>Ni/NTC</b>	Níquel sobre nanotubos de carbono purificados.
<b>NTC</b>	Nanotubos de Carbono.
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno.
<b>Pd</b>	Paladio.
<b>Pd-Fe/NTC</b>	Paladio sobre nanotubos de carbono sin purificar.
<b>Pd/NTC</b>	Paladio sobre nanotubos de carbono purificados.
<b>Rh</b>	Rodio.
<b>Rh-Fe/NTC</b>	Rodio sobre nanotubos de carbono sin purificar.
<b>Rh/NTC</b>	Rodio sobre nanotubos de carbono purificados.
<b>SEM</b>	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy).
<b>TEM</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy).
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis).
<b>UMA</b>	Unidades de Masa Atómica.
<b>XRD</b>	Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction).

## RESUMEN

Por

I. Q. Julio César Calva Yáñez

Febrero 2008

### **Optimización de la temperatura de síntesis de NTC por pirólisis de $\alpha$ y $\beta$ -pineno y su uso como soporte de nanopartículas catalíticas.**

Este trabajo tiene como objetivo la optimización de la temperatura de síntesis de NTC, a partir de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, derivados de la destilación del Aguarrás y ferroceno como catalizador. La síntesis de los NTC se llevo a cabo por el proceso de Spray Pyrolysis evaluando un intervalo de temperatura de 700 a 1000 °C, manteniendo constante la concentración de catalizador y el flujo de la fase móvil. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante SEM/EDAX, TEM, XRD, TGA y espectroscopia Raman.

Una vez determinada la temperatura óptima de síntesis y la fuente de carbono más eficiente para producir estructuras con mayor ordenamiento (800°C y  $\alpha$ -pineno), se depositaron nanopartículas de Ni, Pd y Rh sobre NTC sin purificar y purificados mediante lixiviación en medio ácido. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante SEM/EDAX, TEM, XRD y TGA.

Los materiales sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la reacción de oxidación de CO utilizando un reactor tubular de lecho empacado acoplado a un cromatógrafo de gases para monitorear el avance de la reacción. Se determinaron las energías de activación aparentes en ambos sistemas, NTC sin purificar y purificados.

## Summary

By

I.Q. Julio César Calva Yáñez

February 2008

### **Temperature optimization in the synthesis of CNT by pyrolysis of $\alpha$ and $\beta$ -pinene and their use as support of catalytic nanoparticles.**

The main goal of this work was to optimize the temperature in the synthesis of carbon nanotubes using  $\alpha$  and  $\beta$ -pinene which are obtained from the distillation of turpentine, and ferrocene as catalyst. The CNT synthesis was carried out by the spray pyrolysis process, evaluating a temperature interval of 700 to 1000 °C, maintaining the catalyst concentration and the flow of the carrier gas constant. The synthesized CNT were characterized by SEM/EDAX, TEM, XRD, TGA and Raman spectroscopy.

Once the optimal synthesis temperature and the best carbon source were determined in order to produce the most crystalline CNT (800 °C and  $\alpha$ -pinene), Ni, Pd and Rh nanoparticles were deposited on the CNT without purifying and purified by acid media lixiviation. These materials were characterized by SEM/EDAX, TEM, XRD, and TGA.

The synthesized materials were evaluated as catalyst in the CO oxidation using a packed-bed tubular reactor coupled to a gas chromatograph used to monitor the reaction. The apparent activation energies of both systems were determined.

## Dedicatoria

Dedico el presente trabajo de tesis a mi familia, en primer lugar a mis padres Fernando y Victoria que me brindan todo su apoyo para realizar mis proyectos personales, por el amor que me han brindado y los valores que me inculcaron, a mis hermanas Victoria y Bárbara, a mi sobrina Claudia Fernanda, a mis abuelitos, Eduardo, Inés y Columba y al resto de mi familia y amigos, que si los nombrara necesitaría mas de una pagina, saben todos que los llevo en mi corazón.

**Caesarem vehís, Caesaríque fortunam**

	Pagina
<b>Resumen</b>	i
<b>Summary</b>	ii
<b>Lista de Figuras</b>	vii
<b>Lista de Tablas</b>	xi
<b>Agradecimientos</b>	xii
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos	
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 Justificación	3
1.4 Hipótesis	4
1.5 Alcance	4
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	
2.1 Formas alotrópicas del carbono	
2.1.1 Grafito	5
2.1.2 Diamante	6
2.1.3 Fullerenos	7
2.1.4 Nanotubos	7
2.2 Descubrimiento de los NTC	8
2.3 Tipos de NTC	10
2.4 Mecanismos de crecimiento de NTC	11
2.5 Métodos de síntesis de NTC	
2.5.1 Proceso de descarga de arco	13
2.5.2 Proceso de ablación láser	14
2.5.3 Procesos de deposición química por vapor	15
2.6 Catalizadores para la síntesis de NTC por spray pyrolysis	
2.6.1 Metalocenos	18
2.6.2 Ftalocianinas	18

	Página
2.7 Fuentes de carbono para NTC	19
2.8 Purificación de los NTC	21
2.9 Aplicaciones de los NTC	22
2.10 Aspectos fundamentales de catálisis	24
2.11 Depositación de nanopartículas sobre NTC	30
2.12 Reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub>	33
2.13 Fundamentos de las técnicas de caracterización	
2.13.1 Microscopía electrónica de barrido	35
2.13.2 Análisis de dispersión de rayos X	36
2.13.3 Microscopía electrónica de transmisión	37
2.13.4 Espectroscopia Raman	38
2.13.5 Difracción de rayos X	40
2.13.6 Análisis Termogravimétrico	42
2.13.7 Cromatografía de gases	42
<b>Capítulo 3. Metodología</b>	
3.1 Reactivos	45
3.2 Síntesis de los NTC	46
3.3 Purificación de los NTC	47
3.4 Depositación de nanopartículas metálicas sobre NTC	
3.4.1 NTC sin purificar (Fe/NTC)	47
3.4.2 NTC purificados	48
3.5 Evaluación de los catalizadores en la oxidación de CO	48
3.6 Cálculo de la energía de activación aparente	50
3.7 Técnicas de caracterización	
3.7.1 SEX/EDAX	52
3.7.2 TEM	53
3.7.3 Espectroscopia Raman	53
3.7.4 XRD	54
3.7.5 TGA	55
3.7.6 Cromatografía de gases	55

---

	Página
<b>Capítulo 4. Discusión de Resultados</b>	
4.1 Síntesis de NTC a partir de hidrocarburos botánicos	
4.1.1 $\alpha$ -pineno	57
4.1.2 $\beta$ -pineno	60
4.1.3 NTC en condiciones optimas	63
4.2 Nanopartículas depositadas sobre NTC sin purificar	
4.2.1 Nanopartículas de Ni (Ni-Fe/NTC)	66
4.2.2 Nanopartículas de Pd (Pd-Fe/NTC)	68
4.2.3 Nanopartículas de Rh (Rh-Fe/NTC)	70
4.3 Nanopartículas depositadas sobre NTC purificados	
4.3.1 Nanopartículas de Ni (Ni/NTC)	72
4.3.2 Nanopartículas de Pd (Pd/NTC)	76
4.3.3 Nanopartículas de Rh (Rh/NTC)	79
4.4 Reacción de oxidación de CO	
4.4.1 Mecanismo de oxidación de CO	82
4.4.2 Determinación de Actividad Catalítica	
4.4.2.1 Catalizadores sobre NTC sin purificar	84
4.4.2.1 Catalizadores sobre NTC purificados	87
<b>Conclusiones</b>	90
<b>Apéndices</b>	93
<b>Bibliografía</b>	105



Figura	Lista de Figuras	Página
2.1	Disposición de las capas de grafito hexagonal.	5
2.2	Diamante estructura cúbica (a), diamante estructura hexagonal ó Wurtzite (b).	6
2.3	Estructura de un Fullerenos C <sub>60</sub> .	7
2.4	Estructuras de diversos NTC de capa simple (a, b, c) y NTC de capas múltiples.	8
2.5	Diagrama de NTC de (a) una capa, (b) capas múltiples.	10
2.6	Diagrama de las orientaciones de los NTC.	11
2.7	Modelos de Baker para el crecimiento de nanofilamentos de carbono.	12
2.8	Modelo propuesto por Oberlin, Endo y Koyama para el crecimiento de fibras huecas de carbono.	13
2.9	Diagrama del proceso de Descarga de Arco.	14
2.10	Diagrama del proceso de Ablación Láser.	15
2.11	Diagrama del proceso de CVD.	16
2.12	Diagrama del proceso de Spray Pyrolysis.	17
2.13	Estructura de la molécula de ferroceno.	18
2.14	Estructura de una molécula de Fe-ftalocianina.	19
2.15	Estructura química de $\alpha$ y $\beta$ - pineno.	21
2.16	Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.	25
2.17	Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.	27
2.18	Diagrama de las tres etapas fundamentales del proceso catalizado.	28
2.19	Superficie de un NTC de capas múltiples modificada mediante una reacción organometálica con un complejo de Rodio.	33
2.20	Esquema del microscopio electrónico de barrido.	35
2.21	Diagrama de la energía que contienen los rayos X emitidos por sus electrones y como estos electrones son transferidos de un nivel más alto de energía a uno más bajo.	36
2.22	Esquema del microscopio electrónico de transmisión.	38
2.23	Esquema del equipo de espectroscopía Raman M.O.L.E	39

Figura	Pagina
2.24 Representación de cómo el ángulo de desviación $2\theta$ incide en el cambio de frecuencia de las ondas frecuencia constructiva, (izquierda) y destructiva (derecha).	41
2.25 Analogía de la ley de Bragg.	41
2.26 Diagrama de una termobalanza.	42
2.27 Diagrama de un cromatógrafo de Gases.	43
3.1 Esquema del proceso de Spray pyrolysis empleado en la síntesis de NTC.	46
3.2 Esquema del equipo para la reacción de oxidación de CO.	49
3.3 Imágenes del equipo utilizado, a) Controles de temperatura y flujo, b) válvulas, c) Horno, d) reactor tubular.	50
3.4 Imagen del equipo SEM/EDAX.	52
3.5 Imagen del equipo de TEM.	53
3.6 Imagen del difractometro de rayos X D5000 Siemens.	54
3.7 Imagen del Equipo TGA empleado.	55
3.8 Cromatógrafo de Gases Perkin Elmer Autosystem.	56
4.1 Imágenes de TEM de NTC de capas múltiples de $\alpha$ -Pineno.	57
4.2 a) Comparación de los espectros Raman de los NTC de $\alpha$ -pineno a las diferentes temperaturas de síntesis, b) Grafico de la relación de la intensidad de las bandas D y G.	58
4.3 Patrones de XRD de los NTC de $\alpha$ -pineno.	59
4.4 Imagen de TEM de NTC de capas múltiples de $\beta$ -pineno.	60
4.5 a) Comparación de los espectros Raman de los NTC de $\beta$ -pineno a las diferentes temperaturas de síntesis, b) Grafico de la relación de la intensidad de las bandas D y G.	61
4.6 Patrones de XRD de los NTC de $\beta$ -pineno.	62
4.7 a) Imagen de SEM, y b) TEM de los NTC de capas múltiples de $\alpha$ -pineno.	63
4.8 Perfil de TGA de la muestra de NTC de capas múltiples de $\alpha$ -pineno.	64
4.9 a) Imagen de SEM y b) TEM del catalizador Ni-Fe/NTC.	66

Figura	Pagina
4.10 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Ni-Fe/NTC.	67
4.11 a) Imagen de SEM y b) TEM del catalizador Pd-Fe/NTC.	68
4.12 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Pd-Fe/NTC.	69
4.13 a) Imagen de SEM y b) TEM del catalizador Rh-Fe/NTC.	70
4.14 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Rh-Fe/NTC.	71
4.15 Imágenes de SEM a) baja y b) amplificación del catalizador Ni/NTC.	72
4.16 Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones del catalizador Ni/NTC.	73
4.17 Imágenes de mapeo del catalizador Ni/NTC.	74
4.18 Análisis EDAX del catalizador Ni/NTC.	74
4.19 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Ni/NTC.	75
4.20 Imágenes de SEM a) baja y b) amplificación del catalizador PD/NTC.	76
4.21 Análisis EDAX del catalizador Pd/NTC.	76
4.22 Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones del catalizador Pd/NTC.	77
4.23 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Pd/NTC.	78
4.24 Imágenes de SEM a) baja y b) amplificación del catalizador Rh/NTC.	79
4.25 Análisis EDAX del catalizador Rh/NTC.	79
4.26 Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones del catalizador Rh/NTC.	78
4.27 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Rh/NTC.	81
4.28 Conversión de CO a CO <sub>2</sub> usando NTC sin purificar	85

Figura	Pagina
4.29 Energías aparentes de activación para los catalizadores estudiados.	86
4.30 Conversión de CO a CO <sub>2</sub> usando NTC purificados.	88
4.31 Energías aparentes de activación para los catalizadores estudiados.	89
Ap. 1.1 Diagrama del Mecanismo de crecimiento de los NTC a partir de la descomposición pirolítica de ferroceno y $\alpha$ -pineno.	93
Ap. 1.2 Imágenes obtenidas microscopia de alta resolución (HRTEM) de NTC de $\alpha$ -pineno/ferroceno obtenidos en las condiciones de reacción.	94
Ap. 2.1 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub> con los NTC.	95
Ap 2.2 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub> con las nanopartículas de Ni soportadas en NTC.	95
Ap. 2.3 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub> con las nanopartículas de Pd soportadas en NTC.	96
Ap 2.4 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub> con las nanopartículas de Rh soportadas en NTC.	96
Ap. 3.1 Cromatogramas obtenidos de la reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub> con Ni soportado en NTC.	100
Ap. 3.2 Cromatogramas obtenidos de la reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub> con Pd soportado en NTC.	101
Ap. 3.3 Cromatogramas obtenidos de la reacción de oxidación de CO a CO <sub>2</sub> con Rh soportado en NTC.	101

Tabla	<b>Lista de Tablas</b>	Pagina
4.1	Tempos de retención y factores de peso de los compuestos de la reacción de oxidación de CO.	83
Ap. 2.1	Datos del avance de reacción obtenidos mediante cromatografía de gases.	97
Ap. 2.2	Datos para el catalizador Fe/NTC.	98
Ap. 2.3	Datos para el catalizador Ni-Fe/NTC.	98
Ap. 2.4	Datos para el catalizador Pd-Fe/NTC.	99
Ap. 2.5	Datos para el catalizador Rh-Fe/NTC.	99
Ap. 2.6	Datos del avance de reacción obtenidos mediante cromatografía de gases.	102
Ap. 2.7	Datos para el catalizador Ni/NTC.	103
Ap. 2.8	Datos para el catalizador Pd/NTC.	103
Ap. 2.9	Datos para el catalizador Rh/NTC.	104

## Agradecimientos

### **A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**

En particular a la Facultad de Ingeniería química y la división de estudios de posgrado de la misma facultad, por la formación académica y humana que recibí durante mi estancia el programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, a los catedráticos que me impartieron clases: los Drs. Javier Lara R., Rafael Maya Y., Miguel Ángel Morales C., Jaime Espino V., Mariana Ramos E., José Luís Rico C., Elizabeth León B., Medardo Serna G., y no menos importante el M en C. Rodolfo Ruiz H.

### **A el Centro de investigación de materiales avanzados CIMAV**

Por las facilidades que me otorgaron para llevar a buen fin la parte experimental de mi trabajo de tesis, en especial los Drs. Gabriel Alonso Núñez y Francisco Paraguay Delgado, quienes en todo momento me brindaron su apoyo y confianza, a los técnicos: Ing. Carlos Órnelas, Ing. Luís de la Torre, Ing. Wilber Antuñez, Ing. Daniel Lardizábal por su apoyo en el desarrollo de mis experimentos y la caracterización de mis materiales.

### **A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**

Por el apoyo económico que recibí de su parte, para realizar la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

### **Al Dr. Javier Lara Romero**

Mi asesor principal, quien me brindo su amistad y apoyo incondicional, no vacilo en poner a mi disposición todas las herramientas necesarias para finalizar mi tesis.

### **Al Dr. Gabriel Alonso Núñez**

Mi Co-Asesor de Tesis, por su apoyo, amistad y confianza, haciendo de mi estancia en la ciudad de Chihuahua una de las experiencias mas enriquecedoras de mi vida.

**Al comité tutorial de este trabajo de tesis**

Dr. Javier Lara Romero, Dr. Gabriel Alonso Núñez, Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Salomón Ramiro Vásquez García, Dr. Horacio Gonzáles Rodríguez, con su atención y sugerencias a este trabajo me ayudaron a enriquecerlo.

**A mis compañeros de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**

Los Ingenieros Maria Esther Geldis Mendoza, Fernando Huerta Hernández, Manuel Robles Melgarejo, Teoxahual Ocampo Macias, Martín Rojas Campanur, M. en C. Beatriz A. Martínez de Lara y Gladis Jiménez García, porque gracias a su amistad hicieron mi estancia en la ciudad de Morelia más que agradable.

**A los nuevos Amigos**

Los Drs. Alejandro Martínez R., Lorena Álvarez C., Yadira Gochi P., el Sr. Jacinto Vivar, Desiree Gale, Lynda Diana y Keyla Leveroux, Kelly A. Heinecken, Haylie, Sandrine y Doutzen Dumont, Mónica Abba.

**A los Viejos Amigos**

Al los Drs. Ángel Castro A., Eneida Reyes P., los M. en C. Fernando Vélez Ma. Verónica Hernández R., los Ing. Elías Nava S., Raúl Sánchez L., Euler Martínez H., Patricia Vázquez P. y los buenos amigos del colegio Nicolás Bravo de Apizaco, que siempre han estado al pendiente de mi progreso en la maestría.

## Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se hace una breve introducción sobre los antecedentes de la síntesis de nuevas formas alotrópicas de carbono, los procesos de síntesis y los compuestos que se emplean hasta el momento, así también se define el objetivo a alcanzar en el presente trabajo y se plantea la hipótesis a comprobar.

### 1.1 Generalidades

Existen cuatro formas conocidas de carbono puro: diamante, grafito, fulerenos y NTC, pero por muchos años solo se tuvo conocimiento de dos formas alotrópicas, diamante y grafito. El reporte de nuevas formas alotrópicas de carbono comenzó en 1985 cuando Richard Smalley y su grupo de investigación en la universidad de Rice [1] encontraron una nueva forma de carbono consistente en 60 átomos de carbono arreglados en esfera, el arreglo espacial del modelo es similar a una pelota de soccer, sin embargo a pesar de tener algunas propiedades interesantes, no se ha encontrado aplicación comercial para ellos.

En 1991 Sumio Iijima [2] de NEC Corp., mientras intentaba producir fulerenos, sintetizó la forma alotrópica de carbono conocida como NTC, y si bien no fue el primero en mencionar su existencia, si los caracterizó plenamente y los dio a conocer, creando un gran interés en la síntesis, caracterización y aplicaciones potenciales de este material.

Los NTC son macromoléculas de carbono, miembros de la familia estructural del fullereno, aunque los NTC tienen la forma de un cilindro, el NTC típico se encuentra cerrado en uno de sus extremos por un hemisferio de una estructura de fullereno. Hay dos tipos de NTC, los de una capa y los NTC de capas múltiples, las propiedades físicas y químicas de ambos tipos de moléculas varían debido al número de capas, siendo los NTC de una sola capa



los que despiertan mayor interés en el ámbito de la investigación, debido a que se obtienen con una cantidad mínima de impurezas [3].

Existen diversos procesos para la producción en grandes cantidades de NTC de una capa, entre estos se encuentran los procesos de alta temperatura como la descarga de arco catalítica [4] y la evaporación láser [5]. Los productos obtenidos mediante estos métodos presentan gran pureza aunque bajos rendimientos, teniendo como principal desventaja el costo elevado de los equipos y las condiciones especiales de operación que se requieren para la síntesis. Por otro lado, los procesos de deposición química por vapor (CVD) [6] son procesos más económicos, con mejor control y con rendimientos elevados, además, mediante estos procesos se pueden producir NTC de una capa o de múltiples capas, sacrificando con ello la pureza del material obtenido debido a la presencia de impurezas provenientes del catalizador empleado para la síntesis.

En la síntesis de este tipo de nanoestructuras, se emplean como fuentes de carbono hidrocarburos derivados del petróleo como: benceno, tolueno, etileno, xileno, empleando como catalizadores nanopartículas de metales de transición como Fe, Ni, Co y en algunos casos compuestos organometálicos como ferroceno y hierro pentacarbonil [7], de los cuales se aprovecha la parte metálica de la molécula. La partícula metálica juega un papel crucial en la nucleación y crecimiento de los NTC de carbón, siendo éstas las semillas alrededor de las cuales crecen las estructuras.

Debido a que estos materiales tienen un número muy grande de aplicaciones potenciales en diversos campos como electrónica, catálisis, almacenamiento de hidrógeno y textiles, entre otros; se vuelve prioritario explorar métodos de síntesis más económicos y con mejores rendimientos, además de usar fuentes de carbono alternas, entre las que se enumeran los hidrocarburos de origen botánico.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo General**

Optimización de la temperatura para la síntesis de NTC de capas múltiples, a partir de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, usando ferroceno como catalizador; depositar nanopartículas metálicas sobre las paredes externas de los NTC y evaluar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

- Optimización de la temperatura para la síntesis de NTC de capas múltiples a partir de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno mediante el procesos de spray pyrolysis.
- Eliminación del catalizador remanente en las capas externas del NTC mediante lixiviación en medio ácido.
- Adsorción de Ni, Pd y Rh sobre la superficie de los NTC mediante la adición de soluciones de sales precursoras en NTC dispersos en agua mediante ultrasonido.
- Caracterización los materiales obtenidos mediante TEM, SEM, XRD, TGA y espectroscopia Raman.
- Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

## **1.3 Justificación**

En la actualidad, para la síntesis de NTC por los procesos de CVD y spray pyrolysis se emplean como fuente de carbono, hidrocarburos derivados del petróleo, cuya producción y uso representa gran impacto ambiental, por lo cual es necesario buscar alternativas de menor impacto ambiental, los hidrocarburos de origen botánico representan una fuente de carbono más compatible con el medio ambiente, útil para síntesis de nanoestructuras de carbono por métodos de depositación química por vapor.

El aguarrás es una mezcla de hidrocarburos botánicos conocidos como terpenos, y que se obtiene al destilar la resina de pino proveniente del árbol vivo. Este recurso natural es abundante en México, siendo el Estado de Michoacán el principal productor de este material. Tradicionalmente el aguarrás se emplea como solvente en pinturas y barnices, y al usar el aguarrás como fuente de carbono para la síntesis de nanoestructuras de carbono, se obtendrá un producto con un valor agregado mucho mayor a los que actualmente se producen con los derivados del aguarrás.

#### **1.4 Hipótesis**

Al emplear hidrocarburos de origen botánico derivados de la destilación de aguarrás como fuente de carbono en el proceso de spray pyrolysis, se obtendrán NTC de capas múltiples con alto grado de ordenamiento, aprovechando el área superficial externa de los NTC (como soporte) para adsorber nanopartículas metálicas las cuales presentan una buena actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

#### **1.5 Alcance**

Se plantea la síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de alfa y beta pineno, su limpieza, caracterización, y su uso como soporte de nanopartículas de metales que presentan actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

## Capítulo 2. Antecedentes

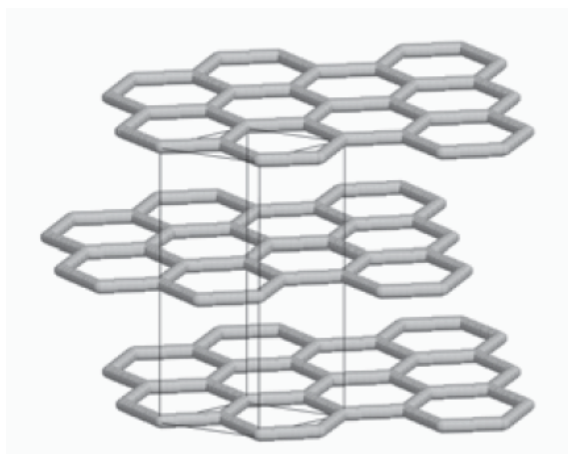
En este capítulo se hace un análisis extenso de los antecedentes reportados en la literatura, con el fin de tener una base teórica inicial sobre los temas que se abordan en este trabajo de investigación.

### 2.1 Formas alotrópicas de carbono

Como se mencionó en la introducción, actualmente se conocen al menos cuatro formas alotrópicas de carbono y a continuación se describen en detalle cada una de ellas.

#### 2.1.1 Grafito

En el grafito los átomos de carbono se encuentran en capas con arreglo lamelar, semejante a una red de panal, en la que los átomos del carbono son unidos por enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ . En la forma más común de grafito, cristal hexagonal, las capas se encuentran dispuestas en secuencia ABAB (apiladas) (figura 2.1).

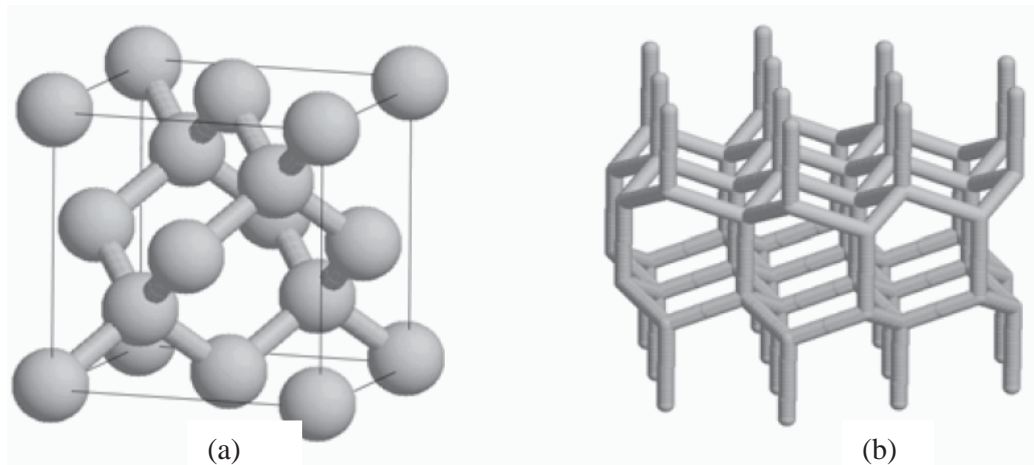


**Figura 2.1 Disposición de las capas de grafito hexagonal.**

En el plano, la distancia de enlace más corta entre dos átomos de carbono es  $1,421 \text{ \AA}$  y con un parámetro de red  $a_0 = 2,461 \text{ \AA}$ . La densidad del grafito es  $2,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . El enlazamiento débil que vincula las capas de grafito se origina debido a la pequeña superposición de los orbitales  $\pi$  entre átomos de capas adyacentes y no debido a fuerza de Van der Waals [8].

### 2.1.2 Diamante

El diamante se encuentra en la naturaleza en forma cúbica y hexagonal; la forma cúbica es la más frecuente donde cada átomo de carbono está enlazado a otros cuatro átomos de carbono mediante cuatro enlaces  $sp^3$  en un arreglo tetraédrico, con una longitud de enlace C-C de 1.544 Å, esto es aproximadamente 10% más largo que en el grafito. Sin embargo, la densidad atómica es 56% más alta que en el grafito ya que la estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC) con base di-atómica, el segundo átomo de carbono se encuentra en posición  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  en la celda unitaria y con un parámetro de red  $a_0 = 3.567$  Å (figura 2.2a).



**Figura 2.2 Diamante estructura cúbica (a), diamante estructura hexagonal ó Wurtzite (b).**

Las propiedades físicas del diamante están dadas por su estructura, entre las que destacan su alta dureza, y en consecuencia es el material más duro en la naturaleza con un índice de dureza en la escala de Mohs de 10, con respecto al grafito presenta, densidad atómica más alta, conductividad térmica más alta ( $\sim 25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), y punto de fusión más alto (4500 K). El diamante hexagonal (*Lonsdaleite*) tiene una estructura cristalina de *Wurtzite* (figura 2.2b) y una longitud de enlace C – C de 1.52 Å. La densidad gravimétrica de ambos tipos de diamante es  $3.52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [9].

### 2.1.3 Fullerenos

Los fullerenos son macromoléculas de carbono con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos, son consideradas formas alotrópicas del carbono. Fueron descubiertos por los grupos de Smalley y Kroto en 1985 mientras empleaban un sistema a vacío con He a una presión de 200 torr con dos electrodos de grafito a una distancia de 1 mm. Ellos encontraron un depósito de carbono en el ánodo al hacer saltar el arco eléctrico que tras ser aislados por disolventes y después de numerosos estudios, se concluyó que la mayoría de este material eran moléculas de  $C_{60}$  (figura 2.3), con estructura de balón de fútbol, recibiendo el nombre de Fullerenos o *Buckyballs* en honor al arquitecto Buckminster Fuller, un arquitecto alemán que diseñaba cúpulas con este tipo de estructuras. También se encontraron cantidades menores de  $C_{70}$  [1].



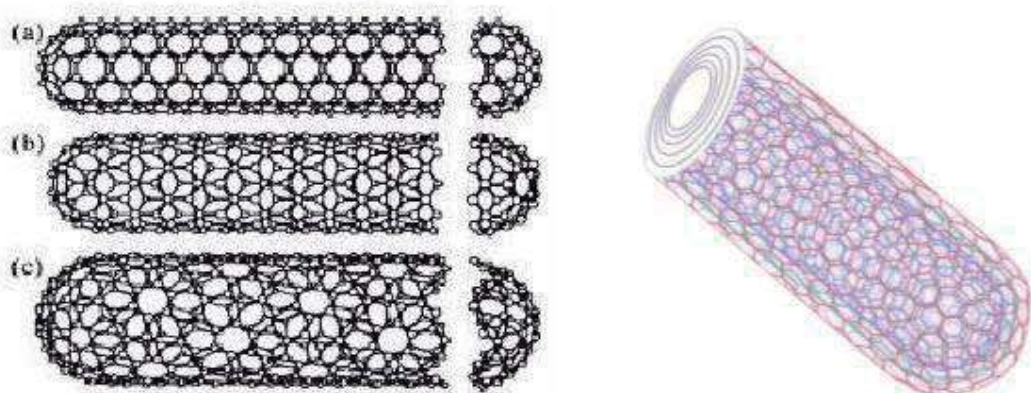
Figura 2.3 Estructura de un Fullereno  $C_{60}$ .

### 2.1.4 Nanotubos

Los nanotubos de carbono (NTC) son moléculas cilíndricas de carbono largas y finas, reportadas en 1991 por S Iijima del laboratorio NEC en Tsukuba Japón. Son macromoléculas únicas por su tamaño, forma, propiedades físicas y químicas; pueden visualizarse como un plano de grafeno enrollado en una capa simple, con diámetro interno de 1-2 nm o bien varios planos de grafeno enrollados en múltiples capas, con diámetro interno de 5-10 nm y el externo de hasta 80 nm (figura 2.4). La partícula catalítica que lo ha formado suele estar

en uno de los extremos. De forma general, se obtienen estas estructuras utilizando Fe como catalizador y etileno o acetileno como fuentes de hidrocarburos [2].

La naturaleza del enlace de un NTC, esta descrita por la por la hibridación de orbitales en los átomos de carbono. El enlace químico de los NTC está compuesto enteramente de enlaces  $sp^2$ , semejante a los del grafito, pero con forma cilíndrica. Los NTC se alinean naturalmente a sí mismos mediante fuerzas de Van der Waals. A altas presiones, estos se pueden unir cambiando algún enlace  $sp^2$  por un  $sp^3$ , dando la posibilidad de producir fibras fuertes y de longitud ilimitada [3].



**Figura 2.4 Estructuras de diversos NTC de capa simple (a, b, c) y NTC de capas múltiples.**

## 2.2 Descubrimiento de los NTC

Los antecedentes de la síntesis de materiales a base de carbono se remontan a 1889, cuando Hugues y Chambers publicaron un escrito referente a la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor, en su fabricación se utilizaban como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro y cuya metodología patentaron en Estados Unidos ese mismo año [2].

En 1952 Radushkevich y Lukyanovich publicaron en el *Journal of Physical Chemistry* de la entonces Unión Soviética; imágenes de tubos hechos de carbono de 50 nanómetros de diámetro; este descubrimiento paso



realmente inadvertido debido a que el artículo fue publicado en lengua rusa, y el acceso de los científicos occidentales a la prensa rusa era limitado durante la guerra fría. Es probable que los NTC hayan sido producidos antes de esta fecha, pero la invención del microscopio electrónico de transmisión permitió la visualización directa de estas estructuras [10].

En 1976 un artículo publicado por Oberlin, Endo, y Koyama, demostró claramente la existencia de fibras huecas de carbono con diámetros de escala nanométrica empleando una técnica de crecimiento por vapor. Además, los autores muestran en el escrito una imagen de TEM de un nanotubo que consiste en una sola capa del grafeno. Tiempo después, Endo se referiría a esta imagen como NTC de una capa [11].

En 1981 un grupo de científicos ucranianos publicaron resultados de la caracterización química y estructural de nanopartículas de carbono producidas por desproporción termocatalítica del monóxido de carbono. Usando imágenes de TEM y patrones de XRD, los autores sugirieron que sus "cristales tubulares de carbono de capas múltiples" se formaron mediante el enrollamiento de capas de grafeno en cilindros; además, especularon que durante el enrollamiento de las capas de grafeno, era posible obtener diversos arreglos de las redes hexagonales de grafeno. Sugirieron dos posibilidades de tales arreglos: arreglo circular (*armchair nanotube*) y uno en espiral, arreglo helicoidal (*chiral nanotube*) [10].

En 1987, Howard G. Tennent de Hyperion Catalysis publicó una patente para la producción de las "fibrillas discretas cilíndricas de carbono" con un diámetro constante entre 3.5 y 70 nanómetros, con longitud  $10^2$  veces el diámetro, y de una región externa de capas múltiples continuas consistentes de átomos de carbono [12].

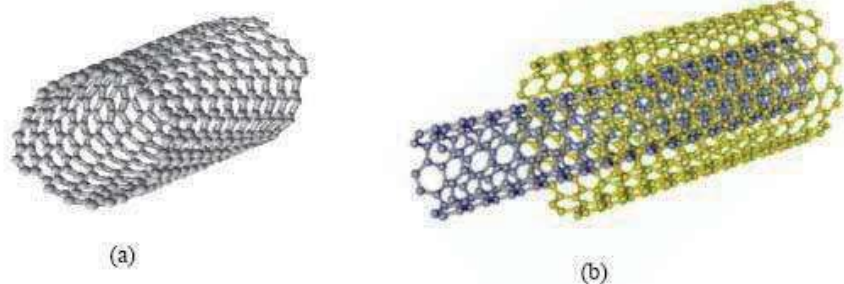
El descubrimiento de Iijima de NTC en el material insoluble de las barras de grafito empleadas en la descarga de arco para la síntesis de fullerenos en 1991, creó el interés que ahora se asocia a los NTC. Los descubrimientos independientes de Bethune [13] en IBM e Iijima [14] en NEC, aceleraron la



Investigación sobre la síntesis de NTC de una capa y los procesos para producirlos; específicamente agregando catalizadores de metales de transición al carbono en una descarga del arco.

### 2.3 Tipos de NTC

Hay dos tipos de NTC: de una capa y de capas múltiples. Los NTC de una capa, tienen un esqueleto de átomos de carbono en arreglo hexagonal; a menudo se encuentran en cúmulos formados por un arreglo triangular de NTC individuales. Los NTC de capas múltiples consisten en múltiples hojas de grafeno arregladas concéntricamente [11] (figura 2.5).

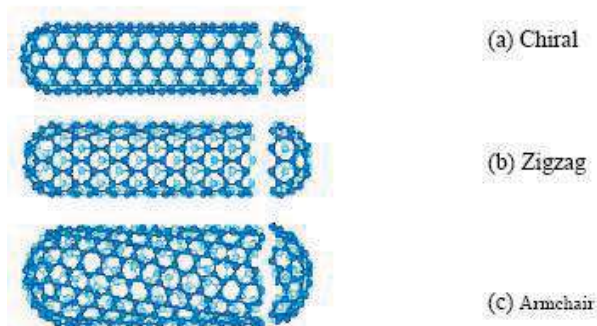


**Figura 2.5 Diagrama de NTC de (a) una capa, (b) capas múltiples.**

Aunque hay diferencias significativas entre los dos tipos de NTC, estas son relativamente secundarias comparadas a las diferencias entre NTC y otros materiales de carbono. Los NTC de capas múltiples tienen una ocurrencia más alta de defectos estructurales que NTC de una capa, por lo tanto los NTC de una capa tienen una perspectiva más favorable para aplicaciones en áreas tales como electrónica, catálisis, materiales, entre otros [15].

Los NTC tienen tres orientaciones que determinan las propiedades del material como conductores o semiconductores [16]; dichas orientaciones son *Armchair*, *Zig Zag* y *Chiral*, (figura 2.6). Dependiendo a el área de aplicación, se requieren NTC con diferentes características, entonces, si el producto deseado debe de tener propiedades metálicas, se deben utilizar NTC tipo *Armchair*. Si se requiere un material con propiedades de semiconductor, el tipo *Chiral* es

preferible. Sin embargo, las tres orientaciones son producidas en una mezcla y es muy complicado separar unas de otras [17].



**Figura 2.6 Diagrama de las orientaciones de los NTC.**

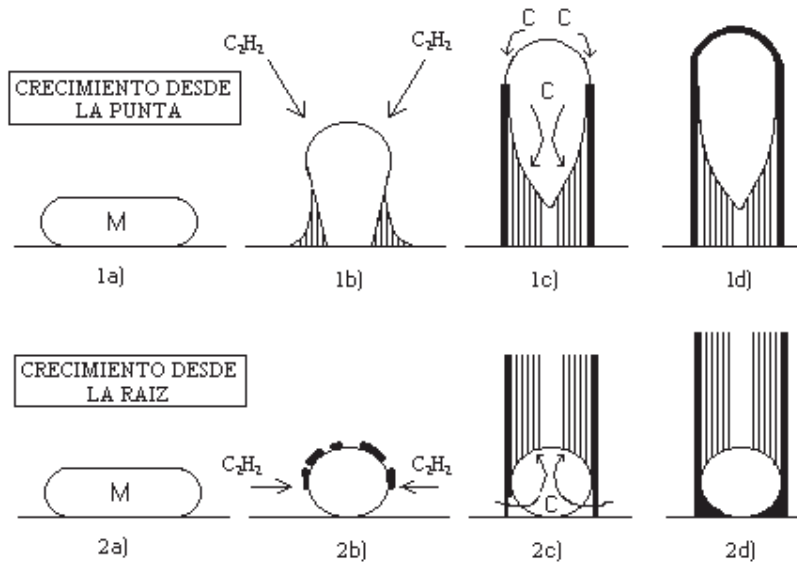
#### **2.4 Mecanismos de crecimiento de NTC**

El mecanismo del crecimiento de los NTC no está completamente definido. Existen diferentes modelos, pero algunos de ellos no pueden explicar definitivamente el mecanismo. Las partículas del metal o de carburo del metal utilizado como catalizador parecen ser necesarias para el crecimiento, ya que a menudo son encontrados en el medio o al final del nanotubo.

El grupo de RTK Baker, del Departamento Británico de Energía Atómica, haciendo uso de mezclas de acetileno e hidrógeno y con diferentes metales como catalizadores (Ni, Co, Cr, Fe), propusieron dos mecanismos de crecimiento de lo que llamaron filamentos de carbono, para explicar la formación de nanoestructuras tubulares.

El primero conocido como “crecimiento desde la punta” propone que la nanopartícula metálica empleada como catalizador (en estado elemental) se fija al sustrato, y las moléculas precursoras se adhieren a la superficie de la partícula descomponiéndose catalíticamente; el producto se difunde a través de la partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, produciendo las laminas de grafeno que dan forma a la pared de la nanoestructura. El otro método, llamado “crecimiento desde la raíz”, es bastante similar al antes mencionado, con la diferencia de que considera que la difusión del precursor

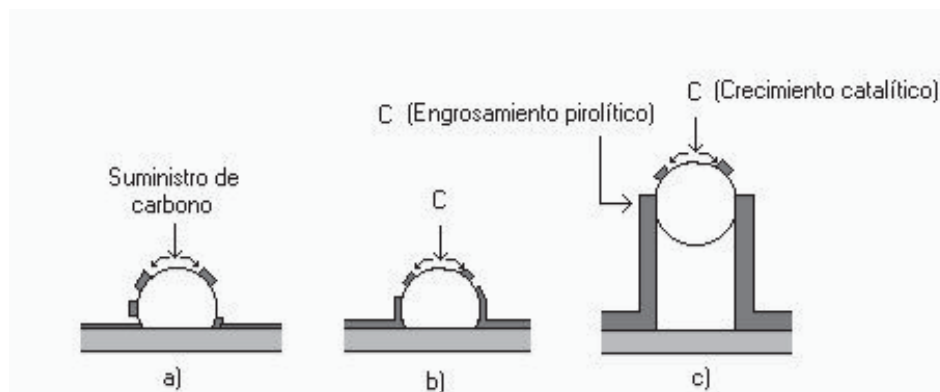
sobre la nanopartícula metálica no es la que propicia el crecimiento de la nanoestructura, sino las fuerzas de Van der Waals (figura 2.7) [18].



**Figura 2.7 Modelos de Baker para el crecimiento de nanofilamentos de carbono.**

En el grupo de trabajo de Oberlin, Endo y Koyama en 1976, se hablaba de fibras de carbono, que eran crecidas por CVD a partir de mezclas de benceno e hidrógeno con Fe elemental, a temperaturas muy elevadas (1100°C) en una atmósfera inerte.

En su trabajo, se detallaba y presentaba por TEM que la fibra consistía en un filamento catalítico, con los planos gráficos totalmente ordenados formando “aros de tronco de árbol”, y un recubrimiento formado por un engrosamiento de carbono no catalítico, menos ordenado, pero con sus planos también orientados y paralelos al eje. También propusieron un modelo de crecimiento del filamento interior catalítico, en el que la formación era por difusión de carbono por los bordes de la partícula [19].



**Figura 2.8 Modelo propuesto por Oberlin, Endo y Koyama para el crecimiento de fibras huecas de carbono.**

## 2.5 Métodos de síntesis de NTC

Actualmente, existen tres procesos para la síntesis de NTC: descarga de arco, ablación láser y depositación química por vapor (Chemical Vapor Deposition CVD, por sus siglas en inglés), las cuales se diferencian principalmente por el tipo de estructuras que se forman, además del rendimiento, gasto energético y costos del proceso.

### 2.5.1 Proceso de descarga de arco

En el proceso de descarga de arco se requiere generar temperaturas muy elevadas necesarias para la evaporación de átomos de carbono en plasma ( $>3000^{\circ}\text{C}$ ). Con este proceso se pueden producir NTC de una capa y capas múltiples, además de otros productos de carbono como fibras y fullerenos. El tipo de NTC sintetizado se determina por la presión y el tipo de gas utilizado. Un esquema del equipo de descarga de arco se muestra en la figura 2.9.

Consiste en dos electrodos de carbono, el cátodo más grueso es en el que se forma el depósito y esta separado del ánodo más delgado por aproximadamente un milímetro. Durante la depositación, el ánodo de grafito es consumido. Un voltaje de 20-25 V es aplicado entre los electrodos y la corriente varía entre 50-120 A y la presión óptima para producir NTC es alrededor de 500 torr de He.

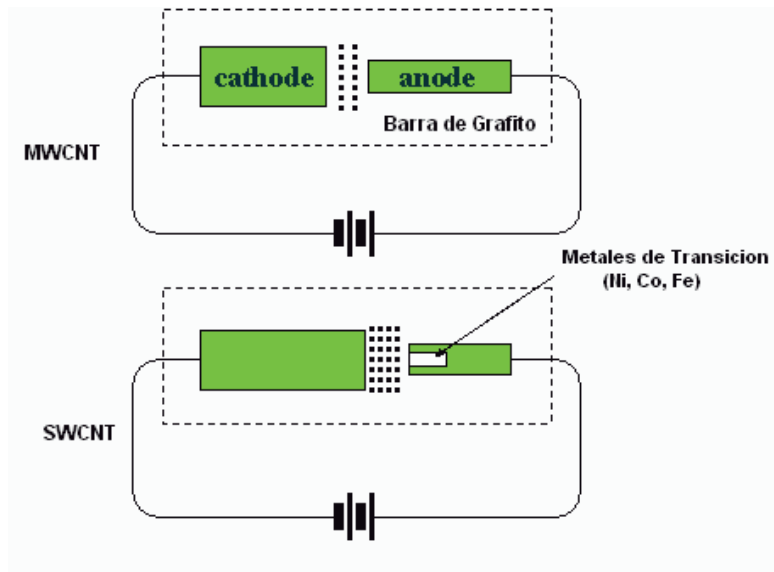


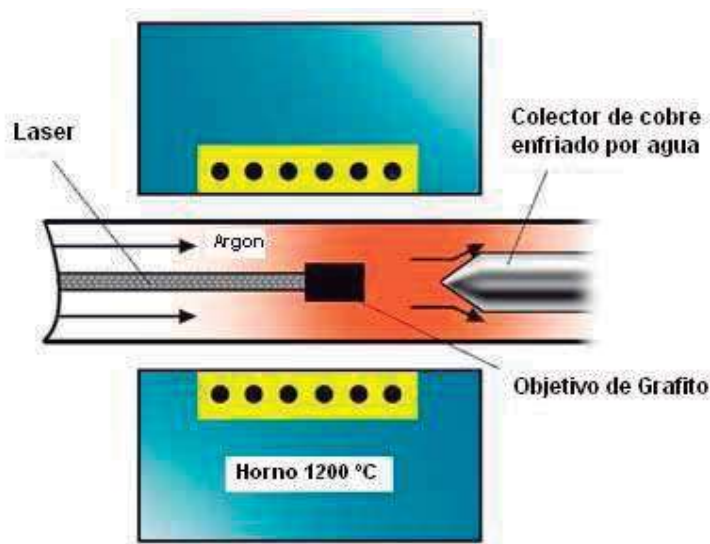
Figura 2.9 Diagrama del proceso de Descarga de Arco.

Para producir NTC de una capa se emplean catalizadores como Co, Ni y Fe, o bien catalizadores mezclados tales como Fe/Ni, Co/Ni y Co/Pt. Aunque el proceso de producir NTC mediante este método parece relativamente sencillo, hay varios parámetros que son cruciales para la producción. Estos parámetros incluyen el flujo, la temperatura, naturaleza química de los reactantes, voltaje, proporciones de gas y los catalizadores. Una desventaja importante de esta técnica es que hay una gran cantidad de contaminantes como grafito, hollín, carbono amorfo, y fulerenos. Separar los NTC de estos productos es muy difícil y aumenta el costo de los NTC [4].

### 2.5.2 Proceso de Ablación Láser

En el Proceso de ablación láser, un láser es utilizado para vaporizar una muestra de grafito en un horno eléctrico calentado a 1200°C (figura 2.10). Un flujo de argón (~ 500 Torr) arrastra los NTC desde una zona de alta temperatura hacia un colector de cobre enfriado por agua fuera del horno. Si se usa un objetivo puro de grafito se producen NTC de capas múltiples, sin embargo, si la muestra esta compuesta de 1,2 % atómico con cantidades iguales de Co y Ni añadidos al grafito, entonces se obtienen NTC de una capa. La ablación láser tiene rendimientos altos con 70-90% de conversión del vapor que se condensa al salir del tubo calentado. El material producido consiste

NTC de una capa con diámetro alrededor de 10 a 20 nm longitud aproximada de 100  $\mu\text{m}$ . El diámetro medio de los NTC y la distribución de diámetro pueden ser adaptados variando la temperatura de la síntesis y la composición del catalizador.



**Figura 2.10 Diagrama del proceso de Ablación Láser.**

Comparado con el proceso de descarga de arco, este proceso ofrece rendimientos más bajos y la tasa de la producción es mucho más lenta. Otra desventaja es la necesidad de flujo laminar a través de la cámara, lo que reduce la tasa de producción apreciablemente con el incremento del flujo. Si se desean producir NTC de grado de investigación, este método es la mejor elección porque produce los materiales sumamente puros [5].

### 2.5.3 Proceso por deposición química por vapor

En el proceso de deposición química por vapor ó CVD se emplean diferentes hidrocarburos como benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), pentano ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), y monóxido de carbono, los cuales son descompuestos sobre metales de transición (Fe, Co, Ni) a temperaturas entre 500 y 1200°C.

Este proceso fue utilizado durante mucho tiempo para la síntesis de fibras de carbono antes de que se descubriera que también se pueden producir

NTC [6]. Existen diferentes modificaciones del proceso CVD aunque la más empleada para la síntesis de NTC es en fase gas. En este proceso el catalizador se introduce en la corriente de gas en forma de moléculas volátiles de compuestos organometalícos. También es posible producir NTC con este proceso por la descomposición de hidrocarburos o monóxido de carbono en presencia de metalocenos, incluso hierro.

Con este proceso se han producido NTC de una capa que pueden alcanzar un centímetro de largo. Tiene como desventaja la producción de aglomerados de metal encapsulado a la par de los NTC [20]. En la figura 2.11 se muestra el diagrama del proceso CVD, donde hay dos hornos colocados en la cámara y que utiliza ferroceno como catalizador. El catalizador se vaporiza en el primer horno a temperatura relativamente baja, formando las partículas catalíticas; posteriormente estas entran al segundo horno donde se ha descompuesto algún hidrocarburo y son difundidos a las partículas catalíticas del metal formando así los NTC.

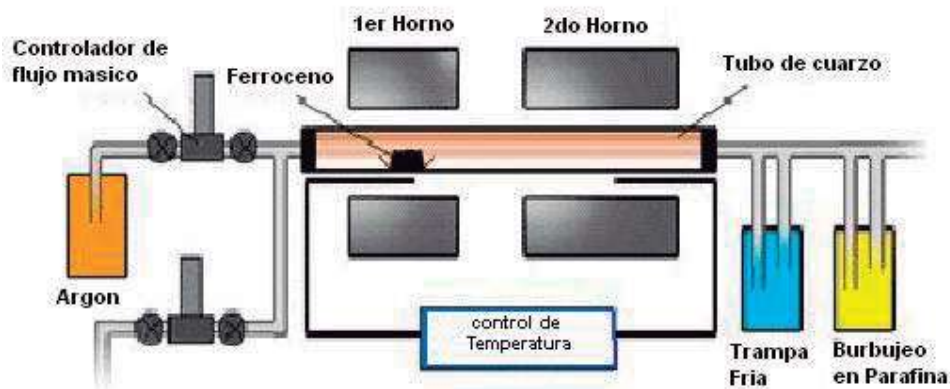
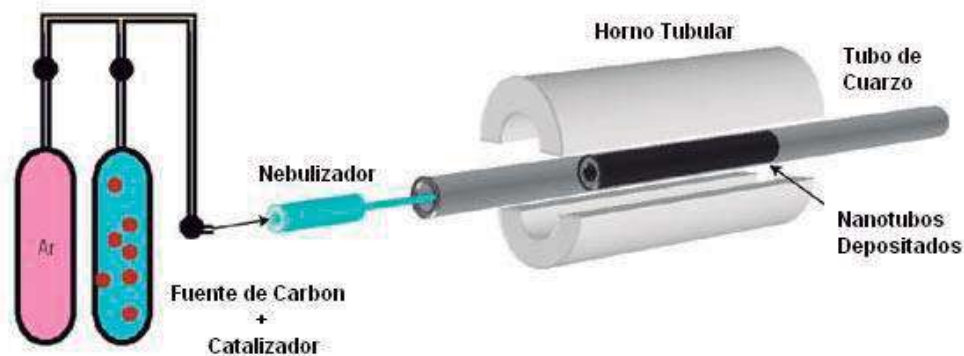


Figura 2.11 Diagrama del proceso de CVD.

El proceso de spray pyrolysis, es una variante del proceso CVD, esta técnica es muy empleada para el crecimiento de películas delgadas de metales, óxidos de metales, sulfuros, nitruros y NTC. Este proceso ha llamado la atención debido a la posibilidad de obtener una gran cantidad de NTC en una escala comercial a bajo costo. La síntesis NTC de capas múltiples involucra el

rocío de una solución de catalizador/Fuente de carbono, en un horno mediante un flujo de gas inerte [21].



**Figura 2.12 Diagrama del proceso de Spray Pyrolysis.**

Al iniciar el proceso para la síntesis de NTC, mediante spray pyrolysis, se forman aglomerados (*clusters*) de Fe en el sustrato [21], entonces los *clusters* de Fe son rodeados por moléculas precursoras el NTC, el crecimiento del nanotubo inicia cuando el carbono se incorpora al Fe, depositado en el sustrato; y comienza la difusión del carbono sobre la nanopartícula de Fe fomentando el crecimiento en las direcciones radial y axial, de los NTC de capas múltiples.

## 2.6 Catalizadores para la síntesis de NTC por spray pyrolysis

Los catalizadores metálicos juegan un papel crucial en la nucleación y crecimiento de los NTC; en el proceso CVD ocurre la descomposición catalítica del hidrocarburo precursor que se encuentra en estado gaseoso sobre el catalizador metálico, depositado sobre el sustrato.

Para la síntesis de grandes cantidades de NTC, se emplean como catalizadores precursores organometálicos, solos o en mezcla con hidrocarburos, compuestos como metalocenos y ftalocianinas [22], se pirólizan en atmósfera inerte, aportando la parte metálica de su molécula como semilla para el crecimiento de los NTC.



### 2.6.1 Metalocenos

Son compuestos con fórmula general  $(C_5H_5)_2M$  formados por dos aniones ciclopentadienil unidos a los lados opuestos de un metal en estado de oxidación +2, los metalocenos más comunes empleados en la síntesis de NTC son el cobaltoceno, níqueloceno y ferroceno. Estos compuestos organometálicos son también conocidos como compuestos sándwich y algunos de estos presentan alta estabilidad térmica ( $<500^\circ C$ ); los metalocenos neutros son solubles en solventes orgánicos comunes y pueden ser purificados mediante sublimación al vacío. El ferroceno (figura 2.13), sintetizado por primera vez en 1951, fue el primero de esta familia de materiales.



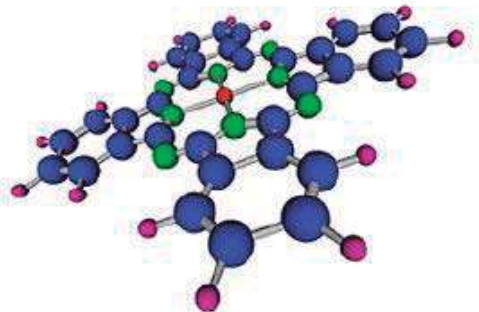
**Figura 2.13 Estructura de la molécula de ferroceno.**

En el ferroceno, el átomo central de hierro se encuentra en el estado de oxidación +2, por lo que a cada anillo de ciclopentadienil se le asigna una sola carga negativa. Este electrón extra ocupa un orbital  $\pi$ , elevando el número de electrones  $\pi$  en cada anillo a seis, haciéndolo aromático. Estos doce electrones (seis de cada anillo) son compartidos con el metal vía enlace covalente, que, cuando se combina con los seis electrones d en el  $Fe^{2+}$ , da como resultado el complejo con 18 electrones y que corresponde a la misma configuración de un gas inerte. Esta configuración hace al ferroceno especialmente estable [23].

### 2.6.2 Ftalocianinas

Es un compuesto macrocíclico que tiene una estructura de anillos alternados de átomos de carbono y nitrógeno; la molécula se puede coordinar con cationes metálicos o de hidrógeno en el centro, mediante enlaces coordinados con cuatro átomos de nitrógeno; los átomos centrales pueden llevar ligandos adicionales [24]. La mayor parte de los elementos se pueden

coordinar al macrociclo de la ftalocianina y por lo tanto, hay una gran variedad de complejos de este tipo.



**Figura 2.14 Estructura de una molécula de Fe-ftalocianina.**

Además del los metallocenos y las ftalocianinas, para el proceso de spray pyrolysis el hierro pentacarbonil ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), ha demostrado ser una molécula que puede funcionar como catalizador para el crecimiento de NTC [25], este compuesto se utiliza en el proceso de catalizador flotante, donde en conjunto con la fuente de carbono, reacciona en la fase gas o en el soporte sólido para generar los NTC, su aplicación se limita debido a la baja solubilidad de este compuesto en compuestos orgánicos.

## 2.7 Fuentes de carbono para NTC

Para la síntesis de nanoestructuras de carbono es necesario que la molécula fuente de carbono contenga enlaces  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$  ya que los NTC son una especie de hibridación intermedia. Actualmente para la síntesis de nanoestructuras de carbono se emplean derivados del petróleo, hidrocarburos aromáticos como: benceno, tolueno, xileno [7], además de, etileno, metano y etano, la pureza es la principal restricción para la aplicación de estos compuestos, debido a que presencia de algún contaminante limita seriamente el crecimiento de los NTC. Otra opción que ha despertado interés en los últimos años, es el uso de hidrocarburos de origen botánico, principalmente los derivados de la destilación del aguarrás y etanol.

Actualmente en la síntesis de nanoestructuras de carbono por medio del proceso CVD, la fuente de carbono de origen botánico mas estudiada, es el Alcanfor ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ), que es un compuesto natural sintetizado a partir del látex

extraído del pino de la especie *Cinnamomum Campora* que se encuentra en las regiones boscosas de India y China, se eligió esta molécula, debido que contiene ambos tipos de enlace de carbono (un  $sp^2$ , y nueve  $sp^3$ ), usando este compuesto se han sintetizado materiales novedosos como películas de carbono similares al diamante, carbono semiconductor para aplicación en celdas solares y NTC [26].

Sharon y colaboradores, en el 2002, pirolizaron vapor de alcanfor en presencia de nanopartículas de Fe, Ni y Co mediante la técnica de CVD en un intervalo de temperatura de (650-1050 °C), usando una atmósfera inerte. Encontraron que el Fe y Ni promueven el crecimiento de NTC y el Co facilita el crecimiento de esferas de metal encapsulado en material grafitico. Los NTC obtenidos a 950 °C con Fe como catalizador se emplearon como ánodo en una batería secundaria de litio [27].

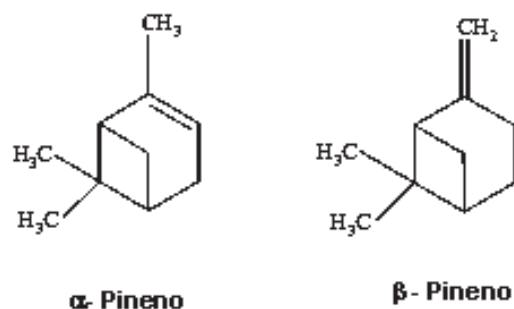
Kumar y Ando, en el 2003, realizaron la síntesis de NTC a partir de la pirolisis de alcanfor usando el método de CVD sublimando ferroceno y alcanfor en la primera etapa del CVD, para posteriormente arrastrar los vapores generados por medio de argón y crecer los NTC en un sustrato de cuarzo que colocado en la segunda etapa a 850 °C [28].

Andrews y colaboradores, en el 2006, usando el método de CVD, crecieron NTC de una capa a partir de alcanfor e hidrocarburos análogos del alcanfor sobre un catalizador de Fe/Mo soportado en alumina con el fin de establecer un mecanismo para el crecimiento de estas estructuras. Los autores concluyen que no hay una relación directa entre la estructura de la molécula precursora y la calidad de los NTC producidos, sugiriendo que el mecanismo de descomposición CVD es el mas adecuado para explicar el crecimiento de los NTC [29].

Ghosh y colaboradores, en el 2007, realizaron el spray pyrolysis de aguarrás a 850 °C utilizando un catalizador bimetalico de Fe y Co soportado en partículas de silica gel, los autores de este articulo discuten brevemente la

composición del aguarrás que emplearon para la síntesis, el cual según lo reportado, contenía entre en 58-65% de  $\alpha$ -pineno y 30% de  $\beta$  pineno [30].

El aguarrás es una mezcla terpenos derivado de la destilación de la resina de especies *pinus*, particularmente de la familia *pinus palustris* of *pinaceae* que se encuentra en la mayor parte de los bosques de Asia, Europa y América. Tradicionalmente se emplea como solvente en pinturas y barnices. El aguarrás esta compuesto principalmente  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno (figura 2.15) además de otros aceites esenciales cuyo porcentaje depende de la región donde se encuentran las especies de pino y el proceso de destilación [31], las moléculas de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno pueden ser empleadas para la síntesis de NTC debido a su similitud con la molécula de Alcanfor, En México, el Estado de Michoacán es el principal productor de resina de pino y aguarrás, el contenido de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno en el aguarrás extraído de la resina de pino de esta región es de aproximadamente 84% y 7% respectivamente.



**Figura 2.15 Estructura química de  $\alpha$  y  $\beta$ - pineno.**

## 2.8 Purificación de los NTC

Los NTC pueden limitar su uso en ciertas aplicaciones debido a que contienen una pequeña fracción de metal catalítico dentro de los tubos y tienden a tener defectos a lo largo de la capa de grafito. Estos defectos dentro de las capas de los NTC pueden reducir propiedades eléctricas y de estructura. Se han propuesto diversos métodos de purificación para remover las impurezas de carbono y excesos de partículas metálicas catalíticas.

La filtración asistida por agitación ultrasónica es un método propuesto por Zhang y colaboradores 2003, donde el carbono amorfo, las impurezas del carbono cristalino y las partículas de metal son removidos de las capas de los NTC. Se realizan dos pasos de alineación térmica en aire y tratamientos con ácidos, obteniendo como resultado una remoción óptima de hierro dejando un porcentaje de solo 1% del hierro al final del tratamiento [32].

Un método de purificación propuesto por Chen y colaboradores 2004 consiste en la oxidación a 750 °C de los NTC en presencia de una cantidad limitada de oxígeno, aprovechando la diferencia de reactividad que existe entre la pared externa del nanotubo y las partículas en la superficie. Como resultado de este tratamiento los NTC se oxidaron completamente [33].

Chen y colaboradores también proponen un método de purificación de NTC de capa múltiple consiste en el tratamiento con ácidos fuertes tales como  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  y  $HCl$  para remover completamente partículas metálicas catalíticas. Este método involucra pasos repetidos de filtración y agitación ultrasónica en soluciones ácidas [33]. Una posible desventaja de este método es que, mientras los metales son disueltos en la solución, los NTC son recortados en longitudes más pequeñas y posiblemente causan su destrucción, ya que las capas de los NTC son dañadas por ácidos fuertes.

## **2.9 Aplicaciones de los NTC**

Debido a sus propiedades físicas y químicas, los NTC tienen un número bastante elevado de aplicaciones potenciales. Las ventajas tecnológicas de los NTC con respecto a otros materiales, radican en que éstos tienen conductividad eléctrica semejante a la del cobre, conductividad térmica semejante a la del diamante, y un módulo de Young que les permite deformaciones elásticas de entre 5 y 10% antes de su ruptura. En aplicaciones de electrónica, los NTC pueden actuar como aislantes, semiconductores o conductores, dependiendo de su grado de helicidad (quiralidad) con la que son generados. Además, tienen alta capacidad de emisión ya que son capaces de emitir electrones a 0.11 eV de energía mientras que los mejores emisores de electrones utilizados en la actualidad emiten entre 0.3 y 0.6 eV. Los NTC de

carbón, con respecto a los cristales líquidos utilizados en las pantallas planas, poseen un amplio ángulo de visión, alta capacidad para trabajar en condiciones extremas de temperatura y suficiente brillo para poder ver las imágenes a la luz del sol. Otra de sus aplicaciones como emisores de electrones, es su utilización en la fabricación de fuentes de electrones para microscopios electrónicos [34].

En el campo de la energía, los NTC pueden ser usados en la preparación de electrodos para súpercondensadores y baterías de litio, Gao y colaboradores, en el 2000, estudiaron la intercalación electroquímica de NTC de una capa purificados, con litio con el fin de aplicar los materiales obtenidos en una batería secundaria de litio que tuviera mayor desempeño que las baterías donde se usa grafito [35].

Dicks y colaboradores, en el 2006, realizaron un análisis del avance en el terreno de las celdas de combustible alcalinas de ácido fosforico y de membrana de intercambio de protones. Mencionan que las propiedades eléctricas y estructurales de los NTC los hacen un material ideal como soporte de catalizadores, logrando materiales más estables, con mayor actividad y con menor contenido de fase activa [36].

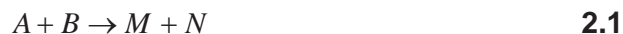
Manso y colaboradores, en el 2007, desarrollaron un biosensor para la determinación de glucosa empleando electrodos basados en un composito de oro coloidal y NTC de una capa [37].

Sus propiedades extraordinarias aseguran una revolución en la producción de nuevos materiales y en el desarrollo de nuevos productos, por lo que también la investigación a nanoescala de interés industrial para empresas enfocadas a la cerámica, metal-mecánica, electrónica, materiales magnéticos, dispositivos ópticos, catalizadores, almacenamiento de energía y la biomedicina [38].

### 2.10 Aspectos fundamentales de catálisis

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ. Bajo tal condición, la catálisis es una rama de la cinética química. La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción se traduce como la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se calcula mediante parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que se consume, o de uno de los productos que se genera, en el sistema respecto del tiempo [39].

Para una reacción química del tipo:



La velocidad de la reacción puede representarse como:

$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dM}{dt} = +\frac{dN}{dt} \quad 2.2$$

Donde se representa la variación de la concentración de los reactivos y productos con respecto al tiempo.

De manera general, las características de una reacción se pueden determinar si se conoce a cada instante la composición química del sistema. En la mayoría de las reacciones, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de los reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción:

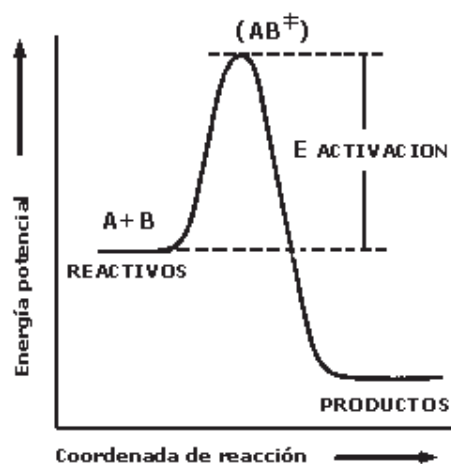


$$V = k[A]^p[B]^q \quad 2.4$$

Donde:  $k$  es la constante de proporcionalidad (constante de velocidad),  $p$  y  $q$  son los ordenes parciales de reacción.

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o aun cero. En general este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino más bien con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas reactivas. Esto puede ser representado de la manera siguiente (figura 2.16).



**Figura 2.16 Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.**

Las moléculas de A y B son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un "estado de transición" (AB en el diagrama), el cual al descomponerse da lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina "energía de activación". La velocidad de reacción depende de esa energía a través de la constante de velocidad ( $k$ ). Esta constante de velocidad depende también de la temperatura y puede representarse matemáticamente mediante la ley de Arrhenius [40].



$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad 2.5$$

Donde:  $k$  es la constante de velocidad,  $k_0$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de gas ideal y  $T$  es la temperatura en grados K.

De la ecuación de Arrhenius, podemos observar que la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la barrera energética ( $E_a$ ) es inversamente exponencial.

El término  $k_0$  o factor pre-exponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de activación en la ecuación anterior es mayor que el término  $k_0$  siendo por tanto generalmente el factor determinante de la velocidad de una reacción química. En la figura 2.16 se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (en forma de calor por lo general). La reacción se denomina entonces exotérmica. Si se hubiera producido el fenómeno inverso la reacción sería endotérmica [40].

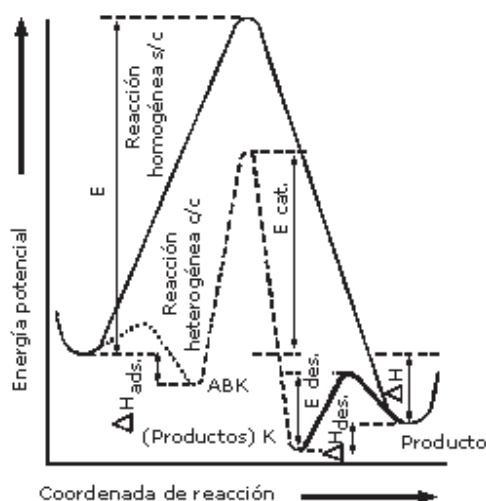
W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.

- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

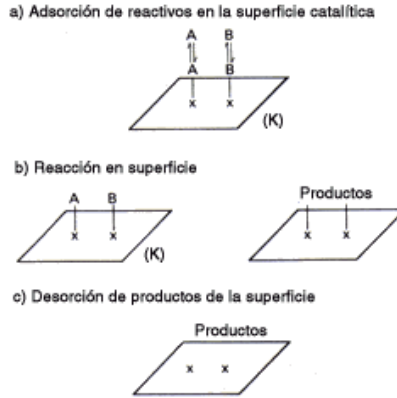
La reacción se lleva a cabo en etapas denominadas elementales durante las cuales participan las moléculas de los reactivos (pueden ser 1, 2 ó 3 etapas). En general, existe una etapa más lenta que las otras y es ésta la que determina la velocidad global de la transformación. Por lo tanto catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo *sólo* en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (figura 2.17).



**Figura 2.17** Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

En la figura 2.17 la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua. Al introducir el catalizador (K), A y B interactúan con él, si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos (línea de guiones) sobre la superficie. Para sacar los productos adsorbidos, es necesario otra pequeña energía que nos

conduce al estado final productos +K (doble línea). El proceso homogéneo en una sola etapa ha sido substituido por tres etapas que son (figura 2.18) [39].

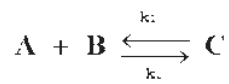


**Figura 2.18 Diagrama de las tres etapas fundamentales del proceso catalizado.**

Las principales características que distinguen a un catalizador son:

a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ( $\Delta G^0 > 0$ ). De la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.

b) Para una reacción en equilibrio.



El catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio  $K_e = (k_1 / k_2)$ . Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa ( $k_2$ ). En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa.

c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

Clasificación: De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis

heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos ángstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

c) Catálisis enzimática: Que recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

Se puede afirmar con base, que sin la catálisis enzimática no sería posible la vida. Es suficiente decir que el proceso base de la actividad vital, la asimilación del CO<sub>2</sub> por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas carbohidratos así como la síntesis de otras moléculas son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético depende de la presencia de ciertas enzimas.

### **2.11 Depositación de nanopartículas sobre NTC**

En la síntesis de catalizadores para aplicaciones en reacciones heterogéneas se usan diversos materiales que tienen como función la de soportar a la fase activa, con el fin de lograr una mejor dispersión del material y en consecuencia incrementar considerablemente en el área superficial del catalizador. Los tipos de soportes que se emplean por lo general son zeolitas, polímeros, óxidos metálicos y carbón activado. Los materiales a base de carbono generan gran interés debido a características específicas como su resistencia a los medios ácido/base, la posibilidad de controlar o llevar a ciertos límites la porosidad y la química de la superficie, la facilidad de recuperar los metales preciosos soportados mediante la incineración del soporte, lo que resulta en un bajo impacto ambiental.

Recientemente la investigación sobre catalizadores soportados en carbono se ha extendido a la modificación de la superficie de NTC mediante tratamientos con diferentes ácidos tales como ácido nítrico y ácido sulfúrico. Este tratamiento persigue dos objetivos: el primero es eliminar el excedente de metal presente en los NTC debido a el crecimiento catalítico en forma de nitratos y sulfatos solubles en agua y el otro es funcionarizar la superficie del NTC con grupos carboxilo e hidroxilo principalmente [41].

La depositación de las nanopartículas metálicas sobre la superficie de NTC de una capa ó capas múltiples tiene la finalidad de obtener materiales híbridos nanotubo/nanopartícula con baja densidad, alta área superficial activa y propiedades mecánicas interesantes. La depositación de nanopartículas bien dispersas de metales, óxidos metálicos o cualquier otra partícula de interés en la superficie del NTC suele efectuarse por diversos métodos tales como: evaporación física, reacción en estado solidó con sales de metal a temperaturas elevadas en fase acuosa, reacciones directas de óxido, reducción entre iones metálicos y NTC vía sitios ácidos, (producto de la funcionalización) como sitios específicos de nucleación (figura 2.19). Por el método antes mencionado es factible utilizar únicamente soluciones acuosas de la sal metálica precursora, agregadas mediante goteo a una solución que contiene NTC dispersos en un medio líquido.

Li y colaboradores, en el 2005, estudiaron la formación selectiva de nanopartículas de Pt sobre las paredes externas de NTC de una capa, empleando como precursor una solución 10 mM de  $K_2PtCl_6$ . Reportan la formación de aglomerados de nanopartículas a lo largo de la superficie de los NTC [42].

Lu, en el 2007, discute los efectos de las modificaciones en la superficie de NTC y propone la depositación de nanopartículas de Ru, sobre las paredes externas del nanotubo usando como precursor una solución acuosa de  $RuCl_3$  ajustando el pH de la solución entre 8 y 9. Reporta la depositación exitosa de nanopartículas de Ru a lo largo de toda la pared externa de los NTC [43].

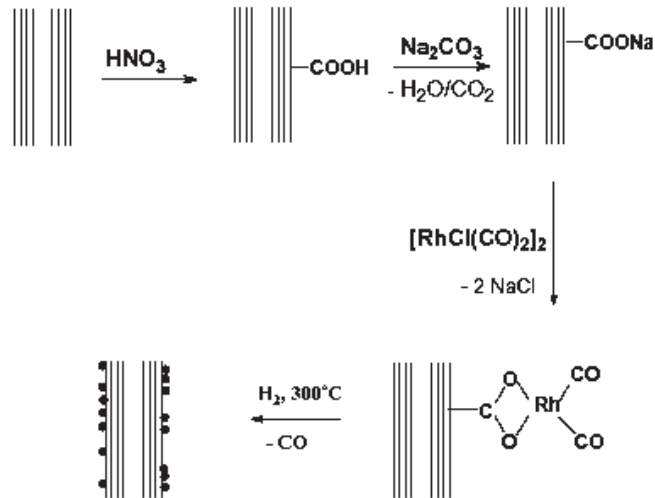
Otro método ampliamente empleado es la depositación por microemulsión. Las microemulsiones se han convertido en un medio de reacción especialmente interesante para la obtención de nanomateriales fundamentalmente por dos razones: por una parte, y al contrario de las emulsiones convencionales, son sistemas termodinámicamente estables y, cuyos tamaños de las micelas presentes se encuentran en el rango de nanómetros. Estas nanogotas pueden entonces usarse como auténticos nano-reactores y sus tamaños pueden utilizarse para controlar el tamaño final de los materiales sintetizados en su seno, y en el caso particular de las nanopartículas soportadas en NTC es muy importante obtener un tamaño de partícula lo mas pequeño posible.

Yoon y Wai, en el 2005, reportaron la síntesis y depositación de nanopartículas de Rh y Pd sobre NTC utilizando el método de microemulsión de agua en aceite, para producir catalizadores atractivos para las reacciones de hidrogenación de olefinas en solventes orgánicos [44].

Liu y colaboradores, en el 2007, depositaron nanopartículas de Pt sobre NTC de una capa mediante una síntesis coloidal usando soluciones acuosas de hexacloroplatinato de amonio como precursor de las nanopartículas y etilenglicol, tolueno y 1-dodecanetiol en la fase orgánica, obteniendo nanopartículas dispersas uniformemente a lo largo de la superficie del NTC, con diámetro promedio de 2 -6 nm. Probaron su actividad electrocatalítica en la oxidación de metanol comparándola con Pt soportado en carbón Vulcan XC-72 [45].

Las reacciones más estudiadas empleando estos materiales en fase líquida y gaseosa es la hidrogenación, dentro de la cual se toman en cuenta dos tipos de reacciones: hidrogenación de alquenos e hidrogenación selectiva de aldehidos insaturados  $\alpha$ ,  $\beta$ , y la deshidrogenación, por ejemplo, de ciclohexanol a ciclohexanona usando nanopartículas de rutenio, paladio y cobalto principalmente. En electrocatálisis, los NTC se han usado eficientemente como soporte de metales en electrodos de celdas de combustible con el fin de reemplazar los soportes clásicos de carbono; se

emplean en la actualidad para este tipo de aplicaciones metales como paladio y rutenio o una combinación de ellos y se prueban en la oxidación directa de metanol y reducción de oxígeno en esos dispositivos, o en dado caso, emplear los NTC directamente como catalizador en la descomposición de metano o la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno [46].



**Figura 2.19 Superficie de un NTC de capas múltiples modificada mediante una reacción organometálica con un complejo de Rodio.**

### 2.12 Reacción de Oxidación de CO a CO<sub>2</sub>

La oxidación catalítica de CO a bajas temperaturas es una reacción estudiada ampliamente debido a su aplicación en el control de emisiones en los automóviles y más recientemente por la oxidación preferencial de CO en las celdas de combustible de intercambio de protón. Los catalizadores que contienen metales nobles han probado ser muy efectivos para la oxidación de CO a temperatura baja. El Pt y CeO<sub>2</sub> son dos componentes muy importantes en los catalizadores de tres vías para la purificación de las emisiones de los automóviles.



Numerosos trabajos se han reportado sobre el uso de materiales nanoestructurados soportados en diferentes materiales para aplicarlos a la oxidación catalítica de CO a CO<sub>2</sub>. Monteiro y colaboradores, en el 2001, estudiaron el rol de los precursores de Pd en la oxidación de monóxido de carbono sobre catalizadores de Pd soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>, explorando la interacción entre la fase activa y el soporte [47].

Con el afán de buscar materiales que resulten mas económicos se busca en la actualidad usar diferentes óxidos, sobre todo de Fe para catalizar la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, empleándolo ya sea como soporte o como fase activa. Cheng y colaboradores, en el 2007, estudiaron la oxidación catalítica de CO a baja temperatura usando un composito de óxidos de Fe y Cu, obtenido por el método de co-precipitación. Evaluaron la actividad catalítica y la estabilidad del catalizador y observaron que el material obtenido exhibe alta estabilidad y actividad catalítica para esta reacción a bajas temperaturas [48].

El uso de NTC como soporte de una fase activa para oxidación catalítica de CO es una aplicación poco explorada, pero; debido a sus extraordinarias propiedades físicas, químicas y estructurales de los NTC, los hacen una excelente alternativa como soporte de nanopartículas catalíticas para esta reacción, ya sea para aplicarlos en celdas de combustible de intercambio de protón o en catalizadores de tres vías.

Como aplicación directa en la oxidación de CO, Lu y colaboradores, en el 2007, impregnaron nanopartículas de Co sobre NTC sintetizados por el método de CVD a partir de la pirolisis de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sobre un catalizador de Ni a 700 °C. Obtuvieron un contenido de Co presente en los NTC de 3% aproximadamente. Las pruebas de actividad catalítica de estos materiales se llevaron a cabo en un microreactor catalítico a presión atmosférica y bajo condición de estado estacionario. Los resultados reportados por los autores muestran que el material tiene alta actividad catalítica y logra la conversión total de CO a CO<sub>2</sub> a 250 °C y la estabilidad térmica del material es superior a la de Co soportado en carbón activado [49].

### 2.13 Fundamentos de las técnicas de caracterización

La caracterización se emplea para conocer la naturaleza física y química de los materiales obtenidos durante el desarrollo de la investigación, se analiza la interacción del material con diferentes tipos de radiación, haz de electrones, o llevando a límite sus propiedades físicas y químicas.

#### 2.13.1 Microscopia Electrónica de Barrido

El SEM (por sus siglas en inglés: scanning electron microscopy) utiliza electrones en vez de la luz para formar una imagen. La resolución nominal de esta técnica es de 50,000 X, es decir 50,000 veces el tamaño de la muestra. Un haz de electrones es producido a la cabeza del microscopio calentando un filamento metálico. El haz de electrones sigue una trayectoria vertical por la columna del microscopio. Los lentes electromagnéticos enfocan y dirigen el haz hacia la muestra. Una vez que el haz choca con la muestra, se observa la emisión de electrones secundarios provenientes de la muestra. Los detectores colectan estos electrones secundarios y los convierte a una señal que es enviada a una pantalla, produciendo la imagen correspondiente de la muestra [50]. Un esquema general de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la figura 2.20.

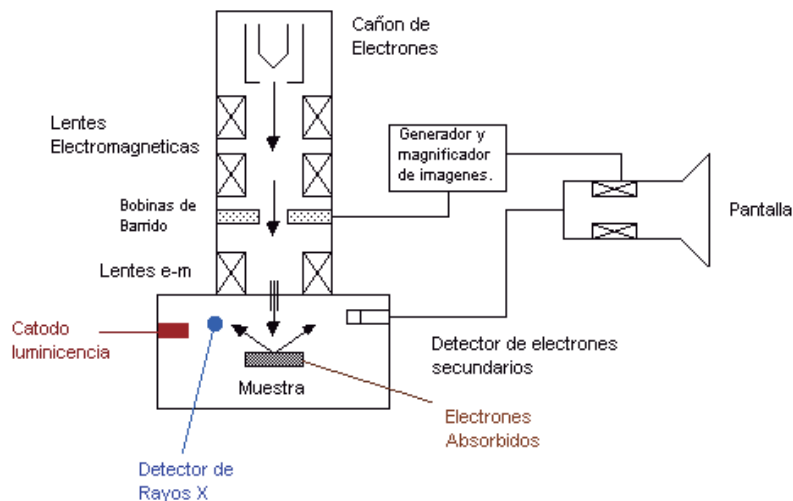
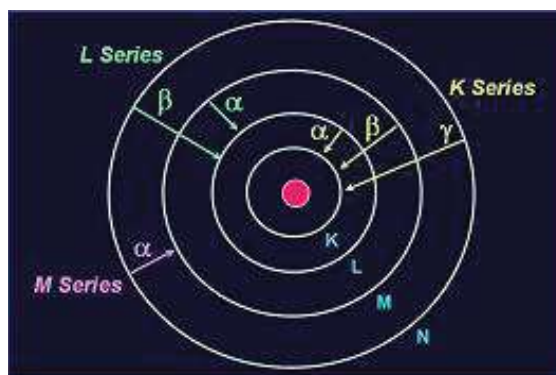


Figura 2.20 Esquema del microscopio electrónico de barrido.

### 2.13.2 Análisis de Energía de Dispersión de Rayos X

El análisis EDAX (por sus siglas en inglés: Energy Dispersive X-ray Analysis) también conocido como EDS o análisis EDX, es una técnica utilizada para identificar la composición elemental de una zona de interés en una muestra. El sistema de análisis EDAX se encuentra generalmente integrado a un microscopio electrónico de barrido, y no puede funcionar sin este último.

Durante el análisis EDAX, la muestra es bombardeada por un haz de electrones, los cuales, al chocar con los átomos de la muestra, expulsan algunos electrones durante este proceso. La posición vacante dejada por un electrón expulsado de una capa interna es ocupada eventualmente por un electrón con mayor energía proveniente de la capa externa. Para mantener un balance energético en el átomo, el electrón externo transferido debe de ceder energía mediante la emisión de rayos X. el análisis EDAX no solo identifica al elemento correspondiente a cada uno de los picos, sino también permite identificar los niveles energéticos de los electrones involucrados en las transiciones correspondientes (figura 2.21). Por ejemplo, un pico correspondiente a la cantidad de energía de los rayos X emitidos por un electrón de la capa L que desciende a la capa K se identifica como un pico K-alfa. Un pico correspondiente a la cantidad de energía de los rayos X emitidos por un electrón de la capa M que desciende a la capa L se identifica como un pico K- beta [51].



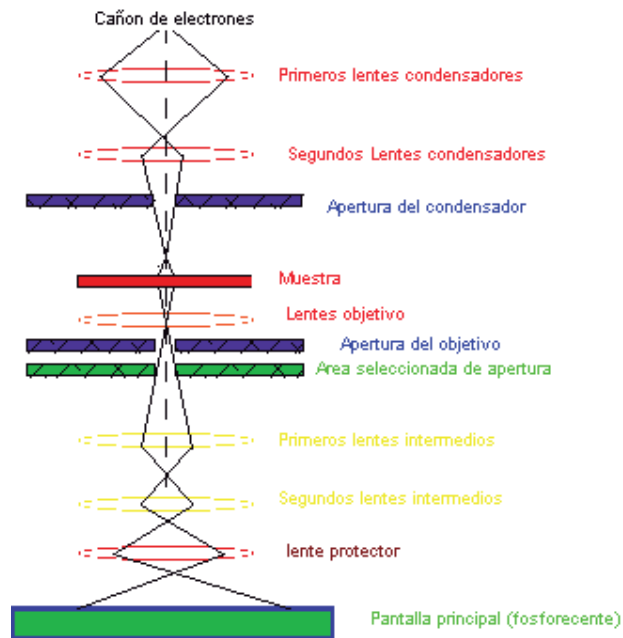
**Figura 2.21 Diagrama de la energía que contienen los rayos X emitidos por sus electrones y como estos electrones son transferidos de un nivel más alto de energía a uno más bajo.**

La cantidad de energía liberada por el electrón transferido depende de la capa de la cual proviene, así como de la capa a la cual se va a transferir. Los átomos de cada elemento liberan una cantidad única de energía durante el proceso de transferencia, por lo que, al cuantificar la cantidad de energía presente en los rayos X liberada por la muestra durante el proceso de bombardeo, se puede establecer de que elemento son emitidos los rayos X detectados. El espectro de EDAX es una grafica de la frecuencia de detección de rayos X por un nivel de energía. Cada pico mostrado en estos gráficos es único para un átomo y por lo tanto corresponde a un único elemento. El pico más alto en el espectro representa al elemento con mayor concentración en la muestra [50].

### **2.13.3 Microscopia Electrónica de Transmisión**

El TEM (por sus siglas en inglés: Transmission electron microscopy) emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces [52]. En la figura 2.22, se observa un diagrama de la disposición de las partes principales de un microscopio, las cuales se describen a continuación:

- *Cañón de electrones*: que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- *Lentes magnéticos condensadores*: para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- *Sistema de vacío*: es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- *Placa fotográfica o pantalla fluorescente*: que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.



**Figura 2.22 Esquema del microscopio electrónico de transmisión.**

### 2.13.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman consiste en iluminar una estructura poliatómica con una radiación monocromática del espectro visible (rayos laser). En este proceso se observan fenómenos tales como la reflexión de luz, absorción, transmisión y dispersión de fotones. Se distinguen la dispersión elástica de fotones (dispersión Rayleigh) y la inelástica (Raman). En el proceso de dispersión elástica, los fotones esparcidos tienen la misma energía que los fotones incidentes.

En el caso de dispersión inelástica, los fotones esparcidos obtienen una energía aditiva gracias al intercambio energético entre los fotones incidentes y los niveles cuantificados de energía de la estructura poliatómica. Como resultado de la acción de los fotones incidentes, que tienen una energía ( $h\nu_0$ ) más alta que la del estado de vibración de la estructura poliatómica, el material irradiado obtiene temporalmente un nivel inestable y después vuelve a uno de los estados permitidos, emitiendo un fotón de energía más alta que los fotones iniciales.

La dispersión elástica es el proceso dominante, mientras que la dispersión Raman afecta solo  $10^{-3}$  de todos los fotones esparcidos. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los esparcidos es una característica especial para cualquier material, tanto cristalino como amorfo. En la espectroscopía Raman esta diferencia se presenta habitualmente en la escala de longitudes de onda, en  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu$ , respecto a la longitud de onda de radiación inicial).

La espectroscopía Raman es una técnica ampliamente utilizada para el estudio estructural de materiales de carbono y muy efectiva para la caracterización estadística de NTC de una capa y NTC de capas múltiples. En el caso de los NTC de una capa detecta bandas aproximadamente a  $230 \text{ cm}^{-1}$  asignadas a modos de vibración radial, de los que se obtiene información sobre el diámetro y quiralidad de los mismos. Para ambos tipos de NTC normalmente se detectan dos bandas de alta intensidad, una a  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ . La primera, denominada banda D corresponde al desorden en la estructura del carbón. La segunda, denominada banda G revela el carácter metálico o semiconductor propio del grafito altamente ordenado [53]. La figura 2.23 muestra un esquema de un equipo de espectroscopía Raman del tipo M.O.L.E, en el cual se muestran las diferentes partes del equipo.

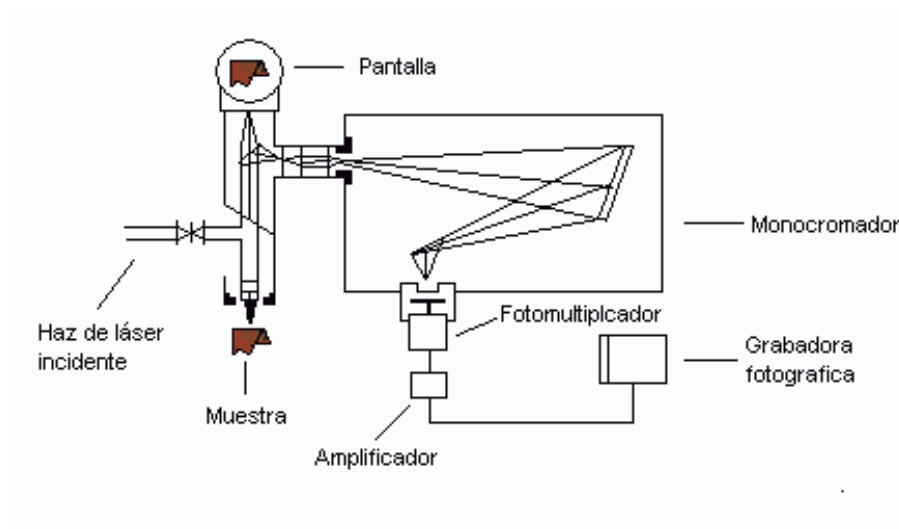


Figura 2.23 Esquema del equipo de espectroscopía Raman M.O.L.E.

La relación de las intensidades de las bandas D/G nos da una idea del grado de orden/desorden que presentan los átomos de carbono en la estructura gráfica. Para el caso de los NTC de una capa es mucho mayor que para los NTC de capas múltiples, confirmando con ello que la quiralidad de los NTC de una capa es mucho mejor que la de los capa múltiple [54].

### 2.13.5 Difracción de rayos X

XRD (por sus siglas en ingles X-ray diffraction) X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos  $2\theta$  bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un patrón de difracción proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo  $2\theta$  [50].

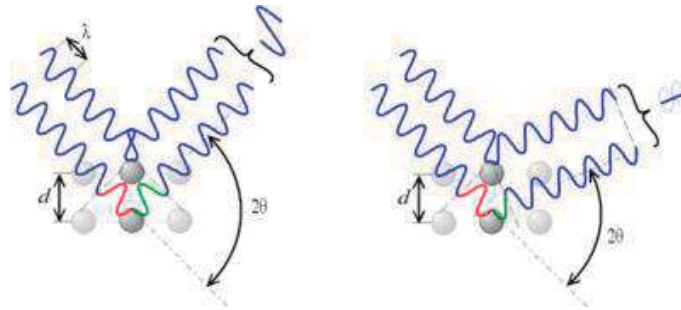
Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, cuya ecuación indica la relación entre el espacio cristalino ( $d_{hkl}$ ), la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo del haz de rayos X difractados ( $\theta$ ), como se expresa en la ecuación 2.6.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2.6)$$

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

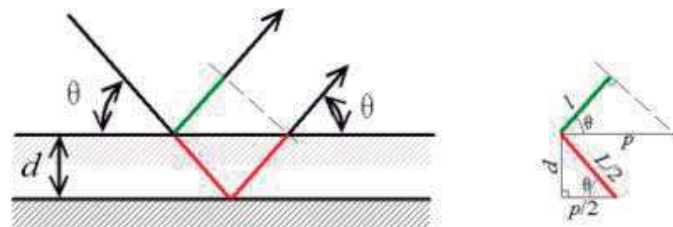
Cuando los rayos X alcanzan un átomo interaccionan con sus electrones exteriores, éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Los rayos X reemitidos desde átomos

cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción como se muestra en la figura 2.24.



**Figura 2.24 Representación de cómo el ángulo de desviación  $2\theta$  incide en el cambio de frecuencia de las ondas frecuencia constructiva, (izquierda) y destructiva (derecha).**

También se puede expresar esta ley considerando una analogía con un caso más simple. Consideremos que los planos cristalográficos son representados por espejos semi-transparentes en los que la radiación incidente es reemitida en parte en cada uno de los planos (figura 2.25). Las interferencias formadas entonces se rigen por la ley de Bragg. De hecho, la fórmula de Bragg es idéntica a las interferencias producidas en una capa delgada de aire obtenidas en un interferómetro de Michelson. De manera más estricta hay que tener en cuenta que las ondas son dispersadas por átomos individuales alineados de manera periódica [50].



**Figura 2.25 Analogía de la ley de Bragg.**



### 2.13.6 Análisis Termogravimétrico

TGA (por sus siglas en inglés Thermogravimetric analysis) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Registra por medio de una termobalanza (figura 2.26) la pérdida de peso como una función de temperatura o del tiempo (si se opera en condiciones isotérmicas), para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición. Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material dado, debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura [55]. Los cambios de peso resultan de la formación y/o el rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles o productos de reacción que conllevan a un cambio de peso en la muestra.

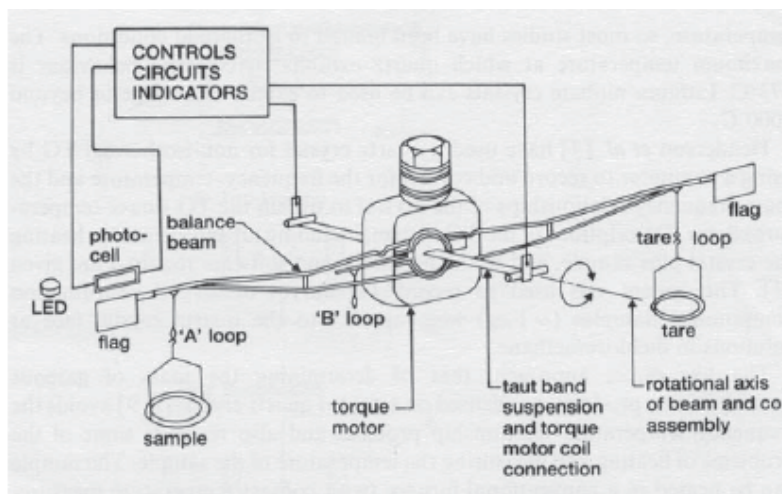


Figura 2.26 Diagrama de una termobalanza.

### 2.13.7 Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elusión se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las

moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna, se muestra un diagrama en la figura 2.27.

La parte más importante del cromatógrafo de gases es el detector, el cual se encarga de determinar cuanto del analito ha salido por la parte final de la columna de cromatografía, las características que debe tener el detector son:

- Sensibilidad: Es necesario que pueda determinar con precisión cuándo sale analito y cuando sale sólo el gas portador. Tienen sensibilidades entre  $10^{-8}$  y  $10^{-15}$  g/s de analito.
- Respuesta lineal al analito con un rango de varios órdenes de magnitud.
- Tiempo de respuesta corto, independiente del caudal de salida.
- Intervalo de temperatura de trabajo amplio, por ejemplo desde temperatura ambiente hasta unos 350-400°C, temperaturas típicas trabajo.
- No debe destruir la muestra.
- Estabilidad y reproducibilidad, es decir, a cantidades iguales de analito debe dar salidas de señal iguales.
- Alta fiabilidad y manejo sencillo, o a prueba de operadores inexpertos.
- Respuesta semejante para todos los analitos, o
- Respuesta selectiva y altamente predecible para un reducido número de analitos.

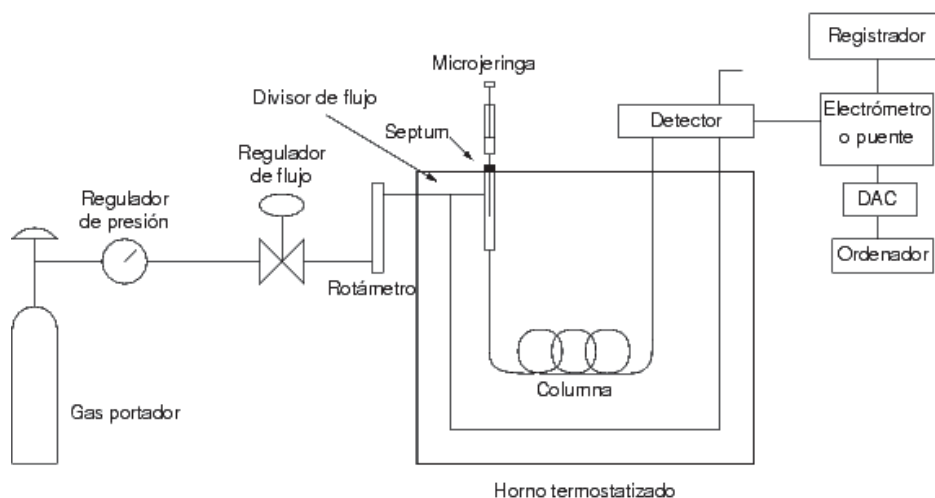


Figura 2.27 Diagrama de un cromatógrafo de Gases.

El funcionamiento del detector de conductividad térmica está basado en el hecho que la velocidad de transferencia de calor entre dos cuerpos con temperaturas diferentes es proporcional, a la conductividad térmica del gas que separa estos cuerpos. Un filamento metálico muy delgado (de W, Au o aleación W-Re) es calentado por una corriente eléctrica constante. Este filamento está colocado dentro de una celda, que se encuentra a una temperatura menor que el filamento, por donde el gas de arrastre proveniente de la columna pasa continuamente. Mientras pasa gas de arrastre puro por la celda, la transferencia de calor del filamento hacia la celda es constante y la temperatura del filamento no varía. Cuando un componente pasa a través de la columna de cromatografía, este sale mezclado con el gas de arrastre y pasa por el detector. Si la conductividad de esta mezcla es diferente de aquella del gas de arrastre puro, el filamento cambia de temperatura, generando con ello una respuesta que se ve reflejado en una señal eléctrica, cuya intensidad varía de acuerdo a la cantidad que se encuentre presente en la muestra.

Existen dos tipos de cromatografía de gases (GC): la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC), siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases (GC). En la GSC la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha provocado que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semi permanente y se obtienen picos de elusión con colas. Su única aplicación es la separación de especies gaseosas de bajo peso molecular. La GLC utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.

## Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se detallan las técnicas y procedimientos que se emplearon para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores; así también, se describen los métodos empleados para la caracterización de los materiales obtenidos, además del avance de la reacción propuesta.

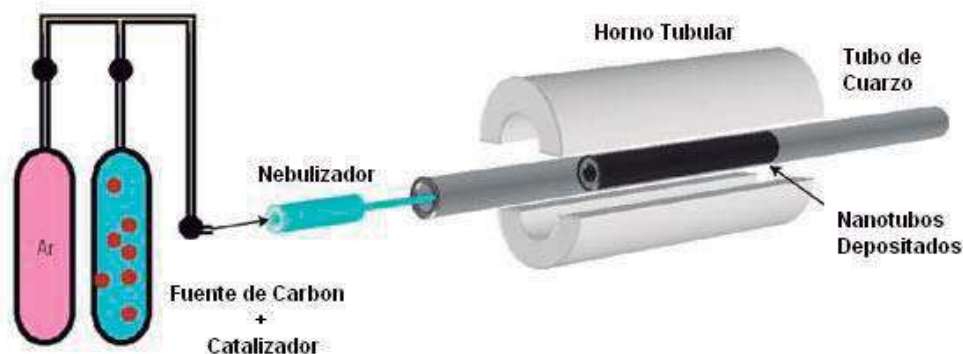
### 3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis de NTC, purificación, depositación de nanopartículas de metales de transición y evaluación catalítica se enumeran en la siguiente lista de reactivos:

1. Ferroceno (98%, Aldrich), como catalizador para el crecimiento de los NTC.
2. Alfa-pineno (98%, Aldrich), Beta-pineno (99% Aldrich), como fuente de carbono en la síntesis.
3. Acido nítrico (70% Fulka), como solvente para la lixiviación.
4. Agua Tridestilada (99.9999 % Bayer), como solvente para las sales precursoras de las nanopartículas, y del agente reductor.
5. Nitrato de Níquel Hexahidratado (99.99% Aldrich), como sal precursora de nanopartículas de níquel.
6. Cloruro de Paladio (99.9 Aldrich), como sal precursora de nanopartículas de paladio.
7. Cloruro de Rodio Hidratado (99% Aldrich), como sal precursora de nanopartículas de rodio.
8. Borohidruro de sodio (99% Sigma-Aldrich), como agente reductor de las sales precursoras.
9. N<sub>2</sub> (99% Praxair), como atmósfera inerte en el tratamiento térmico.
10. H<sub>2</sub> (99% Praxair), como agente reductor en el tratamiento térmico.
11. CO/He (mezcla 5% mol de CO en He Praxair).
12. O<sub>2</sub> (99.99% Praxair), como agente oxidante en la reacción del CO.

### 3.2 Síntesis de los NTC

Los NTC de capas múltiples se formaron dentro de un tubo de cuarzo por la pyrolysis de una mezcla de ferroceno/hidrocarburo bajo flujo de argón [56]. Los NTC se produjeron después de un tiempo de reacción de 15 minutos. Donde el diámetro y la longitud de los NTC son influenciados por el diámetro de las gotas formadas y la concentración de ferroceno respectivamente.



**Figura 3.1** Esquema del proceso de Spray pyrolysis empleado en la síntesis de NTC.

El sistema para la síntesis se ilustra en figura 3.1. Donde el tubo de cuarzo de 9 mm de diámetro interior y 450 mm de longitud se conecta a un nebulizador médico (GaleMed Co, mod. 668003) que se utiliza para generar una niebla de gotas pequeñas de la mezcla hidrocarburo/catalizador. El argón se usa como fase móvil de la mezcla a través del nebulizador y hacia el interior del tubo de cuarzo a un flujo constante de 5 L/min. regulado con un controlador de flujo másico (Omega Engineering modelo FMA1820). El tubo de cuarzo se calienta en un horno cilíndrico modelo Thermolyne 1200 equipado con un controlador de temperatura. La solución que se alimenta al nebulizador se prepara disolviendo 0.93 gramos de ferroceno en 25 mL. de hidrocarburo (alfa-pineno o beta pineno) para lograr una concentración de 0.2 moles/L de hierro. La mezcla gaseosa se piroliza y se dispersa en el interior del tubo de cuarzo en las direcciones axial y longitudinal donde las moléculas precursoras reaccionan con el hierro presente en el catalizador, depositando una película de NTC de capas múltiples sobre las paredes del tubo de cuarzo. Una vez consumida la

mezcla de ferroceno/hidrocarburo, el horno se enfría bajo flujo del argón hasta alcanzar la temperatura ambiente. La película de NTC formada se remueve mecánicamente con una espátula de longitud adecuada. La síntesis de NTC se realizó a 700, 800, 900 y 1000°C para cada hidrocarburo utilizado.

### 3.3 Purificación de los NTC

Los NTC se purifican mediante lixiviación en medio ácido con la finalidad de retirar hierro y partículas de carbono amorfo presentes en las capas externas de los NTC. Se dispersan ultrasonicamente en ácido nítrico por 2 horas. A continuación se llevaron a reflujo por 24 horas, utilizando un matraz de bola de 1 boca de 250 mL unido a un refrigerante de rosario con un flujo mínimo de agua. Posteriormente la solución se filtra a vacío y se lava con agua tridestilada hasta que el pH del líquido producto de la filtración sea aproximadamente neutro. Este tratamiento permite lograr una mejor dispersión de los NTC en un medio acuoso.

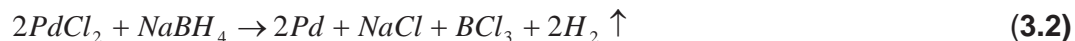
### 3.4 Deposición de nanopartículas metálicas en los NTC

La deposición de las nanopartículas de Ni, Pd y Rh sobre las capas externas de los NTC, se usaron NTC sin purificar y NTC que recibieron un tratamiento para eliminar el Fe presente. Los NTC sin purificar se caracterizaron mediante SEM/EDAX con el fin de conocer su morfología y el contenido de hierro presente en la muestra de NTC.

#### 3.4.1 NTC sin purificar (Fe/NTC)

Para la deposición de las nanopartículas metálicas se dispersan 0.33 gramos de Fe/NTC en 20 mL de agua tridestilada, a reflujo por 2 horas. Posteriormente se adicionan 5 mL de solución 0.1 M de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , hidratado en agua tridestilada para mantener una relación molar 2:1 respecto al contenido de Fe (4.28% en peso según análisis EDAX) presente en los NTC. La solución es agregada mediante goteo a la dispersión de NTC manteniendo la agitación y el reflujo. Paralelamente se prepara y adiciona por goteo 5 mL de una solución 0.1 M de  $\text{NaBH}_4$ , suficiente para reducir el metal presente en la sal. El mismo procedimiento se efectúa para depositar las nanopartículas metálicas de Pd y Rh usando como sales precursoras  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{RhCl}_3$  respectivamente. La

estequiometría de las reacciones de oxido reducción se muestran en las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3.



Finalmente, las soluciones que contienen los NTC con las nanopartículas de Ni, Pd y Rh, son filtradas y secadas a 120 °C, para someterlas posteriormente a un tratamiento térmico a 300 °C en una atmósfera de 10/90 % en volumen de H<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> durante 2 horas para reducir completamente las nanopartículas metálicas.

### 3.4.2 NTC purificados

Para la depositación de las nanopartículas metálicas sobre NTC purificados se dispersan ultrasonicamente 0.2 gramos de NTC en 40 mL de agua tridestilada por 2 horas y 2 horas más de agitación mecánica. Se adiciona por goteo 10 mL de una solución 0.024 M de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en agua tridestilada, para mantener una relación de 5% en peso aproximadamente con respecto a los NTC. La solución se mantiene en agitación por 2 hr. más. Posteriormente se adiciona por goteo una solución 0.05 M de NaBH<sub>4</sub> para reducir la sal y generar así las nanopartículas de Ni sobre la superficie de los NTC. De manera similar se efectuó el procedimiento para depositar las nanopartículas de Pd y Rh usando soluciones 0.014 M de PdCl<sub>2</sub> y RhCl<sub>3</sub> hidratado, para reducir las sales de Pd y Rh se adicionó una solución 0.03 M de NaBH<sub>4</sub>. La estequiometría es señalada en las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3. Finalmente, las soluciones son filtradas y el residuo secado a 60°C por 12 horas.

### 3.5 Evaluación de los catalizadores en la de oxidación de CO

Los materiales sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la reacción de oxidación de CO en presencia de oxígeno. Ambos sistemas, la

deposición de nanopartículas sobre NTC purificados y sin purificar fueron estudiados. Se empleó un reactor tubular de 10 cm<sup>3</sup> en el que se colocó la muestra como lecho catalítico. Para realizar esta reacción se utilizaron 100 mL/min de una mezcla 4% CO, 76% He (mezcla 5% mol de CO en He) y 20% O<sub>2</sub> en volumen; la caracterización de los gases de salida se realizó por cromatografía de gases, un diagrama esquematizado se presenta en la figura 3.2. La reacción se llevó a cabo en el intervalo de temperatura de 90 a 350°C. Para el sistema en el que la deposición de las nanopartículas se realizó sobre NTC sin purificar, se colocaron 0.3 gramos de muestra mientras que para el sistema con NTC purificados se colocaron 0.15 gramos.

La figura 3.3 muestra imágenes fotográficas del equipo empleado llevar a cabo la reacción de oxidación de CO, se muestran los controladores de flujo y temperatura a), las válvulas b), el horno c) y el reactor de lecho empacado que se utilizó.

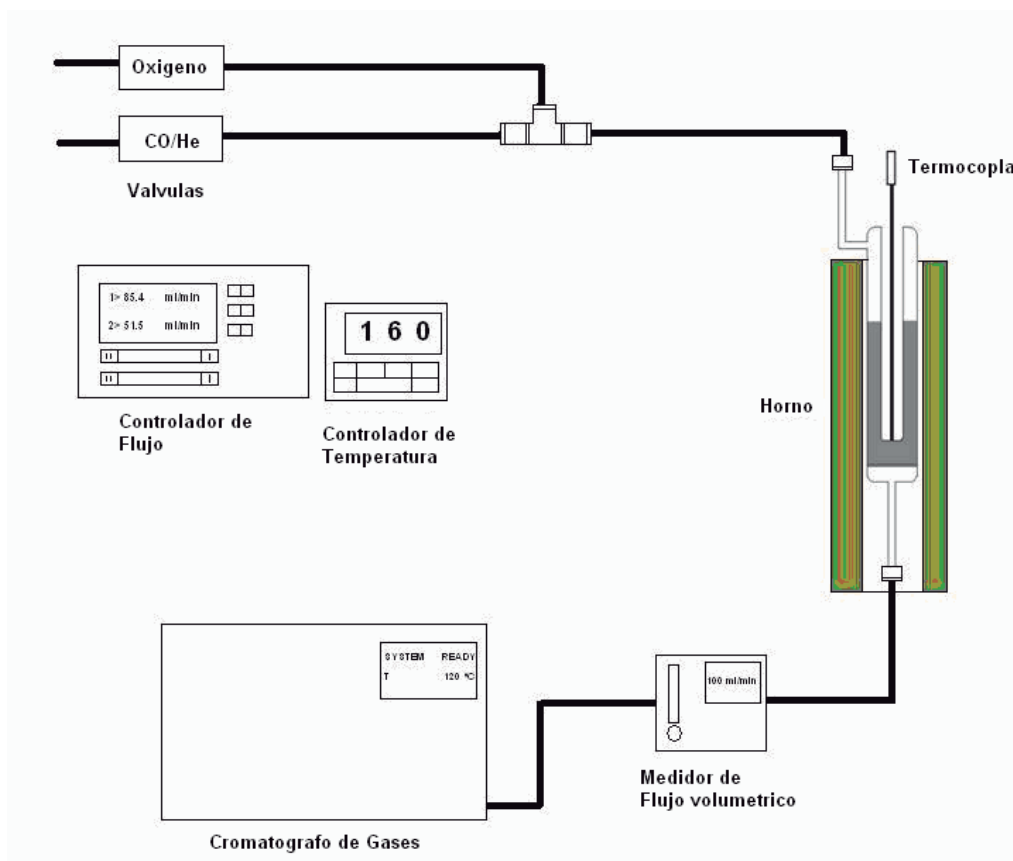


Figura 3.2 Esquema del equipo para la reacción de oxidación de CO.



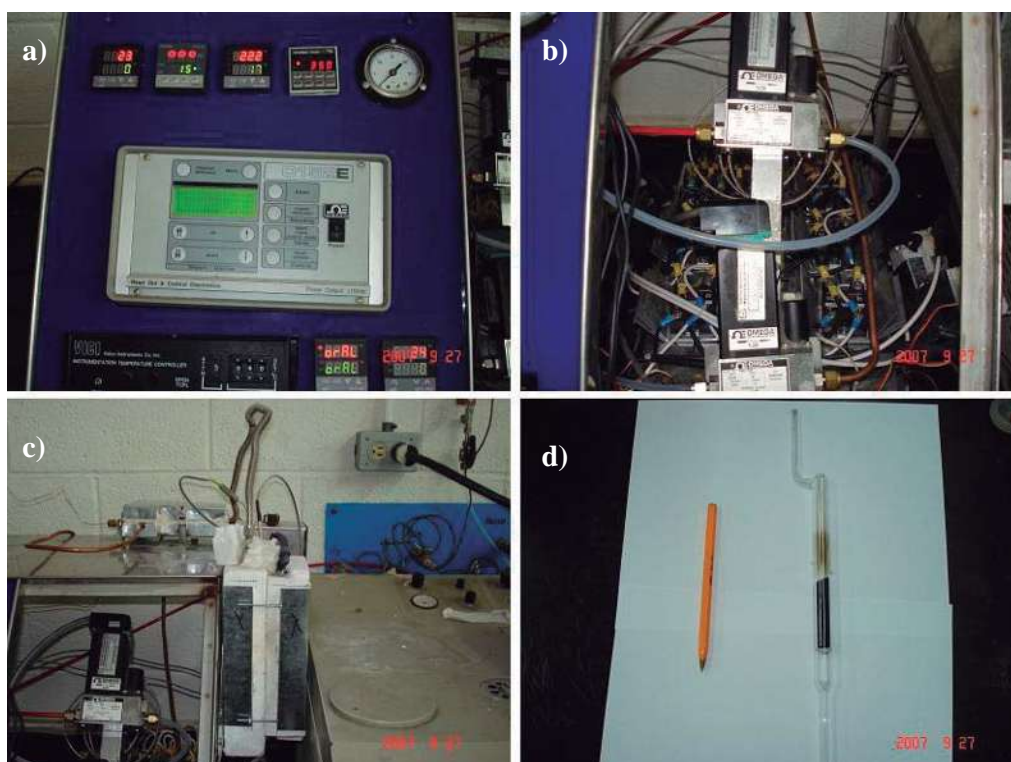


Figura 3.3 Imágenes del equipo utilizado, a) Controles de temperatura y flujo, b) válvulas, c) Horno, d) reactor tubular.

### 3.6 Cálculo de la energía de activación aparente

Para calcular la energía aparente de activación de los materiales empleados en la reacción mencionada, es necesario calcular primero la conversión lograda en el intervalo de temperatura seleccionado. Esta conversión se obtiene a partir de los datos obtenidos de la cromatografía de gases. Se mide el área de cada uno de los picos de interés que presenta el cromatograma y aplicando los factores de sensibilidad correspondientes a cada compuesto, la conversión se calcula empleando la ecuación 3.4.

$$\%A_i = \frac{(A_i * FP_i)}{\sum_{i=1}^n A_i * FP_i} \quad (3.4)$$

Donde  $\%A_i$  es el porcentaje de área corregida la especie  $i$ ,  $A_i$  es el área bajo la curva de la señal de la especie  $i$  obtenida por el cromatógrafo,  $FP_i$  es el

factor de sensibilidad para la especie  $i$ , y  $n$  es el número de especies presentes en el efluente.

Una vez que se obtienen las áreas corregidas, se calculan los porcentajes en peso de cada uno de los componentes de los gases de salida del reactor, se procede a calcular la energía aparente de activación para cada una de los materiales sintetizados, empleando el modelo de reactor tubular de flujo pistón [57], donde la constante cinética de velocidad  $k(\text{s}^{-1})$  puede expresarse por:

$$k = \frac{u}{v} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \quad (3.5)$$

donde  $u$  es la velocidad de flujo de gas en  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $v$  es el volumen total del lecho catalítico en  $\text{cm}^3$ ,  $C_0$  es el porcentaje de CO a la entrada del reactor y  $C$  es el porcentaje de CO a la salida del reactor.

Una vez calculados los valores de  $k$ , los datos obtenidos se ajustan a la teoría de Arrhenius de acuerdo a las ecuaciones 3.6 y 3.7.

$$k = Ae^{(-Ea/RT)} \quad (3.6)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (3.7)$$

donde  $A$  es el factor de frecuencia ( $\text{s}^{-1}$ ),  $Ea$  es la energía aparente de activación,  $R$  es la constante de gas ideal y  $T$  es la temperatura absoluta en K. Al graficar  $\ln(k)$  contra  $1/T$  se obtiene la energía de activación aparente representada por la pendiente de la regresión lineal de los puntos obtenidos.

Combinando las ecuaciones 3.5 y 3.6 se obtiene la siguiente la ecuación:

$$\ln\left[-\ln(1-x)\right] = \ln(A) - \ln\left(\frac{u}{v}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (3.8)$$

donde:

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3.9)$$

Graficando  $\ln[-\ln(1-x)]$  contra  $1/T$  se puede calcular también la energía de activación a partir de la pendiente de la línea generada mediante una regresión lineal.

### 3.7 Técnicas de caracterización

#### 3.7.1 SEM/EDAX

Esta técnica para conocer la morfología del material de los NTC, es decir como se encuentran los dispuestos en la muestra y características tales como longitud, el análisis EDAX, nos permite determinar los elementos presentes en la muestra, así como una estimación semi-cuantitativa de los mismos. El equipo que se utilizó para esta caracterización es un SEM marca JEOL modelo JSM5800 IV (figura 3.5). con un analizador EDAX (figura 3.6).



Figura 3.4 Imagen del equipo SEM/EDAX.

### 3.7.2 TEM

Esta técnica de caracterización se emplea para conocer más a detalle la morfología de los materiales obtenidos. Se puede con ello determinar los diámetros interno y externo de los NTC sintetizados, observar la presencia de partículas en las capas externas o al interior de los NTC. Para el caso de las nanopartículas depositadas en las capas externas de los NTC, nos permite ver su diámetro promedio, y mediante un mapeo elemental se puede observar a detalle la distribución de las diferentes especies presentes en el material. El equipo con el que se llevo a cabo esta caracterización es un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200 (figura 3.6), el cual incorpora analizadores EDAX y EELS



Figura 3.5 Imagen del Equipo de TEM.

### 3.7.3 Espectroscopía Raman

Mediante esta técnica de caracterización se puede conocer el grado de ordenamiento de los NTC sintetizados, determinado por la intensidad de las bandas D y G características de los NTC de capas múltiples, mediante la relación de la intensidad de las señales de las bandas D y G registradas por el detector del equipo se puede obtener también una idea del grado de orden/desorden que presentan los átomos de carbono en la estructura. Para la caracterización de las muestras obtenidas mediante espectroscopia Raman, se

empleo un equipo Dilor micro-Raman modelo Labram equipado con un láser He-Ne de 20 mW, con longitud de onda de 632.8 nm.

### 3.7.4 XRD

Esta técnica se emplea en la caracterización de NTC, en particular se ha encontrado cierto éxito en la investigación de los NTC de capas múltiples, donde se puede apreciar el pico característico del grafito (002) y otras especies correspondientes a la partícula del catalizador que se encuentra en el nanotubo, por lo tanto en este trabajo esta técnica es útil en cuanto a la identificación de los picos correspondientes a las nanopartículas de los metales depositados en las capas externas de los NTC.

El equipo empleado para llevar a cabo la caracterización de los materiales obtenidos es difractómetro de rayos X D5000 Siemens (0-0) con cámara, baja y alta temperatura -168 a 1600 °C, detector de posición (12 grados simultáneos) como el que se muestra en la figura 3.7.



Figura 3.6 Imagen del difractómetro de rayos X D5000 Siemens.

### 3.7.5 TGA

El TGA se utiliza para determinar el contenido de hierro así como la temperatura de descomposición de los NTC sintetizados, además el contenido total de metal en los NTC después de la deposición de las nanopartículas. En el estudio de los NTC se utilizó una rampa de calentamiento de 15 °C por minuto, se utilizó un flujo de aire de 75 cm<sup>3</sup> por minuto y el calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 800 °C: El equipo empleado para esta caracterización es un Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA, con rango de temperatura de 25 a 1500 °C , figura 3.8.



Figura 3.7 Imagen del Equipo TGA empleado.

### 3.7.6 Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases se empleó para el seguimiento de la conversión de CO a CO<sub>2</sub> como función de la temperatura, determinando cualitativa y cuantitativamente los componentes de la mezcla gaseosa a la salida del reactor tubular, para cada uno de los materiales obtenidos, el equipo empleado para este fin es un cromatógrafo de gases Pekín Elmer Autosystem (figura 3.9), con una columna cromatográfica Carbosieve 100/120 MR82734 de



10 ft /1/8 in 5s, Supel Co. 9/12/1997, con las siguientes condiciones de operación.

Temperatura de Horno: 120°C  
Inyector PAD: 235 °C  
Detector TDC: 235 °C



**Figura 3.8 Cromatógrafo de Gases Perkin Elmer Autosystem.**

## Capítulo 4. Discusión de Resultados

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales obtenidos mediante las técnicas antes mencionadas a su vez se discuten cuales son los fenómenos relacionados con el material.

### 4.1 Síntesis de NTC a partir de hidrocarburos botánicos

Para determinar la temperatura óptima de síntesis de los NTC de capas múltiples a partir de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, se realizó experimentación en un intervalo de 700 a 1000 °C, con la finalidad de encontrar la estructura de carbono con mayor ordenamiento.

#### 4.1.1 $\alpha$ -Pineno.

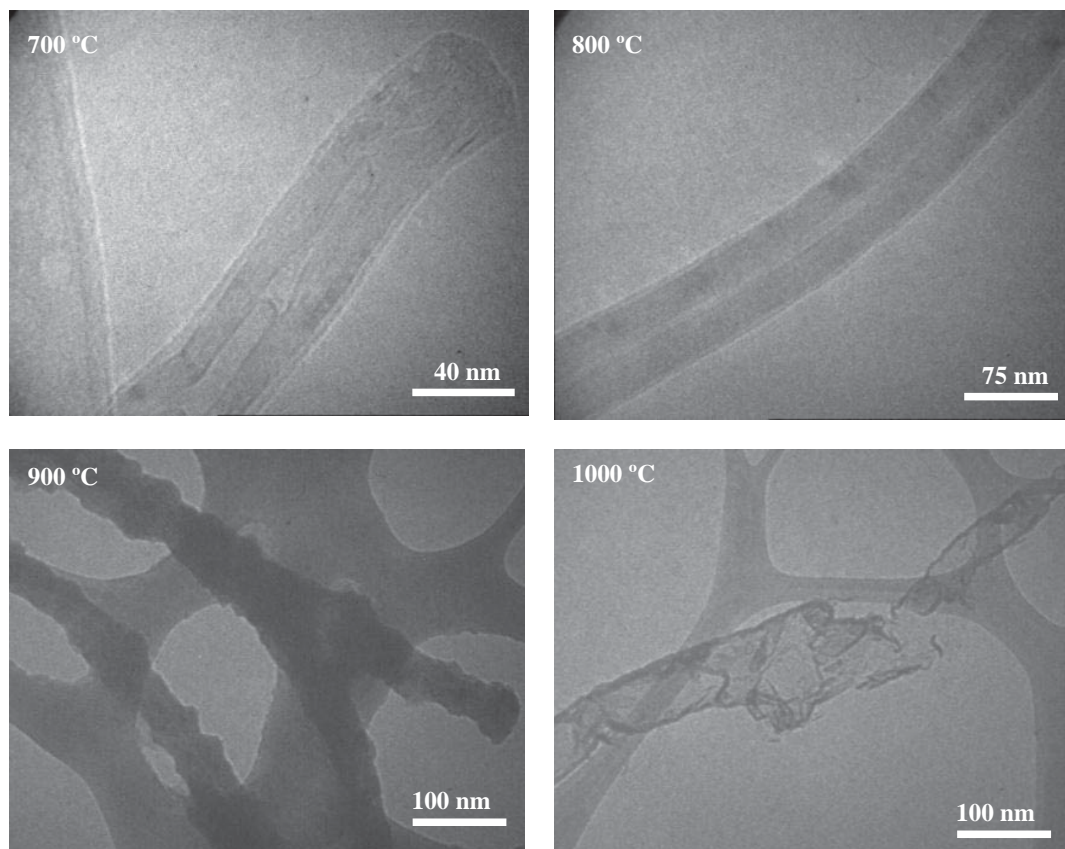
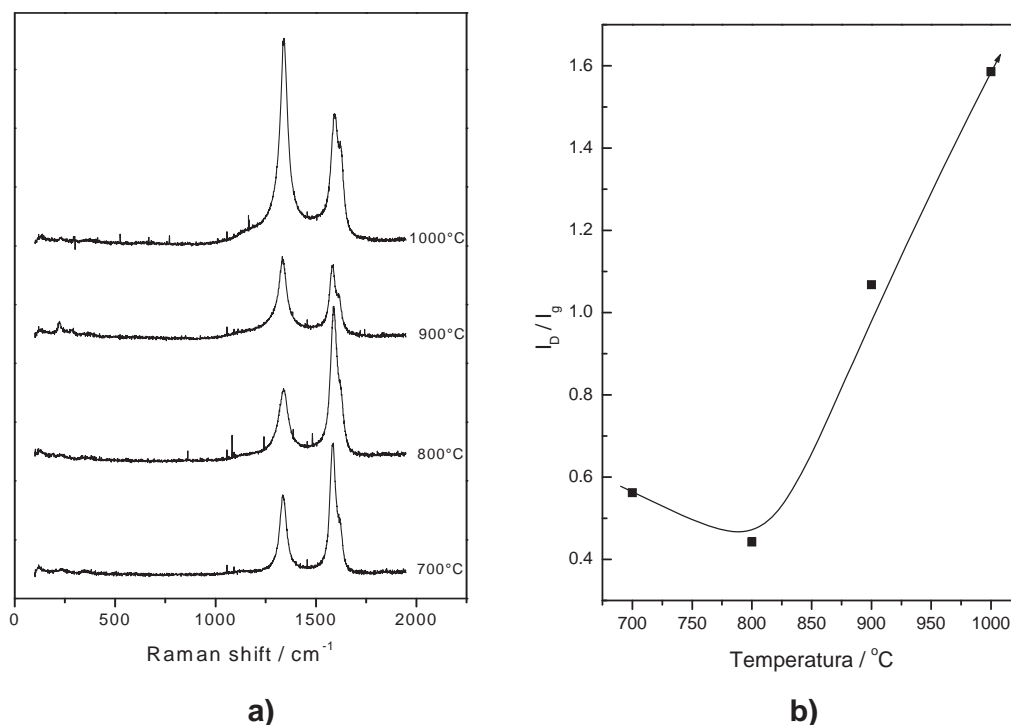


Figura 4.1 Imágenes de TEM de NTC de capas múltiples de  $\alpha$ -Pineno.



Las imágenes de TEM se tomaron de la sección media del tubo de cuarzo vycor, después del spray pirolisis de la mezcla  $\alpha$ -pineno/ferroceno. La figura 4.1 muestra una secuencia de imágenes de TEM de los NTC sintetizados en el intervalo de temperatura de 700 a 1000 °C. Las imágenes muestran que a 700 y 800 °C se forman NTC de capas múltiples bien definidos, el diámetro externo promedio es aproximadamente de 60 nm a 700 °C y 50 nm a 800 °C. Cuando la temperatura de síntesis se incrementa a 900 °C, el diámetro externo aumenta hasta 250 nm y la morfología de la nanoestructura cambia, observándose mayor cantidad de defectos en la superficie de los NTC. A 1000 °C se observa que las paredes de los NTC se encuentran destruidas en algunas secciones y se aprecia la presencia de carbono amorfo.



**Figura 4.2 a) Comparación de los espectros Raman de los NTC de  $\alpha$ -pineno a las diferentes temperaturas de síntesis, b) Grafico de la relación de la intensidad de las bandas D y G**

La figura 4.2 a) muestra los espectros Raman para los NTC de capas múltiples a las diferentes temperaturas de síntesis, empleando un láser He-Ne con longitud de onda de 632.8 nm. Se observa en todos los casos la presencia de picos a 1350 cm<sup>-1</sup> y 1590 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las bandas D y G

respectivamente. La banda D indica el estiramiento simétrico de las capas de carbono con simetría  $A_{1g}$  y la cual es prohibida en estructuras gráficas con un ordenamiento perfecto, pero son apreciables cuando existe un desorden en las estructuras de carbón. La banda G corresponde entonces a una simetría  $E_{2g}$  proveniente del estiramiento en el mismo plano de enlaces entre carbono con hibridación  $sp^2$ .

La relación de intensidad de la banda D con respecto a la banda G ( $I_D/I_G$ ) se utiliza comúnmente como referencia del desorden en la muestra de NTC [57]. Para este caso, los valores de dichas relaciones como función de la temperatura se grafican en la figura 4.2 b) donde se observa un punto mínimo aproximadamente de 0.43 a 800 °C correspondiente a la temperatura optima para realizar la síntesis de NTC con menos defectos en la superficie. Se observa también que el desorden se incrementa conforme la temperatura de síntesis se incrementa.

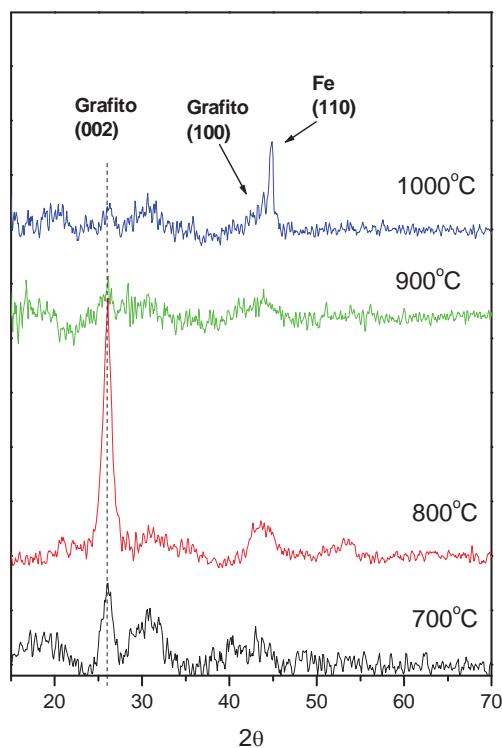


Figura 4.3 Patrones de XRD de los NTC de  $\alpha$ -pineno.

Los resultados de XRD se emplean para determinar el grado de grafitización de los NTC, basados en la distancia espacial para el grafito (3.354 nm). Los picos característicos del grafito aparecen en  $2\theta = 26.65$  y  $42.5$  y corresponden a los planos (002) y (100) respectivamente. Los resultados que muestra la figura 4.3 indica la intensidad del pico de grafito (002) característico del ordenamiento hexagonal. Conforme se incrementa la temperatura de síntesis de 700 a 1000 °C se observa un máximo en el ordenamiento de las capas del grafito a 800 °C, por lo que se selecciona esta temperatura como la optima para la síntesis de NTC, y se corrobora con los análisis de espectroscopia raman de acuerdo a las intensidades de las bandas D y G.

#### 4.1.2 $\beta$ -Pineno

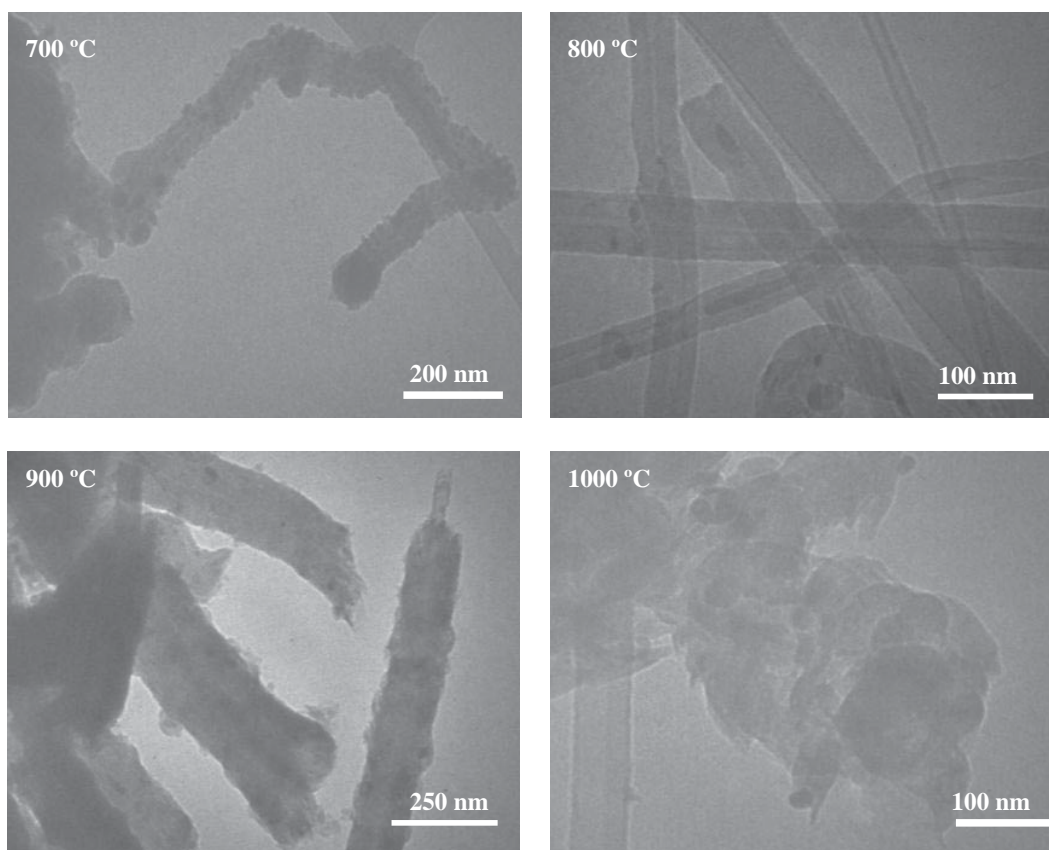
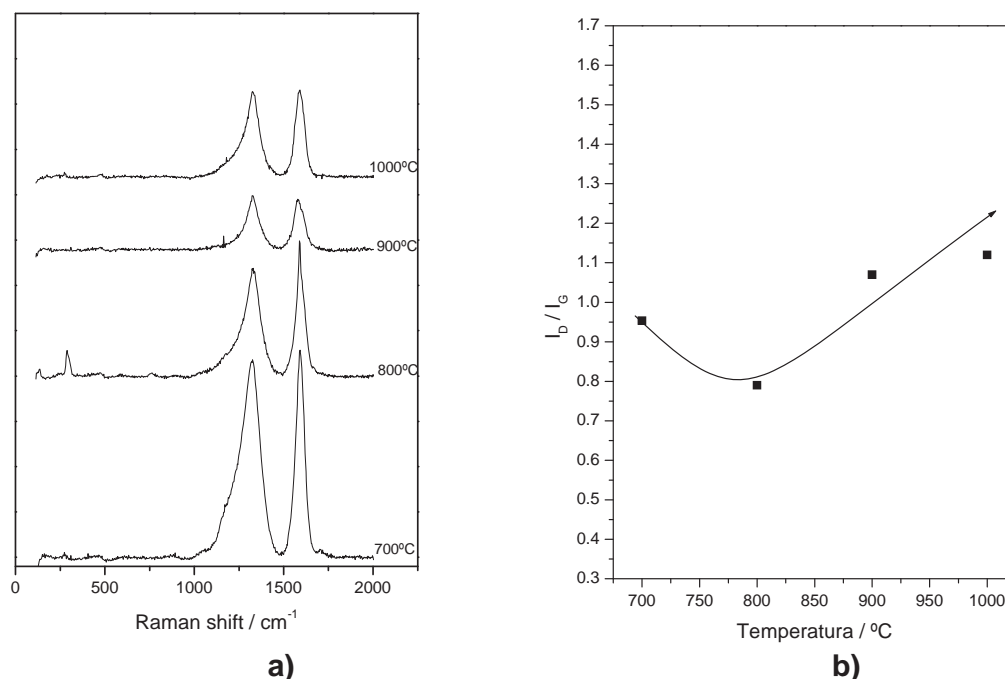


Figura 4.4 Imagen de TEM de NTC de capas múltiples de  $\beta$ -pineno.

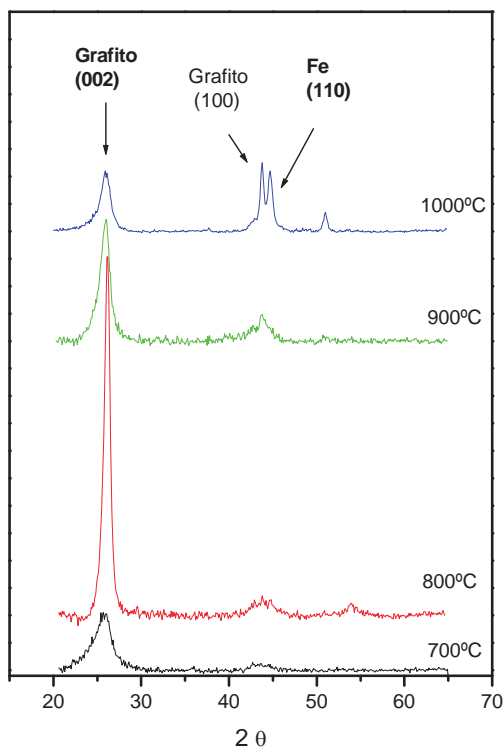
La figura 4.4 muestra una secuencia de imágenes de TEM, de los NTC sintetizados con  $\beta$ -pineno en el intervalo de temperatura de 700 a 1000 °C tomadas de la parte central del tubo vycor después del spray pyrolysis. Las imágenes muestran que a 700 °C se forman NTC con un diámetro promedio de 60 nm, poco definidos con defectos y presencia de partículas de metal, producto del catalizador en la superficie. A 800 °C se observan NTC de capa múltiple bien definidos, de diámetro promedio 40 nm, con partículas metálicas atrapadas al interior del tubo. Cuando la temperatura de síntesis se incrementa a 900 °C, el diámetro se incrementa hasta 150 nm y cambia la morfología del nanotubo, observándose que los NTC se encuentran con gran cantidad de defectos especialmente en los extremos. A 1000 °C se observa un aglomeramiento de carbono amorfo y grafito, incluyendo partículas metálicas y algunos NTC incipientes brotando de los cúmulos de carbono.



**Figura 4.5 a) Comparación de los espectros Raman de los NTC de  $\beta$ -pineno a las diferentes temperaturas de síntesis, b) Grafico de la relación de la intensidad de las bandas D y G**

En la figura 4.5 a) se muestran los espectros Raman donde se observa para todos los casos la presencia de las picos a 1350 cm<sup>-1</sup> y 1590 cm<sup>-1</sup>

correspondientes a las bandas D y G respectivamente. Al graficar la relación de intensidad de la banda D con respecto a la banda G ( $I_D/I_G$ ) con como función de la temperatura, figura 4.5 b), se observa un mínimo en el punto 0.79 a 800 °C correspondiente entonces a una temperatura optima para realizar la síntesis de NTC. La tendencia de la relación de las intensidades de las bandas D y G es similar a la que se observa cuando se emplea  $\alpha$ -pineno.



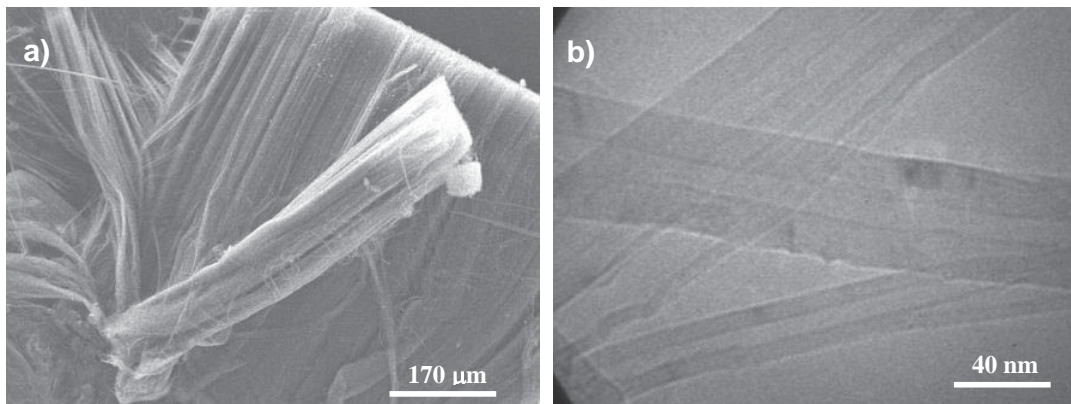
**Figura 4.6 Patrones de XRD de los NTC de  $\beta$ -pineno.**

En la figura 4.6 se observa el pico característico para el plano de grafito (002) para todos los casos. El patrón de difracción de rayos-X correspondiente a la muestra sintetizada a 800 C, se muestra el mejor ordenamiento de la estructura del grafito. Conforme se incrementa la temperatura de síntesis, el pico correspondiente a el plano de grafito (100) se vuelve mas intenso y disminuye el plano (002). A 1000 °C se observa además la presencia hierro con el pico (110) con mayor definición debido al crecimiento de los cristales por la nucleación a alta temperatura.

Una vez que se realizó la síntesis de NTC con ambos terpenos como fuente de carbono y ferroceno como catalizador en el intervalo de temperatura de 700 a 1000 °C, se elige entonces el material que presentó las mejores características para los fines que persigue este trabajo como se describe a continuación.

#### 4.1.3 NTC en condiciones óptimas

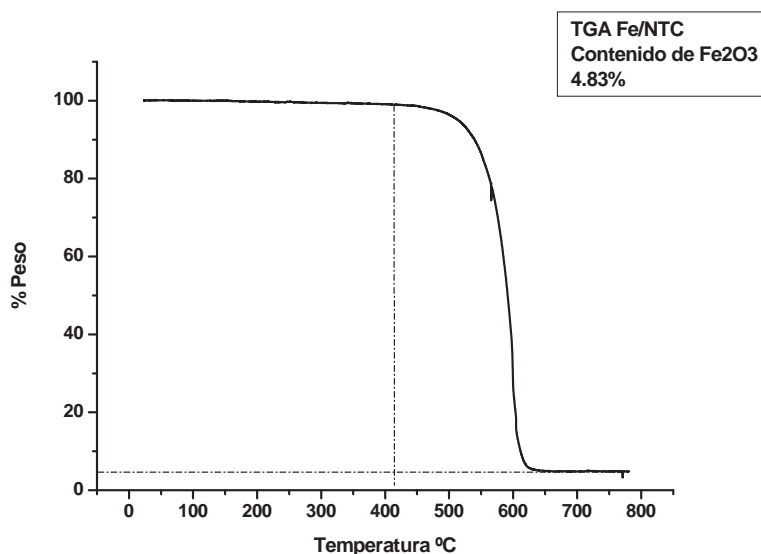
En la caracterización por SEM figura 4.7 a) se aprecia el crecimiento de NTC de capas múltiples con morfología similar a fibras de longitud mayor a 500  $\mu\text{m}$ , y la presencia de partículas metálicas en la parte superior de los mismos. Un análisis EDAX posterior mostró un contenido de aproximadamente 4.3 % en peso de hierro. Por otro lado, la imagen de microscopía electrónica de transmisión, figura 4.7 b), muestra la formación de NTC de capas múltiples bien definidos con un diámetro externo promedio de 50 nm e interno aproximadamente de 5 nm. Se observa también la presencia de partículas metálicas atrapadas al interior de los NTC.



**Figura 4.7 a) Imagen de SEM, y b) TEM de los NTC de capas múltiples de  $\alpha$ -pineno.**

El análisis de TGA (figura 4.8) muestra que los NTC de capas múltiples de  $\alpha$ - pineno sintetizados a 800 °C comienzan el proceso de oxidación térmica a partir de 400 °C; la pérdida de masa se acelera a partir de 500 °C debido a la combustión del grafeno, hasta que a 600 °C el proceso se estabiliza y se

obtiene un residuo correspondiente a óxido ferrico aproximadamente de 4.83% en peso. Haciendo referencia a los patrones de XRD de la muestra, no se detecta algún pico característico que nos indique la presencia de óxido ferrico, por lo tanto, convirtiendo % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenido, a % Fe real presente en los NTC, se obtiene un 3.37% como el contenido total de Fe.



**Figura 4.8 Perfil de TGA de la muestra de NTC de capas múltiples de  $\alpha$ -pineno.**

Andrews y colaboradores realizaron un estudio en el que proponen un mecanismo de crecimiento de NTC a partir de fuentes botánicas de carbono tales como alcanfor, canfeno y análogos. Se discuten las diferencias entre un mecanismo denominado “de adición de anillo” y otro denominado “de descomposición”. El primero sugiere que las moléculas del hidrocarburo se adsorben sobre las partículas catalíticas de manera que la estructura gráfica se puede formar por eliminación de hidrógeno. El segundo sugiere que el hidrocarburo se descompone catalíticamente sobre la superficie de la nanopartícula metálica hasta que esta se satura y se inicia la formación de los NTC. En este estudio se presentan evidencias que favorecen la ideal del crecimiento de NTC vía descomposición [29].

Los experimentos realizados con  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno no permiten establecer los mecanismos por los cuales el  $\alpha$ -pineno presenta mayor capacidad de formar nanotubos más cristalinos que el  $\beta$ -pineno. En la literatura no se encuentra ningún estudio en el cual sinteticen NTC con estos dos compuestos, por lo que no se tiene una referencia directa del uso de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno en este proceso. Sin embargo, si consideramos el mecanismo de descomposición como el más probable en nuestro estudio, podemos suponer que la forma en que se fragmentan el  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno es diferente. En la reacción de ozonólisis se describen dos mecanismos de reacción diferentes: el  $\alpha$ -pineno es oxidado por el ozono vía apertura de anillo, mientras que el  $\beta$ -pineno no presenta tal apertura y únicamente se observa el rompimiento del doble enlace exterior [58]. Haciendo una analogía con esta reacción, podemos suponer que la pirólisis de  $\alpha$ -pineno genera fragmentos que son más adecuados para el crecimiento de NTC.

Adicionalmente, Loreto y Colaboradores reportan la fragmentación de  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno estudiada por espectroscopia de masas. En los espectros de masas se pueden observar la abundancia relativa de cada fragmento. Así ambos compuestos producen moléculas con 93, 79, 65, 51,37 y 28 UMA que corresponden a la presencia de fragmentos  $C_7$ ,  $C_6$ ,  $C_5$ ,  $C_4$ ,  $C_3$  y  $C_2$  respectivamente, y que representan la cantidad de átomos de carbono en el fragmento producido. La abundancia relativa de estos fragmentos es diferente: para el  $\alpha$ -pineno, los más abundantes son los que contienen 6 y 7 átomos de carbono, mientras que para el  $\beta$ -pineno, los más abundantes son los que contienen 7 y 3 átomos de carbono. Este hecho nos permite suponer que los fragmentos con mayor contenido de átomos de carbono son más eficientes para producir NTC cristalinos que los fragmentos más pequeños [59].



## 4.2 Nanopartículas depositadas sobre NTC sin purificar

Las nanopartículas metálicas, se depositaron sobre la superficie de los NTC mediante goteo soluciones de sales precursoras y la reducción posterior con  $\text{NaBH}_4$ . Finalmente el material obtenido se lavo, filtro, seco e hizo tratamiento térmico en atmósfera  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . A continuación se presentan los resultados de la caracterización de estos materiales.

### 4.2.1 Nanopartículas de Ni (Ni-Fe/NTC)

La figura 4.10a) muestra la caracterización mediante SEM donde se aprecian agregados de Ni de diferentes tamaños soportados sobre varios NTC. En la figura 4.10 b), que corresponde al análisis por TEM, se observa con mayor detalle las nanopartículas de Ni sobre las paredes externas de los NTC. Se aprecia que las partículas de Ni tienen un diámetro aproximado de 20 nm y se encuentran dispersas a lo largo del nanotubo. El tamaño de las nanopartículas es consecuencia de procesos de nucleación que ocurren debido a la temperatura a la que se realizó la depositación.

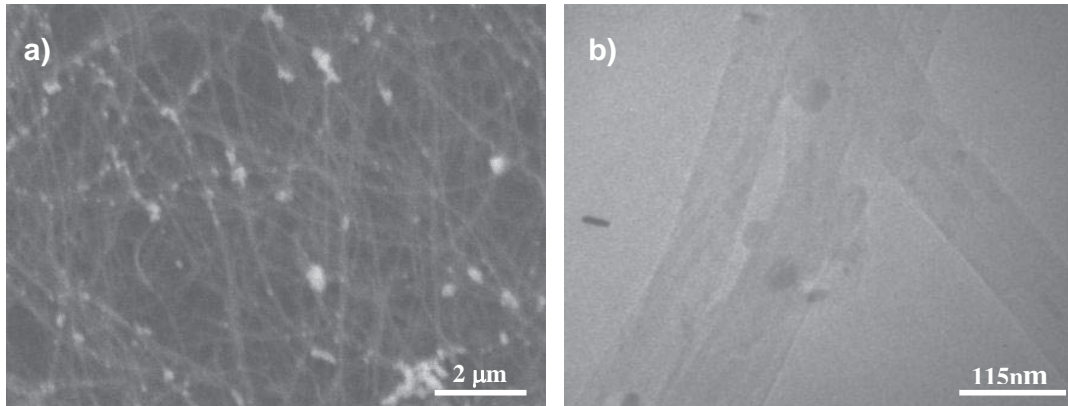


Figura 4.9 a) Imagen de SEM y b) TEM del catalizador Ni-Fe/NTC.

El patrón de XRD que se muestra en la figura 4.10a indica nuevamente la presencia del pico característico para el plano (002) de grafito. Los picos que se esperarían para Ni no se encuentran bien definidos, lo que denota que el material no es cristalino. Se observa un incremento de la señal aproximadamente en  $2\theta = 43.5$ . Este pico puede asignarse a Ni en el plano

(111) [60], o bien indica la presencia de óxido de Ni con el plano (200) en  $2\theta = 43.3$  [61]. La forma e intensidad del pico es característica de Ni encapsulado en carbono [62], aunque lo más probable es que el pico sea un traslape de ambos picos característicos para Ni y NiO.

En el análisis de TGA (figura 4.10b) se observa que la oxidación térmica del catalizador Ni-Fe/NTC comienza a partir de los 400 °C, la combustión del material inicia a partir de 500 °C, este proceso se estabiliza después de 600 °C. La presencia de NiO en los NTC nos hace suponer que aunque el tratamiento térmico logró la reducción completa del Ni, este se oxidó parcialmente debido a el contacto con el oxígeno del ambiente. El residuo que se obtiene al final del TGA, corresponde a una mezcla de óxidos de Fe y Ni de 15.14% en peso, cuantificando % Ni real en la muestra se obtiene un valor de 7.33%.

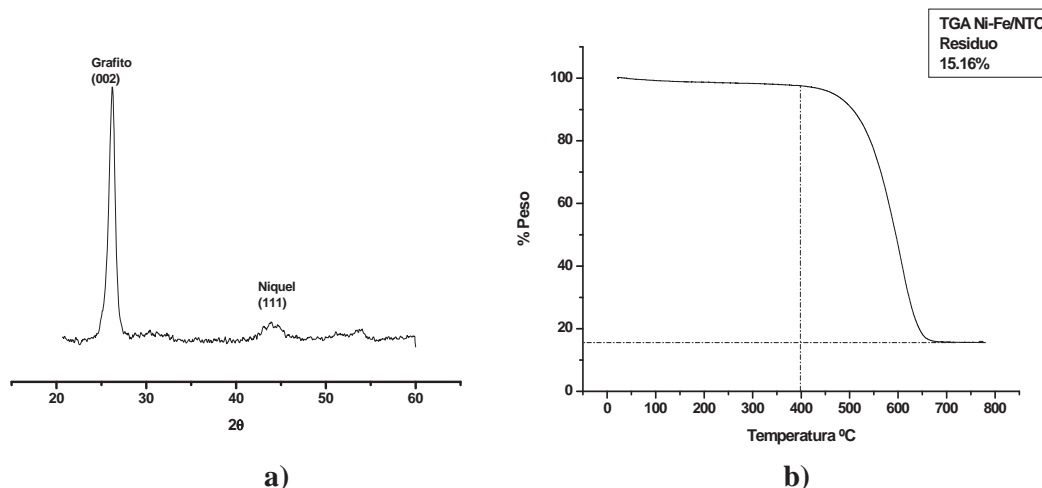
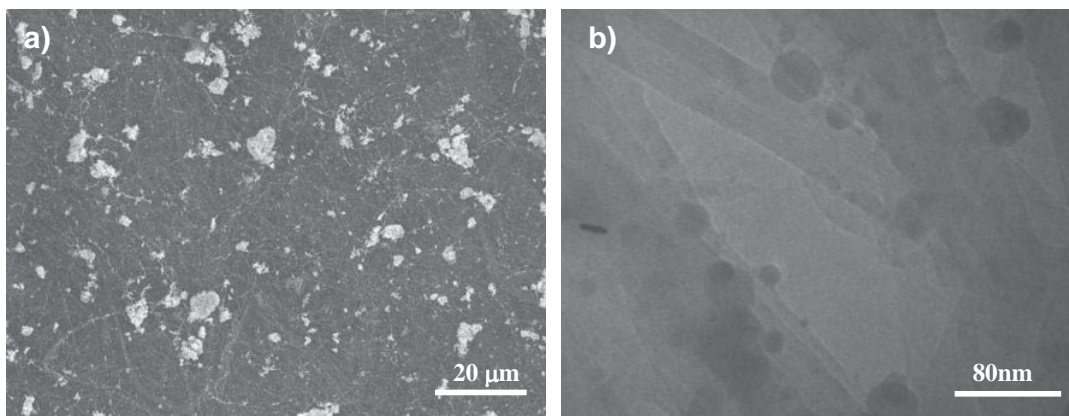


Figura 4.10 a) Patrón de XRD y b) gráfico de TGA del catalizador Ni-Fe/NTC.

#### 4.2.2 Nanopartículas de Pd (Pd-Fe/NTC)

En la imagen de la caracterización por SEM figura 4.11 a), se aprecian grandes cúmulos segregados de Pd abarcando gran cantidad de NTC, mientras que en la figura 4.11 b), se observa la imagen de TEM donde se corrobora la deposición de las nanopartículas de Pd sobre las paredes externas de los NTC. Aquí se aprecia que las partículas de paladio tienen un diámetro aproximado de 50 nm y se encuentran dispersas a lo largo del nanotubo. El tamaño de las nanopartículas es consecuencia de procesos de nucleación que ocurren debido a la temperatura a la que se realizó la depositación.



**Figura 4.11 a) Imagen de SEM y b) TEM del catalizador Pd-Fe/NTC.**

El patrón de XRD que se muestra en la figura 4.12a indica la presencia del pico característico para el plano (002) de grafito, además de los picos bien definidos para los planos de Pd (111) y (200) en  $2\theta = 40.15$  y  $46.70$  respectivamente [60]. La intensidad y forma de los picos indican que el material depositado sobre la superficie de los NTC es altamente cristalino. No se observa la presencia de algún pico característico que indique la presencia de óxido de Pd, por lo que se intuye que el tratamiento térmico fue efectivo para la reducción completa del Pd presente en los NTC.

Tomando en cuenta la información obtenida del análisis del patrón de XRD, se realiza un análisis de TGA (figura 4.12b). El grafico obtenido indica

que la oxidación térmica del catalizador Pd-Fe/NTC inicia a partir de los 400 °C, la combustión del material se hace evidente a partir de los 500 °C, y finalmente a 600 °C se ha eliminado el grafito presente en la muestra. Se obtiene como residuo una mezcla de óxidos de Fe y Pd, aproximadamente de 15.56% en peso. Se considera para este caso que el óxido de Pd presente en la mezcla es el PdO, que es el más estable. Al realizar el cálculo del % Pd real en la muestra se obtiene un valor de 9.32%.

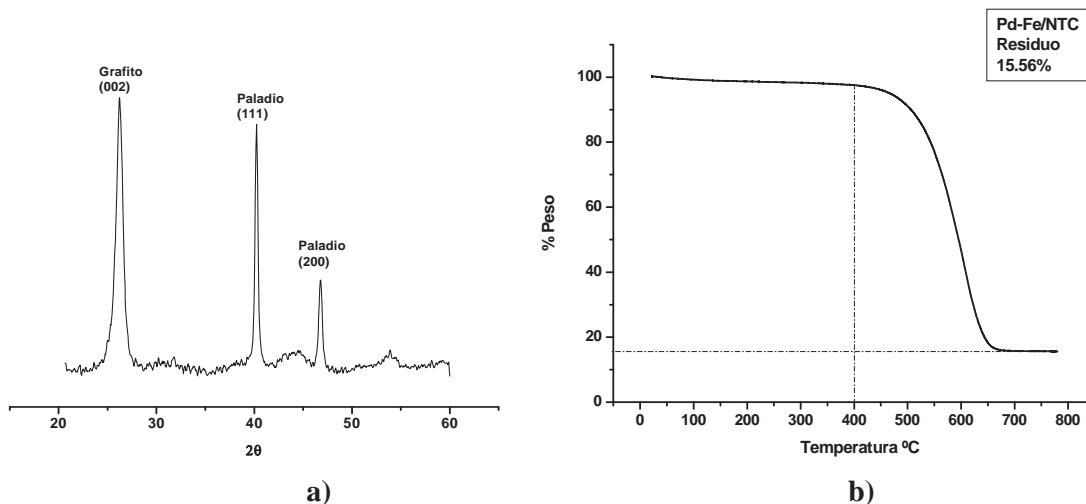
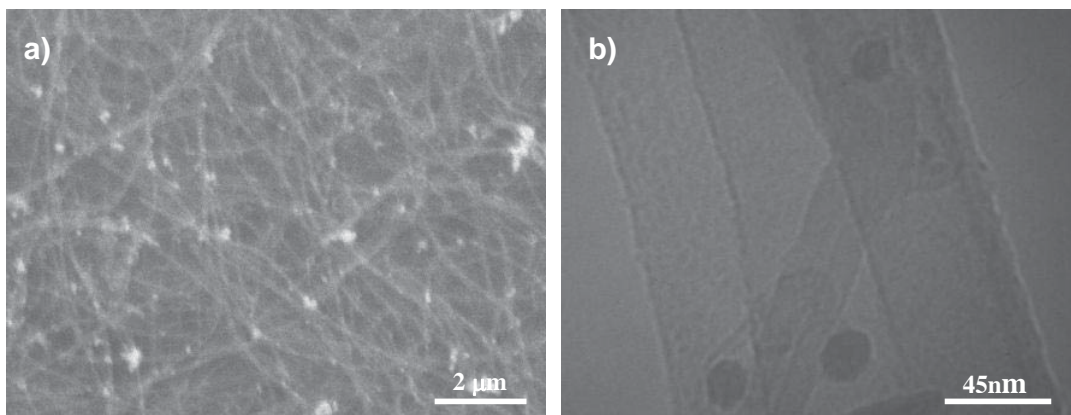


Figura 4.12 a) Patrón de XRD y b) gráfico de TGA del catalizador Pd-Fe/NTC.

### 4.2.3 Nanopartículas de Rh (Rh-Fe/NTC)

La figura 4.13 a) muestra la caracterización mediante SEM donde se aprecian pequeños aglomeramientos de Rh sobre los NTC, el metal se encuentra bastante segregado sobre la superficie de la muestra y su distribución no es uniforme. La figura 4.13 b), muestra la imagen de TEM donde se corrobora la deposición de las nanopartículas de Rh sobre las paredes externas de los NTC. Aquí se aprecia que las partículas de rodio tienen un diámetro aproximado de 15 nm y se encuentran segregadas a lo largo del nanotubo. El tamaño de las nanopartículas es consecuencia de procesos de nucleación que ocurren debido a la temperatura a la que se realizó la depositación.



**Figura 4.13 a) Imagen de SEM y b) TEM del Catalizador Rh-Fe/NTC.**

El patrón de XRD que se muestra en la figura 4.14a indica la presencia del pico intenso característico para el plano (002) de grafito, además del pico bien definido para el plano de Rh (111) en  $2\theta = 41.11$  y un pico con mucho menor intensidad para el plano (200) en  $2\theta = 47.83$  [60]. La intensidad y forma de los picos indica que el material depositado sobre la superficie de los NTC es cristalino, y no se observa la presencia de algún pico característico que indique la presencia de óxido de Rh. Por lo tanto, el tratamiento térmico logra reducir completamente las nanopartículas de Rh presentes sobre los NTC.

El análisis de TGA (figura 4.14b) indica que la temperatura a la cual inicia la oxidación térmica del catalizador Rh-Fe/NTC es 300 °C, después de esa temperatura comienza a perder masa lentamente hasta una temperatura de 450 °C. Esta pérdida de masa se atribuye a la presencia de las nanoparticulas de Rh, y como éstas catalizan la oxidación del mismo soporte debido a las condiciones en las que se efectuó el TGA. Posteriormente la pérdida de masa se acelera hasta llegar a un valor constante a 630 °C. El residuo obtenido al final del TGA consiste en una mezcla de óxidos de Fe y Rh 14.94% en peso, el oxido de Rh presente en la mezcla es Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al realizar el calculo del % Rh real en la muestra se obtiene un valor de 8.22%.

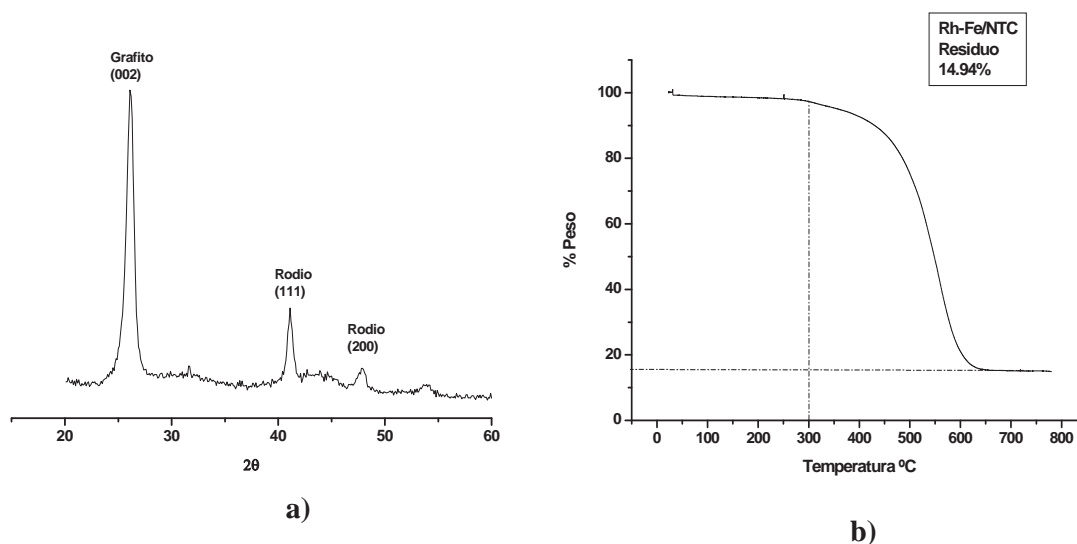


Figura 4.14 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Rh-Fe/NTC.

### 4.3 Nanopartículas depositadas sobre NTC purificados

En esta ocasión las nanopartículas metálicas, se depositaron sobre la superficie de los NTC mediante la adición de soluciones acuosas de las sales precursoras en una dispersión de NTC en agua tridestilada y posterior reducción con  $\text{NaBH}_4$ , finalmente el material obtenido se lavo, filtro, seco a  $60^\circ\text{C}$  durante 12 hrs.

#### 4.3.1 Nanopartículas de Ni (Ni/NTC)

En las imágenes de SEM (figura 4.15a) se presentan los NTC bien definidos y en la figura 4.15b, que es una imagen con mayor amplificación, se observan algunos cúmulos sobre la superficie los cuales se sugiere que son de Ni. Lo anterior se comprueba con las imágenes de TEM (figura 4.16) y el mapeo correspondiente (figura 4.17), donde se aprecian mejor la morfología de las nanopartículas de Ni a diferentes amplificaciones. En este mapeo se detectó también oxígeno en el mismo campo donde se encuentra el Ni, lo que hace suponer que el material depositado en la superficie del nanotubo corresponde a un óxido de níquel.

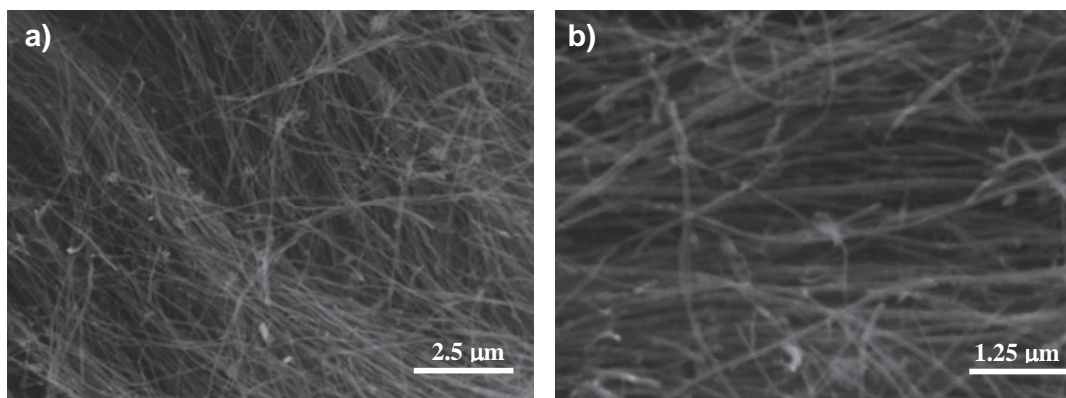
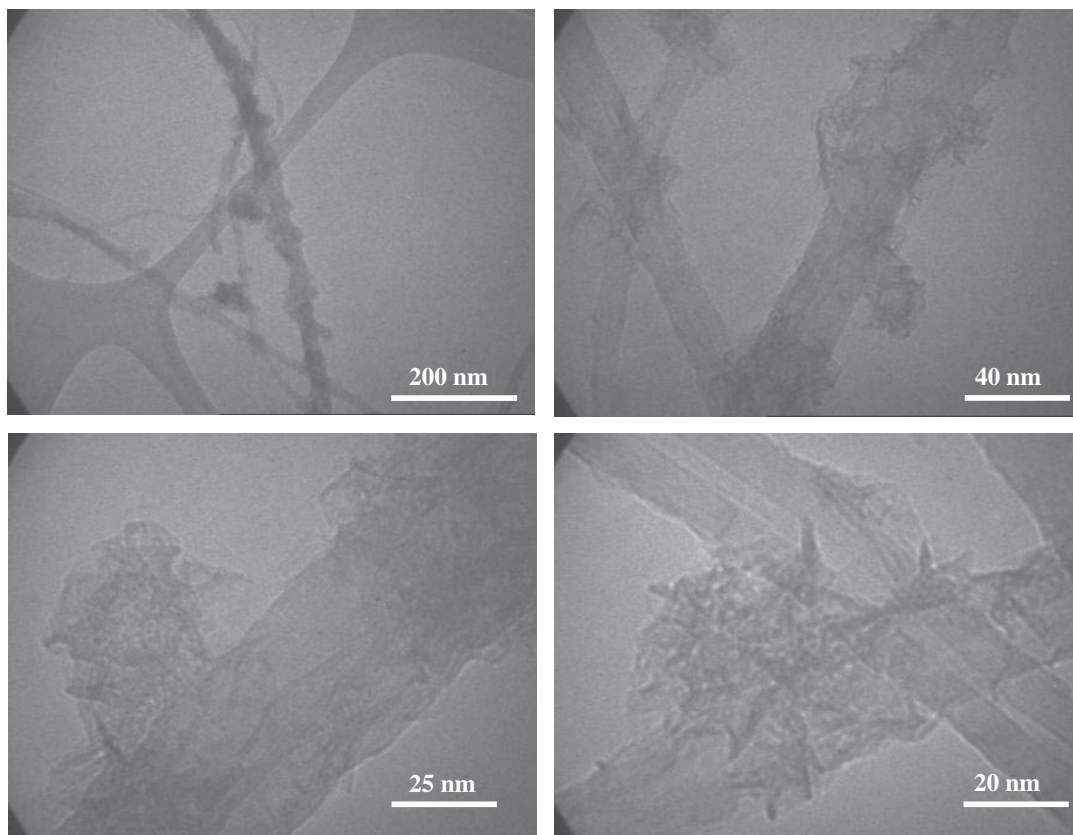


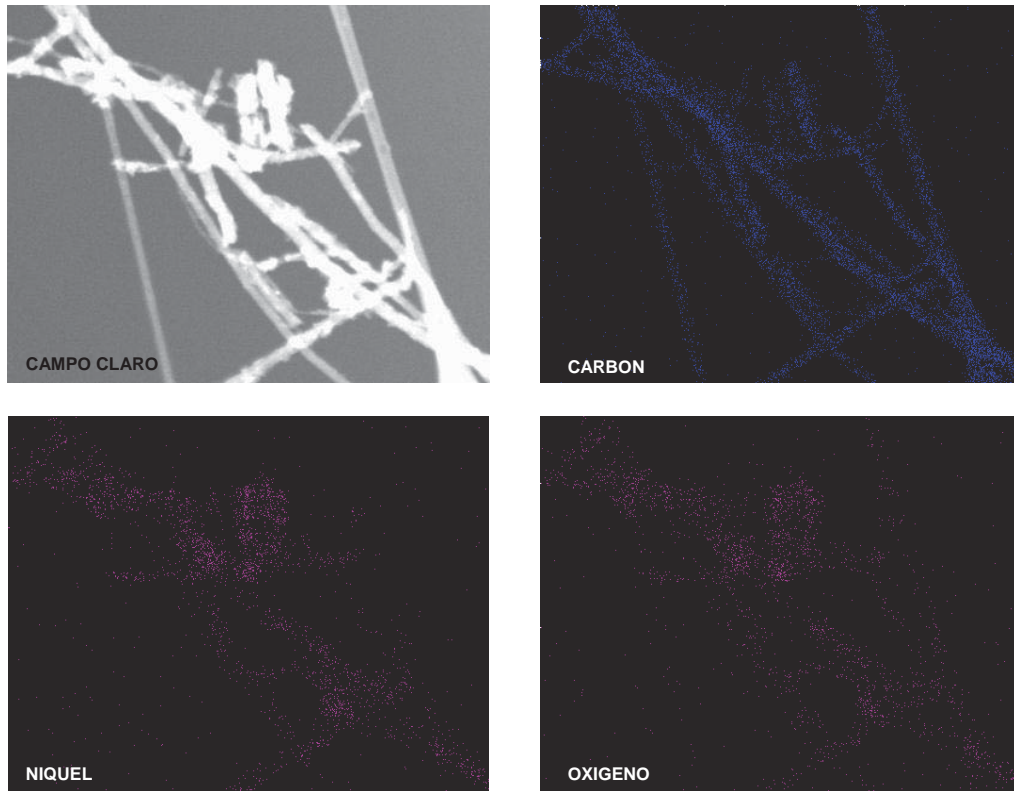
Figura 4.15 Imágenes de SEM a) baja y b) amplificación del catalizador Ni/NTC.





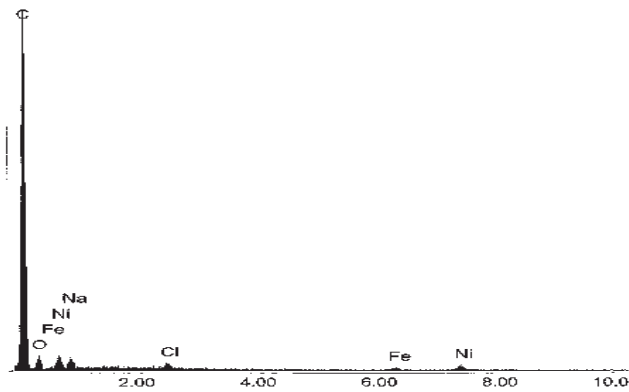
**Figura 4.16** Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones del catalizador Ni/NTC.





**Figura 4.17** Imágenes de mapeo del catalizador Ni/NTC.

Los resultados del análisis EDAX (figura 4.18) muestran que el contenido de Ni presente en la sección de la muestra donde se efectuó el análisis es de 5.01 % en peso, además se detectan otras especies presentes en la muestra como impurezas (Fe 1.8%, Na, Cl y O).



**Figura 4.18** Análisis EDAX del catalizador Ni/NTC.

El patrón de XRD que se muestra en la figura 4.19a indica nuevamente la presencia del pico característico para el plano (002) de grafito, además de una señal cuyo máximo se encuentra en  $2\theta = 43.5$ . Este pico puede asignarse a Ni en el plano (111) [60], o bien indica la presencia de óxido de Ni con el plano (200) en  $2\theta = 43.3$  [61]. La forma e intensidad del pico es característica de Ni encapsulado en carbono [62], aunque lo más probable es que el pico sea un traslape de ambos picos característicos para Ni y NiO, lo cual justifica también las imágenes obtenidas por el mapeo elemental.

En el análisis de TGA (figura 4.19b) se observa que la oxidación térmica del catalizador Ni/NTC comienza a partir de los 350 °C, la combustión del material inicia a partir de 400 °C, este proceso se estabiliza después de 600 °C. Este comportamiento se debe a que la estructura de los NTC fue atacada por un ácido fuerte afectando la estructura de las hojas de grafeno que forman las paredes de los NTC, El residuo que se obtiene al final del TGA, corresponde a una mezcla de óxidos de Fe y Ni de 7.23% en peso. El análisis EDAX muestra que el contenido de Fe remanente en la muestra es de 1.87% en peso y se encuentra principalmente ocluido al interior de los NTC en forma de carburo de Fe. Al realizar el cálculo del % Ni real en la muestra se obtiene un valor de 3.3%.

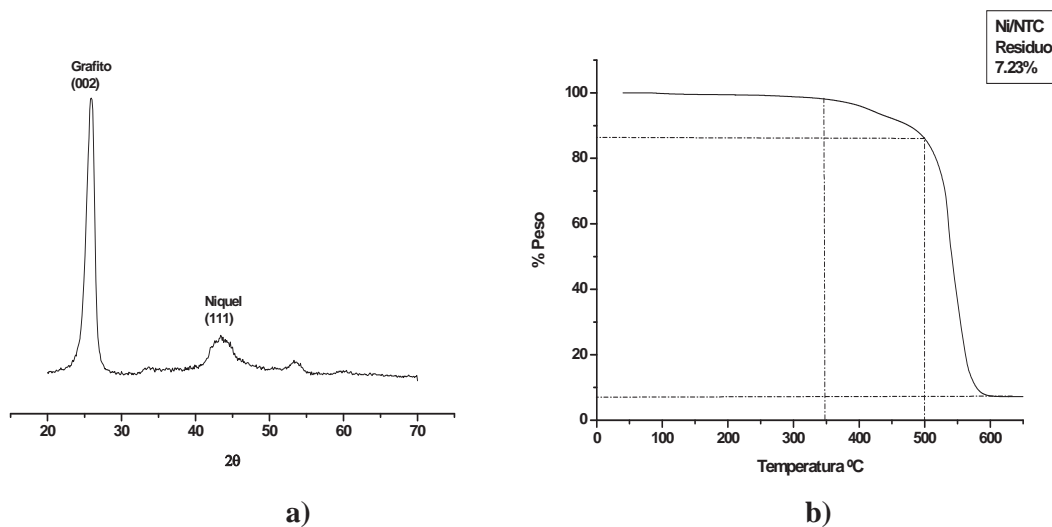


Figura 4.19 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Ni/NTC.

### 4.3.2 Nanopartículas de Pd (Pd/NTC)

En las imágenes de SEM (figura 4.20a) se presentan los NTC bien definidos y en la figura 4.20b, a una mayor amplificación, se observan algunos cúmulos de material segregado sobre la superficie, los cuales se sugiere que son de Pd. Lo anterior se comprueba con el análisis EDAX (figura 4.21) que muestra que el contenido de Pd presente en la sección de la muestra donde se efectuó el análisis es aproximadamente del 5.7% en peso. Además se detectan otras especies presentes en la muestra como impurezas (Fe 1.88%, Na).

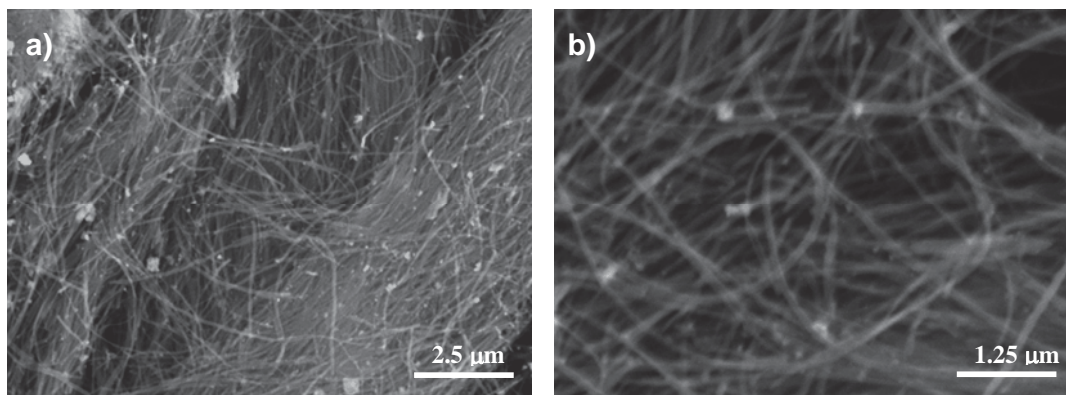


Figura 4.20 Imágenes de SEM a) baja y b) amplificación del catalizador Pd/NTC.

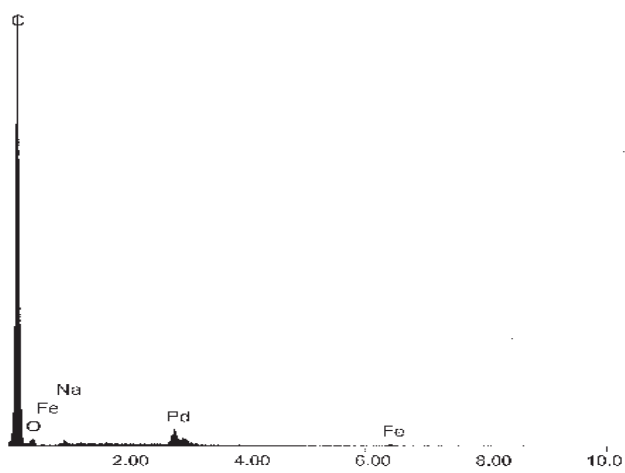
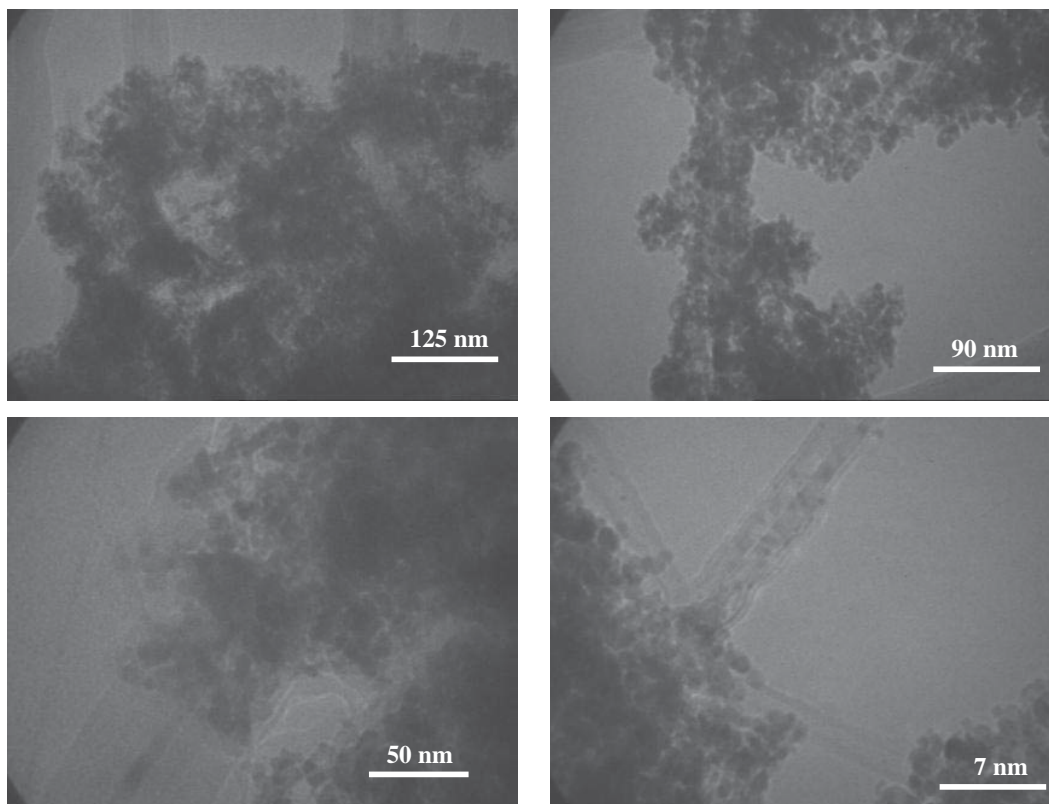


Figura 4.21 Análisis EDAX del catalizador Pd/NTC.

En las imágenes de TEM (figura 4.22) se muestra con mayor detalle los NTC con material aglomerado a lo largo de toda su superficie. Se logran definir claramente las nanopartículas de Pd, con diámetros que fluctúan entre 0.5 y 1.5 nm. La determinación de los diámetros se hizo mediante inspección visual y medición sobre las imágenes de TEM.



**Figura 4.22** Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones del catalizador Pd/NTC.

El patrón de XRD que se muestra en la figura 4.23a indica nuevamente la presencia del pico intenso característico para el plano (002) de grafito y pico mas pequeño para el plano (100), además del pico bien definido para el plano de paladio (111) en  $2\theta = 40.15$  y unos picos con mucho menor intensidad para el plano (200) y (220) en  $2\theta = 46.70$  y  $68.19$  respectivamente [60]. La intensidad y forma de los picos que se observan en el patrón indican que el material depositado sobre la superficie de los NTC es cristalino y no se observa la presencia de algún pico característico que indique la presencia de óxido de

Pd. Por lo expuesto anteriormente se intuye que el  $\text{NaBH}_4$  fue suficiente para lograr la reducción completa del Pd presente en los NTC.

El gráfico obtenido del análisis de TGA (figura 4.23b), indica que la oxidación térmica del catalizador Pd/NTC inicia a partir de los 200 °C, como efecto de la interacción entre la nanopartícula de Pd con el soporte, es decir, el Pd aglomerado sobre los NTC comienza a favorecer la oxidación del material. A partir de los 450 °C la combustión del material se hace evidente, y finalmente, a 600 °C se ha eliminado el grafito presente en la muestra. Se obtiene como residuo una mezcla de óxidos de Fe y Pd que es aproximadamente de 6.1% en peso. Se considera para este caso que el óxido de Pd presente en la mezcla es el PdO que es el más estable, haciendo el cálculo del % Pd real en la muestra se obtiene un valor de 3.5%.

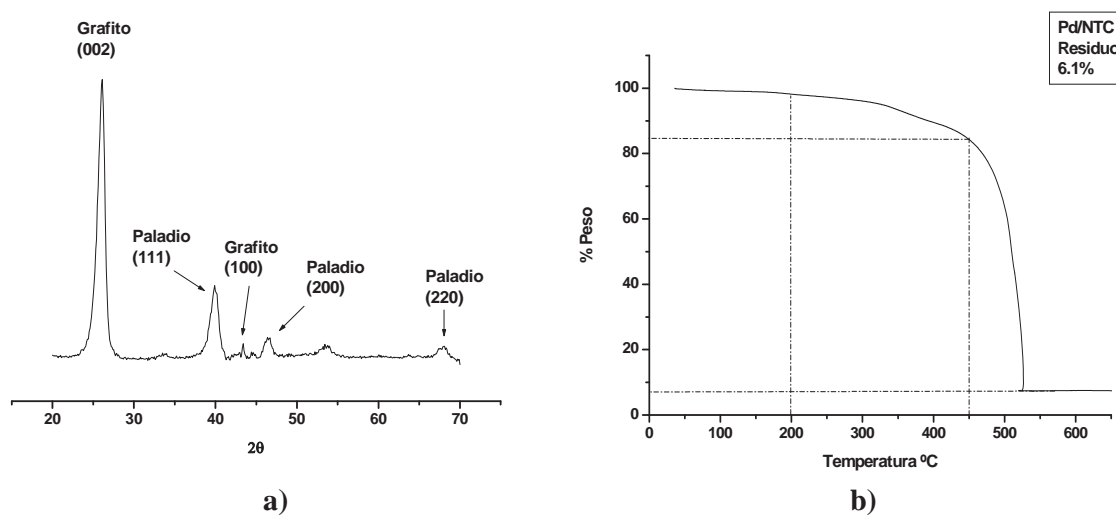


Figura 4.23 a) Patrón de XRD y b) gráfico de TGA del catalizador Pd/NTC.

### 4.3.3 Nanopartículas de Rh (Rh/NTC)

En las imágenes de SEM (figura 4.24a) se observan NTC bien definidos, en la figura 4.24b, con una mayor amplificación, se observan algunos cúmulos de material segregado sobre la superficie, los cuales se sugiere que son de Rh. Esto se comprueba con el análisis EDAX (figura 4.25) que muestra que el contenido de Rh presente en la sección de la muestra donde se efectuó el análisis es aproximadamente del 5.17% en peso. Además se detectan otras especies presentes en la muestra como impurezas (Fe 2.1%, Na).

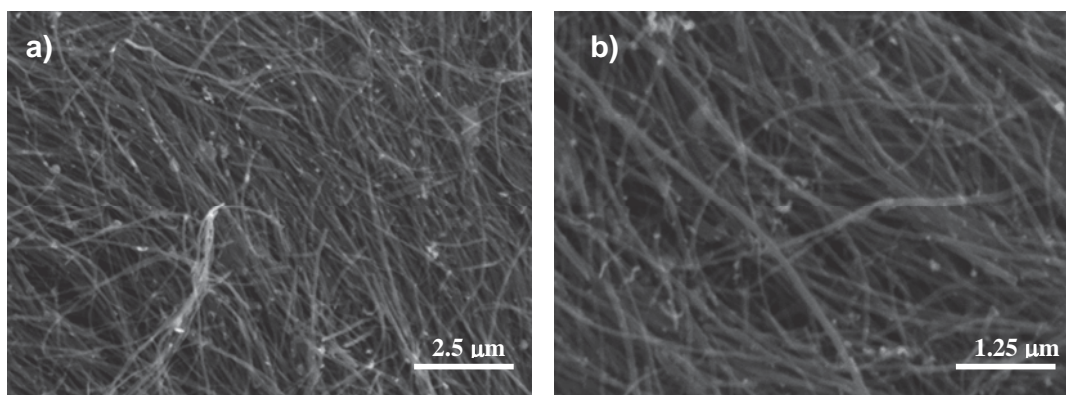


Figura 4.24 Imágenes de SEM a) baja y b) amplificación del catalizador Rh/NTC.

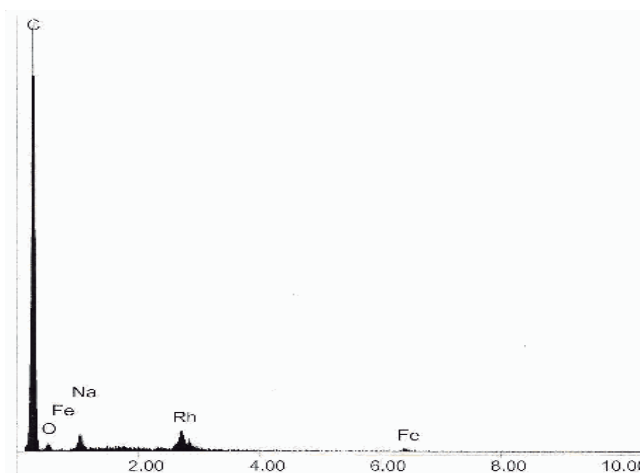
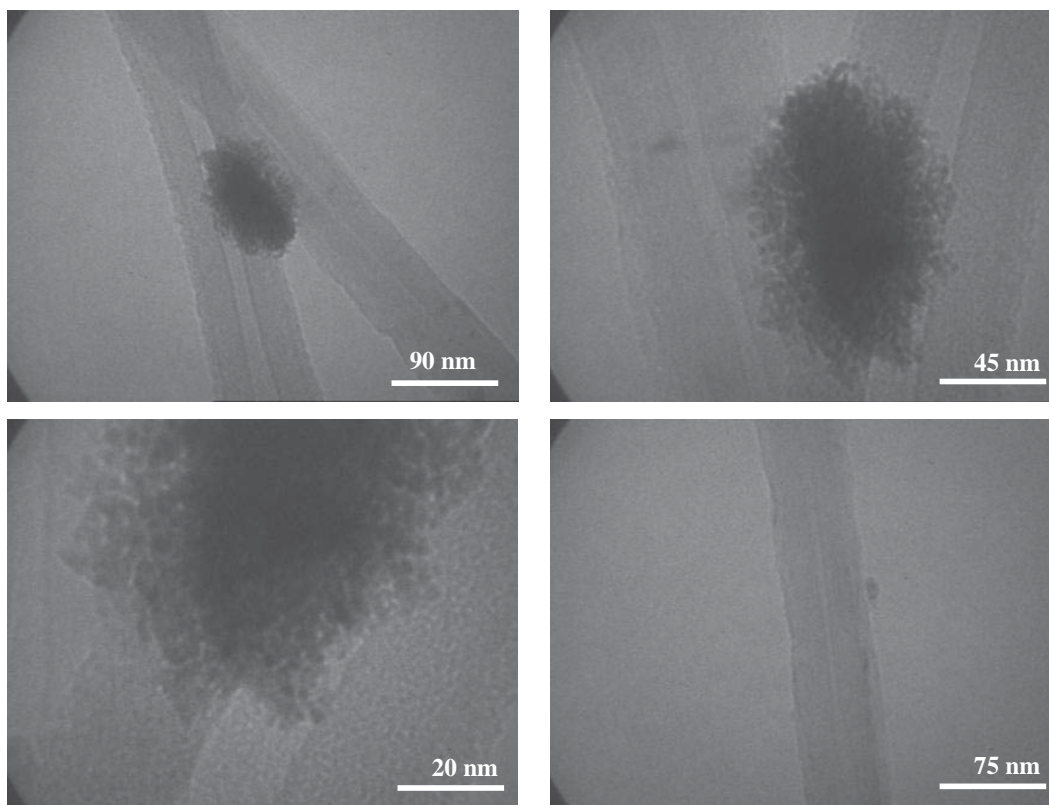


Figura 4.25 Análisis EDAX del catalizador Rh/NTC.



En las imágenes de TEM (figura 4.26) se muestra con mayor detalle los NTC con material aglomerado a lo largo en algunas secciones de la superficie. Se logran definir claramente las nanopartículas de Rh con diámetros que fluctúan entre 0.5 y 1.5 nm, aunque también se pueden encontrar nanopartículas aisladas en la superficie del nanotubo con un diámetro aproximado de 5 nm. La determinación de los diámetros se hizo mediante inspección visual y medición sobre las imágenes de TEM.



**Figura 4.26** Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones del catalizador Rh/NTC.

El patrón de XRD que se muestra en la figura 4.27a indica nuevamente la presencia del pico intenso característico para el plano (002) de grafito, además del pico bien definido para el plano de rodio (111) en  $2\theta = 41.11$  y un picos con menor intensidad para el plano (200) en  $2\theta = 46.70$  [60]. ]. La intensidad y forma de los picos indica que el material depositado sobre la superficie de los NTC, es cristalino, no se observa la presencia de algún pico

característico que indique la presencia de óxido de Rh, por lo que se intuye que el  $\text{NaBH}_4$  fue suficiente para lograr la reducción completa del Rh presente en los NTC.

El análisis de TGA (figura 4.27b) indica que la temperatura a la cual inicia oxidación térmica del catalizador Rh-Fe/NTC es 150 °C, después de esa temperatura comienza a perder masa lentamente hasta una temperatura de 450 °C. Esta pérdida de masa, se atribuye a la presencia de las nanopartículas de Rh, y como éstas catalizan la oxidación del mismo soporte debido a las condiciones en las que se efectuó el TGA. Posteriormente, la pérdida de masa se acelera hasta llegar a un valor constante a 525 °C. El residuo obtenido al final del TGA consiste en una mezcla de óxidos de Fe y Rh 7.14% en peso, el óxido de Rh presente en la mezcla es  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , haciendo el cálculo del % Rh real en la muestra se obtiene un valor de 3.55%.

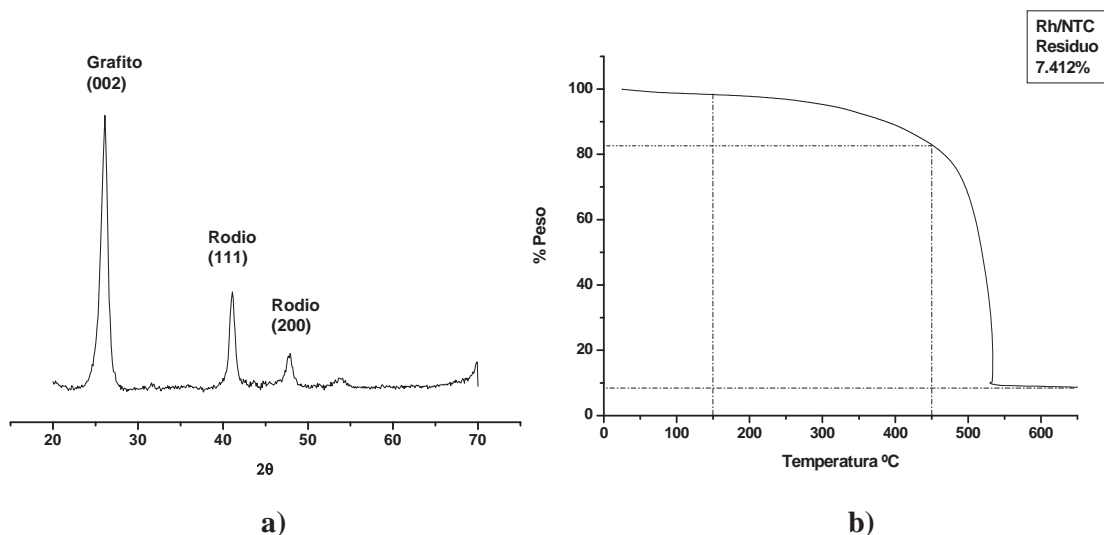


Figura 4.27 a) Patrón de XRD y b) grafico de TGA del catalizador Rh/NTC.



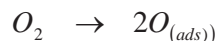
#### 4.4 Reacción de oxidación de CO

Para determinar la actividad de los catalizadores obtenidos, se probaron en la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la experimentación. Además se proponen 2 mecanismos de reacción, el segundo es un caso particular para el Ni que se encuentra parcialmente oxidado.

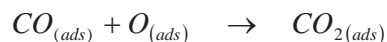
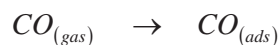
##### 4.4.1 Mecanismo de oxidación de CO

El mecanismo de reacción propuesto para la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> sobre nanopartículas de Ni, Pd y Rh soportadas sobre NTC propone los siguientes pasos elementales [56].

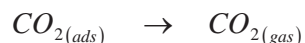
1.- La molécula de oxígeno se quimisorbe sobre las nanopartículas y se disocia en forma homolítica generando el rompimiento del enlace O – O formando dos moléculas de oxígeno con el mismo número de electrones.



2.- La molécula de CO toma el átomo de O disociado y forma una molécula de CO<sub>2</sub>.



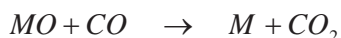
3.- Finalmente la molécula de CO<sub>2</sub> se desorbe de la superficie de la nanopartícula catalítica, regenerando el sitio activo.



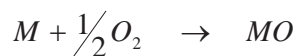
Para el caso del níquel, el cual, como demostraron las imágenes de mapeo el metal se encuentra parcialmente oxidado, el mecanismo de reacción

propuesto sería una reducción y re-oxidación en dos pasos de la siguiente forma [56].

1.- El primer paso para esta reacción es la pérdida de un átomo de oxígeno por parte del óxido metálico para cederlo al CO formando así CO<sub>2</sub>



2.- el segundo paso es la regeneración del óxido metálico reaccionando con el oxígeno presente en la mezcla de reacción.



Donde *M* sería el Ni

La tendencia del óxido de níquel para ceder un átomo de O a el CO debe ser un factor importante para determinar la actividad catalítica del material.

#### 4.4.2 Determinación de actividad catalítica.

Para determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados, se hizo el seguimiento de la reacción de oxidación de CO en presencia de O<sub>2</sub> mediante cromatográfica de gases usando para ello una columna cromatográfica Carbosieve 100/120 MR82734 de 10 ft /1/8 in 5s, Supel Co. 9/12/1997

**Tabla 4.1 Tiempos de retención y factores de peso de los compuestos de la reacción de oxidación de CO**

Compuesto	Tiempo de Retención (min.)	Factor Peso
O <sub>2</sub>	2.93	0.8
CO	3.78	0.67
CO <sub>2</sub>	8.14	0.915

#### 4.4.2.1 Catalizadores sobre NTC sin purificar

Para probar la actividad catalítica de estos materiales, estos se emplearon individualmente en la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno en un intervalo de temperatura definido, se utilizaron 100 cm<sup>3</sup>/min de una mezcla 4% CO, 20% O<sub>2</sub> y 76% He, en volumen.

La figura 4.28 muestra los perfiles de conversión de CO a CO<sub>2</sub> de los catalizadores Ni-Fe/NTC, Pd-Fe/NTC, y Rh-Fe/NTC usando como referencia los Fe-NTC dado que no presentan actividad catalítica significativa en esta reacción. Para el catalizador Ni-Fe/NTC, en el intervalo de temperatura 100 a 350 °C, se obtuvo una conversión máxima del 30% a 350 °C. El catalizador Pd-Fe/NTC se evaluó en el intervalo de temperatura 100 a 220 °C, comenzando a mostrar actividad a partir de los 170 °C y se obtuvo la conversión total de CO a 198 °C. Para el catalizador Rh-Fe/NTC evaluado en el intervalo de temperatura de 100 a 180 °C, comenzó a mostrar actividad a partir de 150 °C, y se obtuvo la conversión total de CO a 169 °C. Los resultados obtenidos para los catalizadores de Pd y Rh son coherentes debido a que precisamente el Pd y el Rh son ampliamente usados en catalizadores de 3 vías [63]. Además, el contenido de metal sobre los NTC, es suficiente para garantizar la conversión total.

En la figura 4.29 se observan las pendientes generadas por la regresión lineal de la constante cinética de velocidad para la ecuación de Arrhenius. Usando estas pendientes, se calcula la energía de activación aparente, las energías de activación aparentes calculadas para los catalizadores: Ni-Fe/NTC, Pd-Fe/NTC y Rh-Fe/NTC, son 15.8, 37.3 y 118.33 kcal/mol respectivamente.

German y Sheintuch, realizaron un estudio teórico para calcular la energía de activación en superficies metálicas (111), obtienen valores de 14.9, 11.1 y 10.1 para Ni, Rh y Pd respectivamente, haciendo evidente la elevada actividad que presenta el Pd para efectuar esta reacción [64]. Zeigarnik y colaboradores realizaron el estudio comparativo de la energía de activación de metales de transición en el paso elemental de 168 reacciones catalíticas sobre monocristales en el plano (111). Para el caso de la reacción de oxidación de

CO, toman como paso elemental la reacción:  $CO + O \rightarrow CO_2$  y obtienen valores de energía de activación de 15.2, 7.3 y 13.1 Kcal /mol para cristales de Ni, Pd y Rh [65].

Los valores encontrados en la experimentación no son próximos a los reportados anteriormente. Esta diferencia se puede explicar en términos de la presencia de otros fenómenos que ocurren en el seno del catalizador, posiblemente la partícula catalítica esté siendo oxidada en lugar de adsorber homolíticamente al oxígeno, así mismo la partícula regresa a su estado metálico por la reducción que sufre por la presencia del CO. La presencia de Fe en la superficie del NTC y el mismo soporte son también factores que se debe considerar. Los fenómenos de transporte como la difusión del gas sobre el catalizador influyen también directamente al momento de calcular las energías de activación aparente.

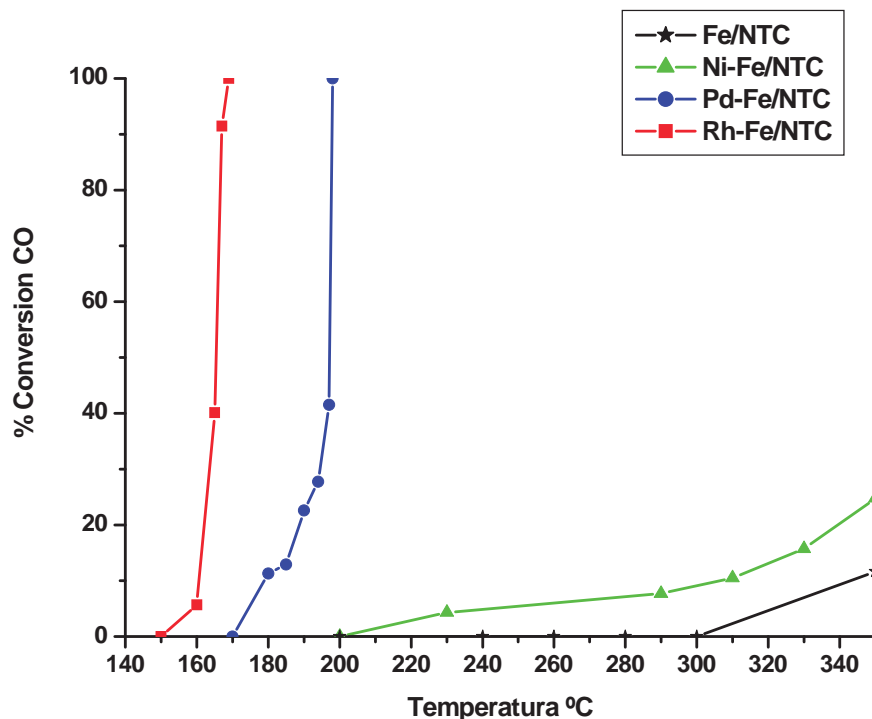


Figura 4.28 Conversión de CO a CO<sub>2</sub> usando NTC sin purificar.

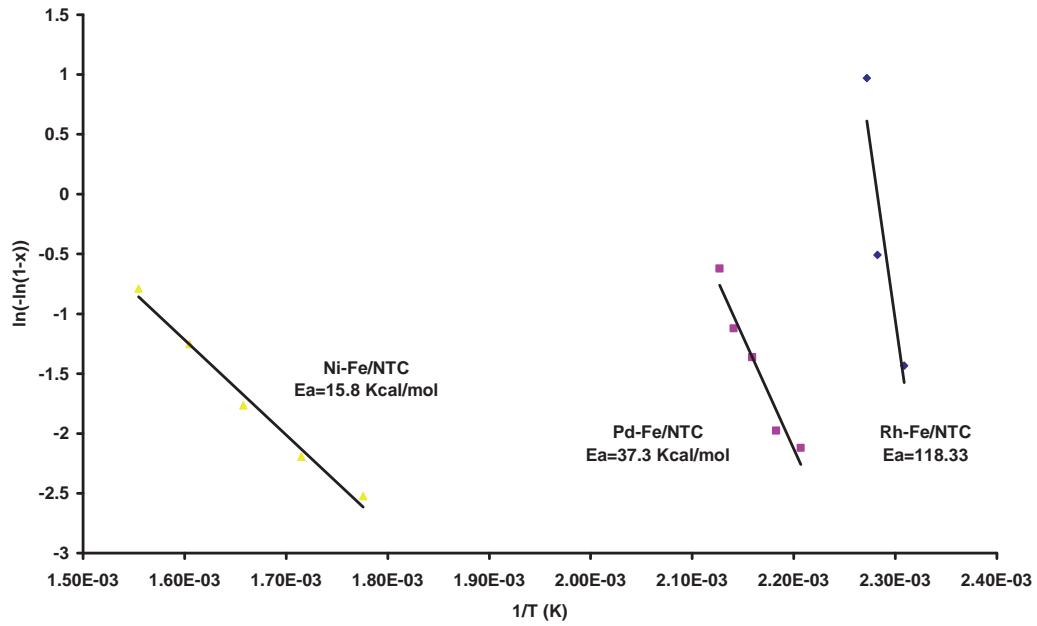


Figura 4.29 Energías aparentes de activación para los catalizadores estudiados.

#### 4.4.2.2 Catalizadores sobre NTC purificados

Para probar la actividad de estos materiales, estos se emplearon individualmente como catalizador en la reacción de oxidación de CO en presencia de oxígeno en un intervalo de temperatura de 100 a 300°C, se utilizaron 100 cm<sup>3</sup>/min de una mezcla 4% CO, 20% O<sub>2</sub> y 76% He, en volumen.

La figura 4.30 muestra los perfiles de conversión de CO a CO<sub>2</sub> de los catalizadores Ni/NTC, Pd/NTC, y Rh/NTC, el catalizador Ni/NTC, se evaluó en el intervalo de temperatura 100 a 300 °C, comenzó a mostrar actividad después 220 °C, se obtuvo la conversión total de CO a 272 °C, el catalizador Pd/NTC se evaluó en el intervalo de temperatura 100 a 180 °C, comenzando a mostrar actividad a partir de los 140 °C, se obtuvo la conversión total de CO a 159 °C, mientras que el catalizador Rh/NTC evaluado en el intervalo de temperatura de 100 a 160 °C, comenzó a mostrar actividad a partir de 110 °C, y se obtuvo la conversión total de CO a 133 °C, el contenido de metal sobre los NTC, es suficiente para garantizar la conversión total del CO que ingresa al reactor, la ausencia de Fe en la superficie de los NTC favorece a que se logre la conversión total del CO a baja temperatura.

En la figura 4.31 se observan las pendientes generadas por la regresión lineal de la constante cinética de velocidad para la ecuación de Arrhenius. Usando estas pendientes, se calcula la energía de activación aparente, las energías de activación aparentes calculadas para los catalizadores: Ni/NTC, Pd/NTC y Rh/NTC, son 41.54, 57.22 y 43.54 Kcal/mol.

De acuerdo con Zeigarnik y colaboradores, los datos experimentales obtenidos de la recombinación de CO con O<sub>adz</sub>, varían considerablemente porque esta reacción es estudiada como un paso en la oxidación de CO, y eso dificulta obtener información confiable de la energía de activación de un paso de la cinética de una reacción que se efectúa en múltiples pasos, menciona que Zaera y colaboradores, reportaron valores de energía de activación aparentes de 40, 24.1, 23 y 9 Kcal/mol para esta reacción usando una superficie de Pt (111) [65]

Los valores encontrados en la experimentación son próximos entre ellos aunque mayores a los reportados anteriormente. Podemos suponer que esta diferencia se debe a la presencia de otros fenómenos que ocurren en el seno del catalizador, posiblemente la partícula catalítica esté siendo oxidada en lugar de adsorber homolíticamente al oxígeno, así mismo la partícula regresa a su estado metálico por la reducción que sufre por la presencia del CO. La presencia de Fe en la superficie del NTC y el mismo soporte, son también factores que se debe confederar. Los fenómenos de transporte como la difusión del gas sobre el catalizador, influyen también directamente al momento de calcular las energías de activación aparente.

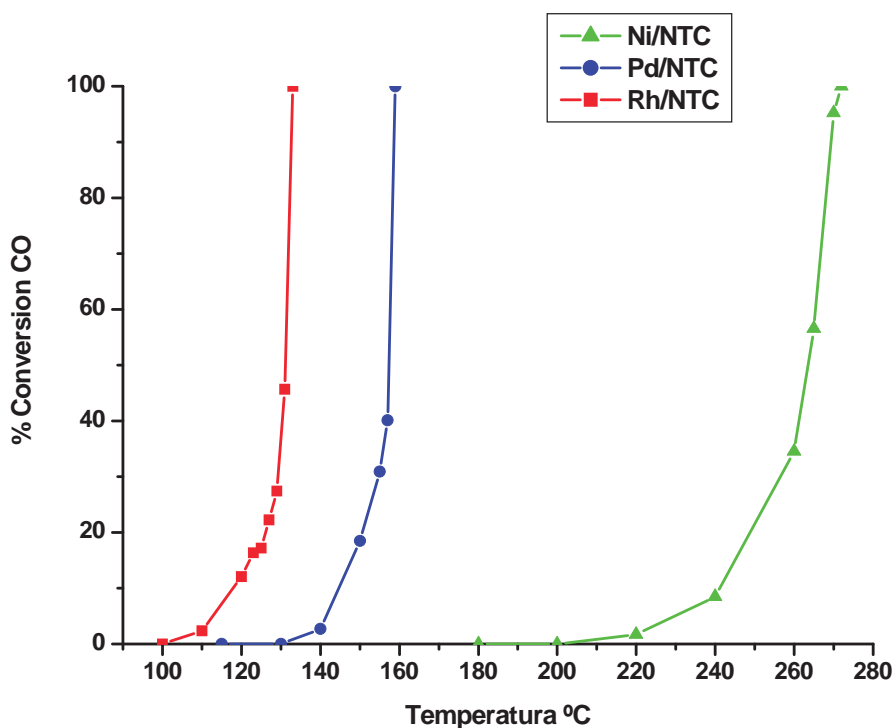


Figura 4.30 Conversión de CO a CO<sub>2</sub> usando NTC purificados.

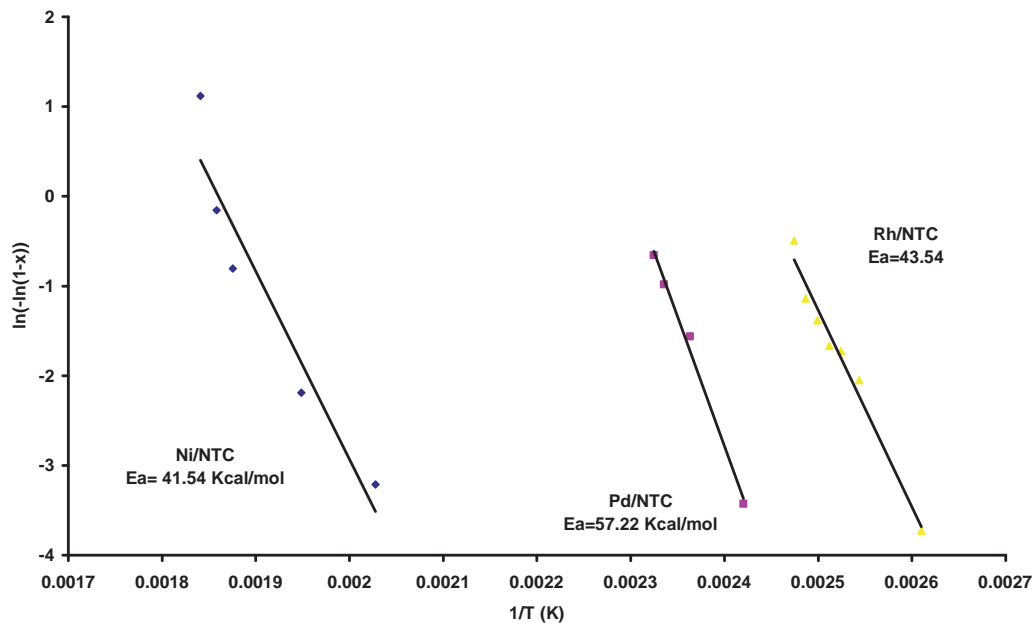


Figura 4.31 Energías aparentes de activación para los catalizadores estudiados.



## Conclusiones

El presente trabajo de tesis tuvo por objetivo optimizar la temperatura de síntesis de NTC empleando  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, derivados de la destilación del aguarrás, y ferroceno como catalizador, por spray pyrolysis. Depositar sobre la superficie de los NTC una fase activa de nanopartículas metálicas y aplicarlos a una reacción modelo para comprobar su actividad catalítica, del cual se derivan las siguientes conclusiones.

Al evaluar y caracterizar los materiales obtenidos de la síntesis de NTC por spray pyrolysis en el rango de temperatura de 700 a 1000 °C usando como fuente de carbono los terpenos  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, manteniendo constantes la concentración de catalizador y el flujo de la fase móvil, se concluye que ambas moléculas pueden emplearse para producción NTC, teniendo una temperatura óptima de 800°C para ambos casos. De acuerdo con la relación de la intensidad de las bandas D y G propias del material obtenidas por espectroscopia Raman y los patrones de difracción de rayos-X., se concluye que el  $\alpha$ -pineno es la molécula con la que se obtienen NTC de mejor calidad.

De acuerdo con el análisis termogravimétrico, el contenido de hierro en los NTC sintetizados a partir de  $\alpha$ -pineno se encuentra entre 3.5 y 4.5 %, mientras que después del tratamiento de limpieza se logra reducir el contenido de Fe hasta 1.8%, el cual se encuentra principalmente en el interior de los NTC como carburo de Fe.

Las nanopartículas metálicas en los catalizadores que contienen Fe, presentan un tamaño de 15 -50 nm. Este tamaño de partícula se debe a un efecto de nucleación debido a las condiciones a las que se efectuó la depositación. Los patrones de XRD, confirman la presencia de Pd y Rh cristalino con el plano (111). Para el Ni se observa un pico bastante amplio que es consecuencia de la presencia de Ni(111) y NiO (200).

Las nanopartículas de Pd y Rh adsorbidas sobre NTC purificados tienen un diámetro aproximado de 0.5 – 1.5 nm. Los patrones de XRD descartan la presencia de óxido en ambos materiales. En el caso del catalizador Ni/NTC, el Ni se encuentra parcialmente oxidado y no tiene la morfología de nanopartículas sino de nanofibras o nanocristales. El patrón de XRD confirma la presencia de NiO (200) y Ni (111).

Los catalizadores que se sintetizaron sobre los NTC sin purificar presentan una temperatura más elevada para lograr la conversión completa del CO, por lo que su actividad catalítica es inferior. Esto se debe a que el diámetro de partícula que se observa sobre los NTC sin purificar es mayor y en consecuencia el área catalíticamente activa disminuye. Los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en el lecho catalítico influyen en los valores reportados de la energía de activación aparente.

La actividad de los catalizadores sintetizados sobre NTC purificados es adecuada para la reacción de oxidación de CO en presencia de O<sub>2</sub>, donde a bajas temperaturas que los sistemas donde no se purificaron los NTC, se logra una conversión total de CO a CO<sub>2</sub>. Los valores para la energía de activación aparente se estimaron entre 50 y 60 kcal/mol. Estos valores de energía de activación aparente son afectados por diversos fenómenos físicos y químicos que ocurren en el lecho catalítico y es probable que el valor que se reporta englobe varios de ellos.

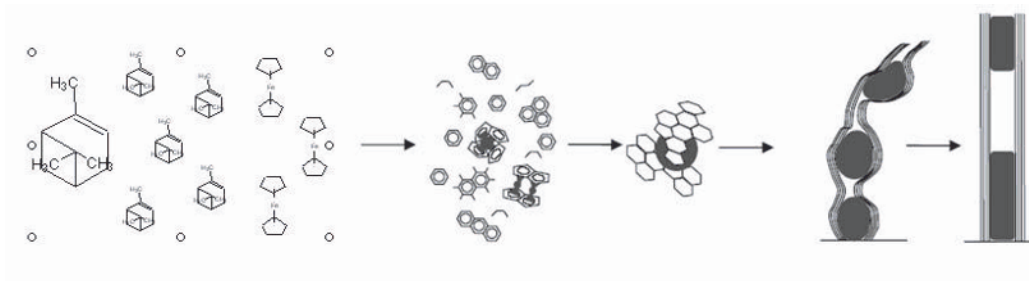
## Recomendaciones

- A fin de obtener las condiciones optimas para la síntesis de los NTC, se recomienda variar la velocidad de flujo de la fase móvil y la concentración del catalizador.
- Para obtener una mayor dispersión y diámetro de nanopartícula menor sobre los NTC, se recomienda usar la técnica de microemulsión.
- Para obtener un parámetro real de la energía de activación aparente, se recomienda depositar sobre los NTC, menor cantidad de metal, tomando como referencia, el contenido de fase activa en los catalizadores de 3 vías.

## Apéndice 1.

### Mecanismo de crecimiento de los NTC de capa múltiple por spray pirolisis.

La formación de los NTC se produce cuando se reduce el  $\text{Fe}^{+2}$  presente en el ferroceno a Fe metálico producto de la pirolisis formando un cluster de Fe que se fija al sustrato, El  $\alpha$ -pineno sufre una descomposición ocasionada por la temperatura en la que se encuentra el reactor y la atmósfera inerte, este se piróliza formando moléculas de hidrocarburo mas simples, estas moléculas se unen a su vez a moléculas del mismo tipo y se difunden sobre el cluster de Fe a un gradiente de temperatura, produciendo las laminas de grafeno que dan forma a la pared del nanotubo como se muestra en la figura Ap 1.1



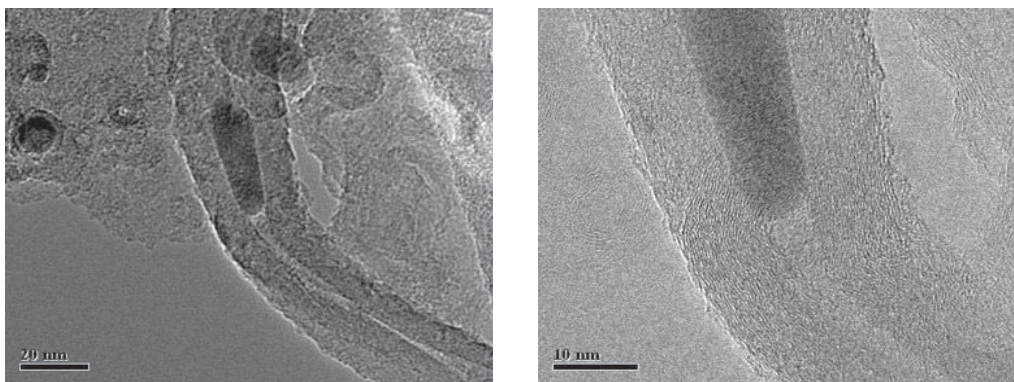
**Figura Ap.1.1 Mecanismo de crecimiento de los NTC a partir de la descomposición pirolítica de ferroceno y  $\alpha$ -pineno.**

La incorporación de precursor de grafeno (sin Fe) a un NTC en crecimiento también es posible, ya que según el análisis de TEM, el interior del nanotubo se encuentran partículas de Fe o carburo de hierro en forma intermitentemente, probablemente, la temperatura de síntesis favorece el alineamiento de paredes de grafeno en los NTC formados a través del desplazamiento de la hierro a lo largo del diámetro interno del nanotubo.

El diámetro interno y externo de los NTC está estrechamente relacionado a las condiciones de reacción. Al parecer, el diámetro es determinado por el tamaño de gotas que alcanza la superficie. Haciendo una

estimación de la cantidad de átomos de Fe que una sola gota del rocío de ferroceno/ $\alpha$ -pineno pudiera contener, basando esta estimación proporción del ferroceno/tolueno, la densidad de hierro sólido y asumiendo que el tamaño de gota es de 0.5 micras (diámetro aerodinámico según el fabricante del nebulizador). El resultado obtenido de la estimación es esferas perfectas de 57.2 nm de diámetro, como se observa en las imágenes de microscopia electrónica de transmisión se encuentran NTC con diámetros menores a el estimado y esto de debe al estrechamiento que sufre la nanopartícula que se encuentra al interior del nanotubo como producto de su difusión a través del diámetro interno del nanotubo. Se puede suponer que, el diámetro de los NTC se puede reducir si se incrementa el flujo de gas argón que pasa por el nebulizador, esto apoyaría el mecanismo propuesto, debido a que si el flujo de gas aumenta existe una reducción en el tamaño de la gota.

Se puede encontrar también partículas de Fe en las paredes externas de los NTC, producto de la pirolisis del catalizador organometalico, estas nanopartículas tienen un diámetro menor al estimado lo que hace suponer entonces que las partículas o cluster de Fe se fragmentan también como efecto de las condiciones al interior del reactor.



**Figura Ap 1.2 Imágenes obtenidas microscopia de alta resolución (HRTEM) de NTC de  $\alpha$ -pineno/ferroceno obtenidos en las condiciones de reacción.**

## Apéndice 2.

Cromatogramas de obtenidos durante la cuantificación de la conversión de CO a CO<sub>2</sub> mediante el avance de reacción usando los catalizadores preparados sobre los NTC sin purificar.

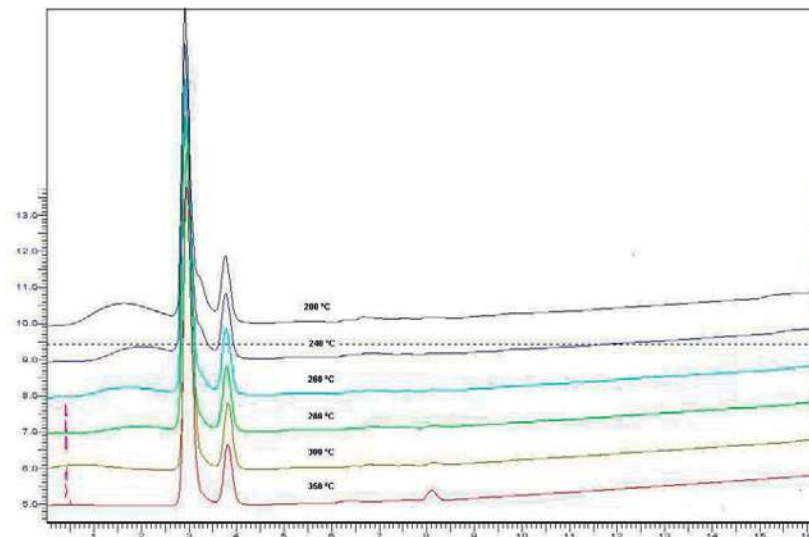


Figura Ap 2.1 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> con los NTC únicamente.

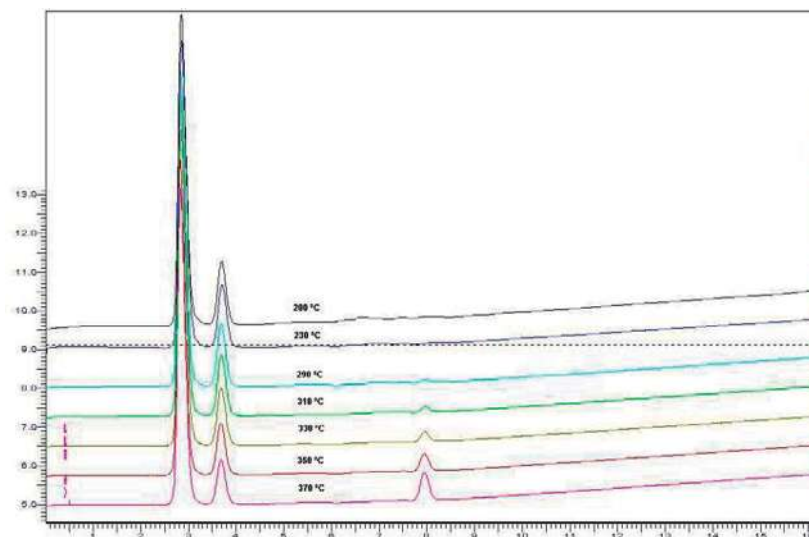


Figura Ap 2.2 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> con las nanopartículas de Ni soportadas en NTC.

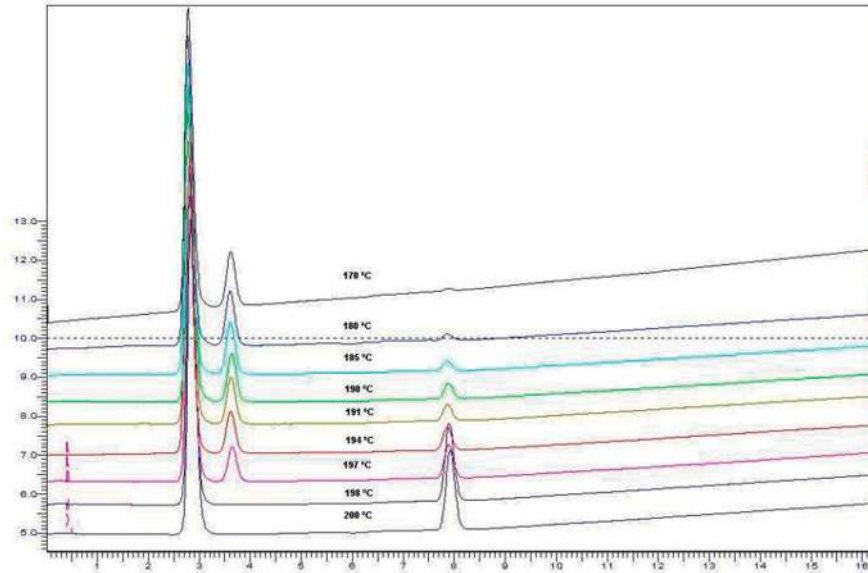


Figura Ap 2.3 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> con las nanopartículas de Pd soportadas en NTC.

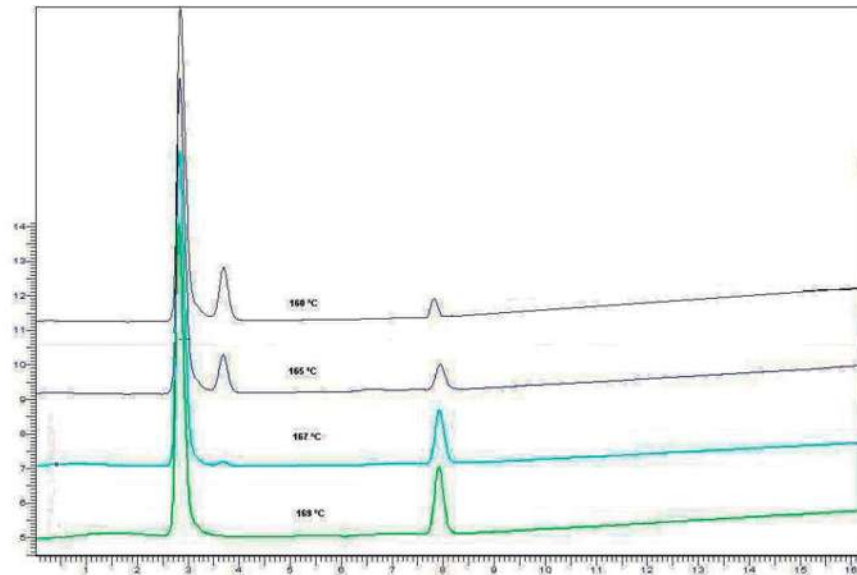


Figura Ap 2.4 Cromatogramas obtenidos al efectuar la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> con las nanopartículas de Rh soportadas en NTC.

**Tabla Ap 2.1 Datos del avance de reacción obtenidos mediante cromatografía de gases.**

<b>Fe/NTC</b>					
T (°C)	O <sub>2</sub>	% Peso		% Conversión CO	Conc. CO
		CO	CO <sub>2</sub>		
200	86.1231208	13.8768792	0	0	0.04
240	83.945546	16.054454	0	0	0.04
260	83.3957817	16.6042183	0	0	0.04
280	84.0895067	15.9104933	0	0	0.04
300	84.1334386	15.8665614	0	0	0.04
350	82.5566462	14.021761	3.42159285	11.62697053	0.03534921
<b>Ni-Fe/NTC</b>					
T (°C)	O <sub>2</sub>	% Peso		% Conversión CO	Conc. CO
		CO	CO <sub>2</sub>		
200	83.5723414	16.4276586	0	0	0.04
230	84.2814126	15.7185874	0	4.316325491	0.03827347
290	83.7222927	15.1628704	1.11483688	7.699138548	0.03692034
310	83.5582258	14.6978878	1.74388641	10.52962485	0.03578815
330	82.9201432	13.8422306	3.23762617	15.73826219	0.0337047
350	82.3290275	12.3536776	5.31729496	24.79952321	0.03008019
370	80.7346394	10.4373748	8.82798581	36.464623	0.02541415
<b>Pd-Fe/NTC</b>					
T (°C)	O <sub>2</sub>	% Peso		% Conversión CO	Conc. CO
		CO	CO <sub>2</sub>		
170	85.8708222	14.1291778	0	0	0.04
180	84.8205836	12.5349753	2.64444103	11.2830518	0.03548678
185	84.4570351	12.3013508	3.2416141	12.93654185	0.03482538
190	83.9775417	10.9385188	5.08393949	22.58205693	0.03096718
194	82.2254316	10.2051784	7.56939002	27.77231246	0.02889108
197	81.0837062	8.26277758	10.6535162	41.51975635	0.0233921
198	76.0571011	0	23.9428989	100	0
<b>Rh-Fe/NTC</b>					
T (°C)	O <sub>2</sub>	% Peso		% Conversión CO	conc. CO
		CO	CO <sub>2</sub>		
150	87.126791	12.873209	0	0	0.04
160	83.3196896	12.1455764	4.53473399	5.652301248	0.03773908
165	84.049579	7.7085817	8.24183934	40.11919074	0.02395232
167	82.0396575	1.10258112	16.8577613	91.43507165	0.00342597
169	82.8502285	0	17.1497715	100	0



Datos generados mediante la ecuación 3.5 para determinar la energía aparente de activación.

Tabla Ap 2.2 Datos para el catalizador Fe/NTC.

T (°C)	Conc. CO	% conversión CO	1/T (K)	ln(-ln(1-x))	k	ln(k)
200	0.04	0	0.00211349	-----	0	-----
240	0.04	0	0.00194875	-----	0	-----
260	0.04	0	0.00187564	-----	0	-----
280	0.04	0	0.00180783	-----	0	-----
300	0.04	0	0.00174474	-----	0	-----
315	0.0360468	9.882992	0.00170025	-2.2627754	0.01927061	-3.9491743
330	0.03581429	10.464273	0.00165796	-2.2024460	0.02046897	-3.8888450
350	0.03534921	11.62697053	0.00160475	-2.0906775	0.02288951	-3.7770765

Tabla Ap 2.3 Datos para el catalizador Ni-Fe/NTC.

T (°C)	Conc. CO	% conversión CO	1/T (K)	ln(-ln(1-x))	k	ln(k)
200	0.04	0	0.00211349	-----	0	-----
230	0.03827347	4.316325491	0.00198748	-3.1207856	0.00817083	-4.8071845
290	0.03692034	7.699138548	0.00177573	-2.5242708	0.01483643	-4.2106697
310	0.03578815	10.52962485	0.00171482	-2.1958619	0.02060419	-3.8822608
330	0.0337047	15.73826219	0.00165796	-1.7646757	0.03171154	-3.4510746
350	0.03008019	24.79952321	0.00160475	-1.2552218	0.05278011	-2.9416207
370	0.02541415	36.464623	0.00155485	-0.7905983	0.08399506	-2.4769973

Tabla Ap 2.4 Datos para el catalizador Pd-Fe/NTC.

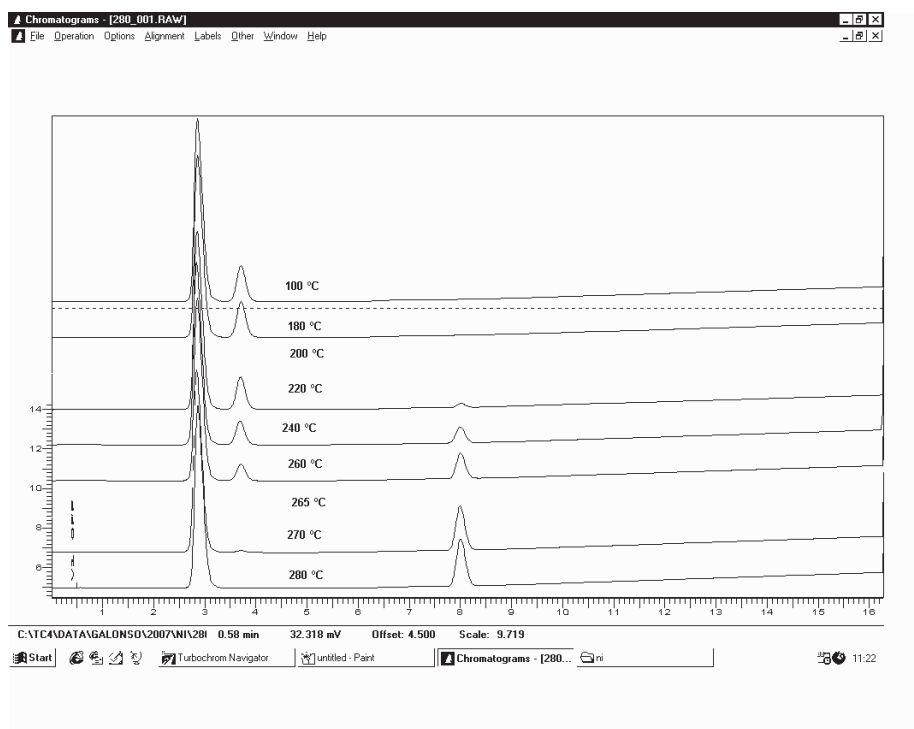
T (°C)	Conc. CO	% conversión CO	1/T (K)	ln(-ln(1-x))	k	ln(k)
170	0.04	0	0.00225657	-----	0	-----
180	0.03548678	11.2830518	0.00220677	-2.1226059	0.02217023	-3.8090048
185	0.03482538	12.93654185	0.00218269	-1.9766472	0.02565425	-3.6630461
190	0.03096718	22.58205693	0.00215913	-1.3627668	0.04739845	-3.0491658
194	0.02889108	27.77231246	0.00214064	-1.1228638	0.06024939	-2.8092627
197	0.0233921	41.51975635	0.00212698	-0.6227237	0.09934837	-2.3091227
198	0.00E+00	100	0.00212247	-----	-----	-----

Tabla Ap 2.5 Datos para el catalizador Rh-Fe/NTC.

T (°C)	Conc. CO	% conversión CO	1/T (K)	ln(-ln(1-x))	k	ln(k)
150	0.04	0	0.00236323	-----	0	-----
155	0.0390565	2.3587301	0.00233563	-3.7351355	0.0044204	-5.4215259
160	0.03773908	5.652301248	0.00230867	-2.8441568	0.01077469	-4.5305557
165	0.02395232	40.11919074	0.00228232	-0.6678418	0.09496558	-2.3542408
167	0.00342597	91.43507165	0.00227195	0.8991423	0.45509156	-0.7872566
169	0	100	0.00226168	-----	-----!	-----

### Apéndice 3.

Cromatogramas de obtenidos durante la cuantificación de la conversión de CO a CO<sub>2</sub> durante el avance de reacción usando los catalizadores preparados sobre los NTC purificados.



**Figura Ap 3.1 Cromatogramas obtenidos de la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> con Ni soportado en NTC.**

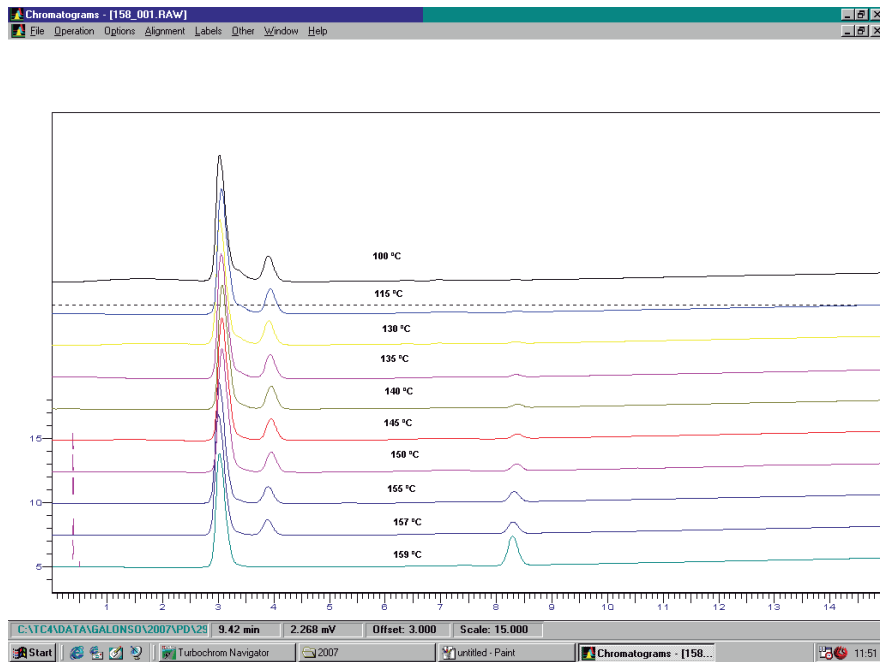


Figura Ap 3.2 Cromatogramas obtenidos de la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> con Pd soportado en NTC.

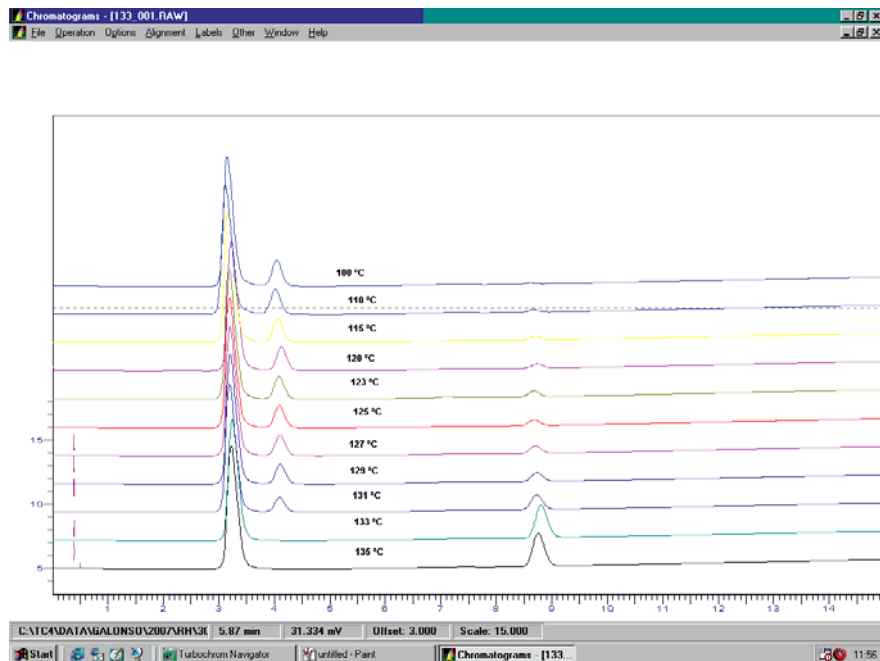


Figura Ap 3.3 Cromatogramas obtenidos de la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> con Rh soportado en NTC.

**Tabla Ap 3.1 Datos del avance de reacción obtenidos mediante cromatografía de gases.**

<b>Ni/NTC</b>					
T (°C)	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	% Conversión CO	Conc. CO
180	84.5866105	15.4133895	0	0	0.04
200	84.937177	15.062823	0	0	0.04
220	84.5042227	14.8059177	0.68985957	1.705559155	0.03931778
240	83.8995294	13.7830511	2.31741954	8.496229199	0.03660151
260	81.2114448	9.85904188	8.9295133	34.5471838	0.02618113
265	79.3367215	6.54112564	14.1221528	56.57437108	0.01737025
270	76.1543991	0.72327052	23.1223304	95.19830702	0.00192068
272	75.4145405	0	24.5854595	100	0
<b>Pd/NTC</b>					
T (°C)	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	% Conversión CO	Conc. CO
115	85.7249834	14.2750166	0	0	0.04
130	85.7970365	14.2029635	0	0	0.04
140	84.2993392	13.8183002	1.8823606	2.708331458	0.03891667
150	83.1205836	11.5746687	5.30474774	18.5052567	0.0325979
155	81.9251857	9.81764549	8.2571688	30.87607749	0.02764957
157	76.2364047	8.50733634	15.256259	40.10168135	0.02395933
159	76.1055406	0	23.8944594	100	0
<b>Rh/NTC</b>					
T (°C)	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	% Conversión CO	Conc. CO
100	85.2341099	14.7658901	0	0	0.04
110	85.3562613	14.4140299	0.22970876	2.382925793	0.03904683
120	83.6037656	12.9807478	3.41548661	12.08963569	0.03516415
123	83.4175798	12.3530528	4.22936736	16.34061535	0.03346375
125	83.0650371	12.2253019	4.70966098	17.20579093	0.03311768
127	82.5122955	11.4843649	6.00333958	22.22368705	0.03111053
129	81.9305444	10.7200344	7.3494212	27.40001215	0.02904
131	79.8950295	8.02368292	12.0812875	45.6606893	0.02173572
133	73.9172675	0	26.0827325	100	0

Datos generados mediante la ecuación 3.5 para determinar la energía aparente de activación.

Tabla Ap 3.2 Datos para el catalizador Ni/NTC.

T (°C)	% conversión de CO	Conc. CO	1/T (K)	k	Ln(k)	ln(-ln(1-x))
180	0	0.04	0.00220677	0	-----	-----
200	0	0.04	0.00211349	0	-----	-----
220	1.705559155	0.039317776	0.00202778	0.00521294	-5.2566106	-4.0626881
240	8.496229199	0.036601508	0.00194875	0.02690606	-3.6154036	-2.4214812
260	34.5471838	0.026181126	0.00187564	0.12843657	-2.0523201	-0.8583976
265	56.57437108	0.017370252	0.00185822	0.25276375	-1.375	-0.1813775
270	95.19830702	0.001920677	0.00184111	0.9200611	-0.0833152	1.11060727
272	100	0	0.00183436	-----	-----	-----

Tabla Ap 3.3 Datos para el catalizador Pd/NTC.

T (°C)	% conversión CO	Conc. CO	1/T (K)	k	Ln(k)	ln(-ln(1-x))
115	0	0.04	0.00257632	0	-----	-----
130	0	0.04	0.00248047	0	-----	-----
140	2.708331458	0.038916667	0.00242043	0.00832025	-4.7890629	-3.5951404
150	18.5052567	0.032597897	0.00236323	0.0620096	-2.7804661	-1.5865436
155	30.87607749	0.027649569	0.00233563	0.11189979	-2.1901515	-0.9962290
157	40.10168135	0.023959327	0.00232477	0.15530962	-1.862334	-0.6684121
159	100	0	0.00231401	-----	-----	-----

Tabla Ap 3.4 Datos para el catalizador Rh/NTC.

T (°C)	% conversión CO	Conc. CO	1/T (K)	k	Ln(k)	ln(-ln(1-x))
100	0	0.04	0.00267989	0	-----	-----
110	2.382925793	0.03904683	0.00260994	0.00730841	-4.9187289	-3.7248064
120	12.08963569	0.035164146	0.00254356	0.03904621	-3.2430095	-2.0490871
123	16.34061535	0.033463754	0.0025243	0.05406563	-2.9175566	-1.7236341
125	17.20579093	0.033117684	0.00251162	0.05721578	-2.8609255	-1.6670031
127	22.22368705	0.031110525	0.00249906	0.07616159	-2.5748979	-1.3809754
129	27.40001215	0.029039995	0.00248663	0.09703195	-2.3327149	-1.1387925
131	45.6606893	0.021735724	0.00247433	0.18482493	-1.6883462	-0.4944237
133	100	0	0.00246214	-----	-----	-----

---

## 6. BIBLIOGRAFIA.

[1] **Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Aveouris Ph.**, “Carbon nanotubes: synthesis, Structure, properties and applications” Springer, Primera Edición, Alemania 2006, Capítulo 1, 14-17

[2] **Popov V.N., 2004** “Carbon nanotubes properties and applications” Materials Science and Engineering R, 45(3) 61-102

[3] **Yildirim T., Gülseren O., Kılıç C., Ciraci S., 2000** “Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes”, Phys. Rev. B, 62, 12648 – 12651

[4] **Sun X., Bao W., Wang X., Deng J., 2007** “Synthesis of high quality single walled carbon nanotubes by thermal controlled arc discharge” Materials Letters, 61(18), 3956-3958

[5] **Braidy M., Botton G.A, El Khakani M.A., 2002** “ Single wall carbon nanotube synthesis by means UV Laser Vaporization” Chem. Phys. Lett., 354 88-92

[6] **Yacamán M. J., Miki. Yoshida M., Rendón L., Santiesteban J. G., 1993,** “Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure”, Appl Phys lett., 62, 657-659

[7] **Fan S., Chapline M. G., Franklin N. R., Tomblor T. W., Cassell A. M., Dai H., 1999** “Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties”, *Science* 283, 512-514

[8] **Moore W. John et al**, “El mundo de la química: conceptos y aplicaciones” Addison Wesley Longman, segunda edición, México 2000, Capítulo 1, 34-36

[9] **Rohrer G. S.** “Structure and bonding in crystalline materials” Cambridge, Primera Edición, Reino Unido 2001, Capítulo 1 10-12



- [10] **Monthioux M., Kuznetsov V. L., 2006**, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?", Carbon, 44(9), 1621-1872
- [11] **Oberlin A.; Endo M., Koyama T. 1976**, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", J. Cryst. Growth, 32, 335 – 349
- [12] **Howard G., 1987**, "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", US Patent 4663230
- [13] **Bethune D. S., 1993**, "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". Nature, 363, 605 – 607
- [14] **Iijima S., 1993**, "Growth of carbon nanotubes" Materials Science and Engineering B, 19(1-2) 172-180
- [15] **O' Connell M.J., "Carbon nanotubes properties and applications", Taylor and Francis, E.U.A. 2006, Capítulo 2 52-54**
- [16] **Andrews R., Jacques D., 2002** "Multiwall carbon nanotubes: synthesis and applications", Acc. Chem. Res. 35 1008- 1017
- [17] **Anderson N., Novotny L., 2007** " Chirality changes in carbon nanotubes studied with near-field Raman Spectroscopy", Nano letters 7 (3) 577- 582
- [18] **Harris P. J. F.** "Carbon nanotubes and related structures: New materials for the twenty-first century", Cambridge, Primera edición, Reino Unido, 1999, Capitulo 2, 30-34
- [19] **Shi Z., Zhou X., Jin Z., Gu Z., Wang J., Feng S., Xu X., Liu Z., 1996**, "High yield synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes", Solid State Communications, 97(5), 371-375
- [20] **Jin L. C., 2002**, "Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method", Chem. Phys. Lett., 359, 109-114

- [21] **Vivekchan S. R. C., Cele L. M., Deepak F. I., Raju A. R., 2004,** “Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis”, *Chem. Phys. Lett.*, 386, 313-318
- [22] **Kamalakaran R, Terrones M, Seeger T, Kohler-Redlich Ph, Rühle M, Kim YA, Hayashi T, Endo M., 2000,** “Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis”, *Appl. Phys. Lett.*; 77(21), 3385-3387
- [23] **Govindaraj A., Rao C. N. R., 2002,** “Organometallic precursor route to carbon nanotubes” *Pure Appl. Chem.*, 74(9), 1571–1580
- [24] **Kharisov B. I., Garza Rodríguez L. A., Blanco L. M., Méndez Rojas M. A., 2004,** “Técnicas para la preparación de fitalocianinas”, *Ingenierías*, 7(22), 71-84
- [25] **Sarah Mohlala M., Xin-Ying L., Robinson J. M., Coville N. J., 2005,** “Organometallic precursors for use as catalyst for carbon nanotube synthesis”, *Organometallics*, 24, 972-976
- [26] **Sharon M., Pradhan D., Ando Y., Zhao X., 2002,** “Electrical and optical properties of semiconducting camphoric carbon films” *Curr. Appl. Phys.*, 2, 445–450
- [27] **Sharon M., Hsu W. K., Kroto H. W., Walton D. R. M., Kawahara A., Ishihara T., Takita Y., 2002,** “Camphor-based carbon NTC as an anode in lithium secondary batteries”, *J. of Power Sources*, 104, 148-153
- [28] **Kumar M., Ando Y., 2003** “Camphor a botanical precursor producing garden of carbon nanotubes”, *Diamond and related materials*, 12, 998-1002
- [29] **Andrews R.J., Smith C.F., Alexander A.J. 2006** “Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition”, *Carbon* 341-247

- [30] **Ghosh P., Soga T., Afre R.A., Jimbo T., 2007** "Simplified synthesis of single-walled carbon nanotubes from botanical hydrocarbon: Turpentine oil" *Journal of Alloy and Compounds*, Article in press, accepted 9 August 2007
- [31] **Afre R. A., Soga T., Jimbo T., Kumar M., Ando Y., Sharon M., Somani P. R., Ameno M., 2006**, "Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies", *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 184–190
- [31] **Zhang H, Liang E, Ding P, Chao M., 2003**, "Layered growth of aligned carbon nanotube arrays by pyrolysis" *Physica B*, 337, 10-16
- [32] **Chen C. M., Chen M., Leu F. C., 2004**, "Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method", *Diamond and related Materials*, 13, 1182-1186
- [33] **Sharma P., Ahuja P., 2007** "Recent advances in carbon nanotubes based Electronics" *Materials Research Bulletin*, In Press
- [34] **Gao B., Bower C., Lorentzen J. D., Fleming L., Kleinhammes A., Tang X. P., McNeil L. E., Wu Y., Zhou O., 2000**, "Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, 327, 69-75
- [35] **Dicks L. A., 2006**, "The role of carbon in fuel cells", *J. of Power Sources*, 156, 128–141
- [36] **Manso J., Mena M. L., Yáñez-Sedeño P., Pingaron J., 2007**, "Electrochemical biosensors based on colloidal gold–carbon nanotubes composite electrodes", *J. of Electroanalytical Chem.*, 603, 1–7
- [37] **Ansón A., Lafuente E., Urriolabeitia E., Navarro R., Benito A. M., Maser W. K., Martínez M. T., 2006**, "Hydrogen Capacity of Palladium-Loaded Carbon Materials", *J. Phys. Chem. B*, 110, 6643-6648

---

[38] **Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo 20?**

[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_5.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_5.htm)

[39] **Smith J.M., 1991**, “Ingeniería de la cinética química”, CECSA, México, sexta impresión Capítulo 2, 72-73

[40] **Zhaoa Y., Ea Y., Fan L., Qiu Y., Yang S., 2007**, “A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes” *Electrochimica Acta*, 52, 5873–5878

[41] **Li P.J., Chai Y., Zhou X.L., Zhang Q.F., Wu J.L., 2005**, “Selective formation of metal nanoparticles on the sidewalls of carbon nanotubes” *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 13, 377–383

[42] **Lu J., 2007** “Effect of surface modifications on the decoration of multi-walled carbon nanotubes with ruthenium nanoparticles” *Carbon*, 45(8) 1599-1605

[43] **Yoon B., Wai Ch.M., 2005**, “Microemulsion-Templated Synthesis of Carbon nanotube-Supported Pd and Rh Nanoparticles for Catalytic Applications” *JACS communications*, Published on Web 11/16/2005

[44] **Liu Z., Ling X.Y., Guo B., Hong L., Lee J.Y., 2007**, “Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation” *Journal of power sources*, 167, 272-280

[45] **Serp P., Corrias, M., Kalck P., 2003**, “Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis”, *Appl. Cat. A: General*, 253, 337–358

[46] **Monteiro R.S., Dieguez L.C., Schmal M., 2001**, “The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts” *Catalysis Today*, 65, 77-89

- [47] **Cheng T., Fang Z., Hu Q., Han K., Yang X., Zhang T., 2007** “Low temperature CO oxidation over CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Catalysis Communications*, 8, 1167-1171
- [48] **Lu Ch.Y., Wey M.Y. 2007**, “The performance of CNT as catalyst support on CO oxidation at low temperature”, *Fuel*, 86, 1153-1161
- [49] **Goldstein J., Lyman Ch., Sawyer L., Michael J.**, “Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis” Springer, E.U.A. 2003, Capitulo 2 21-25
- [50] **Zhang X.F., Zhang Z.**, “Progress in transmission electron microscopy: Applications in materials science” Springer, China 2001 Capitulo 2 25- 30
- [51] **Wu J., Gutu T., Eastman M., Wyse M., Kim S.-M., Zhang Y., Teo K.B.K., Milne W.I., Jiao J., 2007**, “Electron microscopy and spectroscopy characterization of As-made CNT’s”, *Microsc. Microanal.*, 13(2), 742-743
- [52] **Domingo C., Santoro G. 2007**, “Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono”, *Opt. Pura Apl.*, 40 (2), 175-186
- [53] **Lefrant S., Baibarac M., Baltoc I., Buisson J.P., Chauvet O., 2002**, “Raman and SERS studies of carbon nanotubes” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 374, 325-334
- [54] **Gregg S. B., McKee K., Vecchio S., 2006**, “Thermogravimetric Analysis of synthesis variation effects on CVD generated multiwalled carbon nanotubes” *J. Phys. Chem. B.*, 110, 1179 – 1186
- [55] **Aguilar-Elguézabal A., Antúnez W., Alonso G., Paraguay Delgado F., Espinosa F., Miki-Yoshida M., 2006**, “Study of carbon nanotube synthesis by spray pyrolysis and model of growth”, *Diamond and Related materials*, 15(9) 1329-1335

- [56] **Khedr M. H., Abdel Halim K. S., Nasr M. I., El-Mansy A. M., 2006**, “Effect of temperature on the catalytic oxidation of CO over nano-sized iron oxide” *Materials Science and Engineering A*, 430, 40–45
- [57] **Singh C., Shaffer M.S.P., Windle A.H., 2003**, “Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapor deposition method”, *Carbon*, 41(2), 359-368
- [58] **Docherty K.S., Wu W., Bin-Lim Y., Ziemann P.j., 2005**, “Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O<sub>3</sub>”, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4049-4059
- [60] **Loreto F., Ciccioli P., Cicinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Fabozzi C., Tricoli D., 1996** “ Evidence of the photosynthetic origin of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* L. leaves by <sup>13</sup>C labeling” *Plant Physiol.* 110, 1317-1322
- [60] **American Mineralogist Crystal Structure Database.**  
[http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/xtal\\_data/DIFfiles/09630.txt](http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/xtal_data/DIFfiles/09630.txt).
- [61] **Dharmaraj N., Prabu P., Nagarajan S., Kimb C.H., Park J.H., Kimb H.Y., 2006** “ Synthesis of nickel oxide nanoparticles using acetate and poly (poly vinyl acetate) precursor” *Materials Science and Engineering B* 128 111–114
- [62] **Qiu J., Li Y., Wang Y., Zhao Z., Zhou Y., Wang Y., 2004**, “ Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanocrystals by arc-discharge of coal-based carbons in water”, *Fuel*, 83, 615-617
- [63] **Hungria A.B., Fernandez M., Anderson J.A., Martinez A., 2005**, “ The effect of Ni in Pd-Ni/(Ce,Zr)O<sub>x</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used for the stoichiometric CO and NO elimination”, *Journal of catalysis*, 235, 261-271

[64] **German E.D., Sheintuch M., 2007**, "Theoretical study of catalytic CO oxidation on (111) metals surfaces: calculating rate constants that account for tunnel effect" ,J. Phys. Chem., 111, 9184-9193

[65] **Zeigarnik A.V., Valdés R.E., Pesenti J., 2000** "Comparative properties of transition metals catalyst inferred from activation energies of elementary steps of catalytic reactions" ,J. Phys. Chem., 104, 997-1008

