UNIVERSIDAD MICHOACANA

DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Fe, Ni Y Co SOPORTADOS SOBRE SÍLICE MESOPOROSA SBA-15 Y SBA-16 PARA LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

TÉSIS presentada por:

I.Q. JOSÉ MANUEL RIVERA GARNICA

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

INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor: Doctor en Ciencias de Materiales Rafael Huirache Acuña

Co-Asesor: Doctor en Ciencias en Ingeniería Química Javier Lara Romero

Morelia, Michoacán. **Agosto del 2014.**

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Fe, Ni Y Co SOPORTADOS SOBRE SÍLICE MESOPOROSA SBA-15 Y SBA-16 PARA LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

Por

I.Q. José Manuel Rivera Garnica

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-asesorada por: Dr. Javier Lara Romero

Entidad: División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

RESUMEN.

De la variedad de métodos de síntesis de nanotubos de carbono, el método de CVD (Depositación Química de Vapor) ha demostrado ser más controlable y eficiente que los métodos de descarga de arco o evaporación laser, para la producción de nanoestructuras de carbono. El método se realiza generalmente en presencia de metales de transición los cuales realizan la función de catalizadores. A este respecto la búsqueda de nuevos materiales catalíticos para ser utilizados como sustratos para la síntesis de nanoestructuras de carbono es de gran importancia en este campo de la ciencia.

Se ha demostrado previamente que la morfología de las sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16 les confiere propiedades específicas favorables para ser utilizadas como soportes en la preparación de catalizadores. La SBA-15 posee un arreglo hexagonal de canales tubulares uniformes y la SBA-16 posee un arreglo cúbico de poros. Ambas sílices mesoporosas tienen diámetros de poro de 5 a 30 nm, área superficial elevada (600-1000 m^2/g), espesores de pared más gruesos que los de sus predecesores (MCM-41 y HMS) y en consecuencia mejor estabilidad térmica. Estas cualidades texturales y estructurales de la SBA-15 y de la SBA-16 han permitido preparar catalizadores activos para diversas reacciones.

Con base en investigaciones anteriores y siguiendo la línea en la dirección de síntesis de nanotubos de carbono, en el presente proyecto se pretende preparar catalizadores de Fe, Ni y Co soportados en sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16 y estudiar su aplicación como precursores en el crecimiento de nanoestructuras de carbono utilizando un sistema CVD (Depositación Química de Vapor), en el que se espera que la propiedades texturales, estructurales y la interacción metal-soporte favorezca la producción de estas nanoestructuras.

Palabras clave: sílice mesoporosa, nanoestructuras de carbono, nanotubos, catálisis

ABSTRACT.

Chemical Vapor Deposition is one of the most controllable and efficient method for the synthesis of carbon nanotubes, compared with the arc discharge and laser ablation methods. In this method, the basic prerequisites for the formation of carbon nanostructures are an active catalyst, a source of carbon and adequate energy. According to this, the search of new catalytic materials is very important in this particular field of science.

Ordered SBA-15 and SBA-16 mesoporous silicas have been used as catalyst supports due to its morphology and other specific properties. Mesoporous SBA-15 has a hexagonal array of tubular channels and mesoporous SBA-16 has a cubic array of pores. Both materials have pore diameters between 5 to 30 nm, high surface area (600-1000 m^2/g), thicker pore walls than other similar materials like MCM-41 and HMS and therefore more thermal stability. These structural and textural properties have allowed mesoporous SBA-15 and SBA-16 to be used as support in a wide variety of active catalysts for many chemical reactions.

The main purpose of this project is to prepare Fe, Co and Ni supported catalysts (using mesoporous SBA-15 and SBA-16 as support for the catalysts) and to study its application as substrate precursors for the synthesis of carbon nanostructures.

Keywords: mesoporous silica, carbon nanostructures, nanotubes, catalysis

ÍNDICE

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN. 1

1.1 GENERALIDADES. 1

1.2 ANTECEDENTES. 3

1.2.1 Desarrollo de la ciencia del carbono. 3

1.2.2 Descubrimiento de los nanotubos de carbono. 4

1.2.3 Producción de nanotubos de carbono mediante vías catalíticas. 5

1.2.4 Materiales Mesoporosos. 9

1.3. OBJETIVOS. 12

1.3.1. Objetivo General. 12

1.3.2. Objetivos Específicos 12

1.3. HIPÓTESIS. 13

1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN. 14

CAPÍTULO II.

MARCO TEÓRICO. 15

2.1 INTRODUCCIÓN. 15

2.1.1 Hibridación del carbono. 15

2.1.2 Alótropos del carbono. 16

2.2 Los nanotubos de carbono. 17

2.2.1 Estructura y clasificación de los nanotubos de carbono. 18

2.3 Propiedades de los nanotubos de carbono. 20

2.3.1 Propiedades electrónicas. 20

2.3.2 Propiedades mecánicas. 20

2.3.3 Propiedades elásticas. 20

2.3.4 Propiedades térmicas. 20

2.4 Aplicaciones de los nanotubos de carbono. 22

2.4.1 Electrónica 22

2.4.2 Sensores. 23

2.4.3 Instrumentación científica 24

2.4.4 Materiales 24

2.4.5 Catálisis 25

2.5 Métodos de Síntesis de Nanotubos de Carbono. 26
2.5.1 Cámara de descarga de arco eléctrico [12]: 26
2.5.2 Ablación láser [20]: 27
2.5.3 CVD (Chemical Vapor Deposition): 28
2.5.4 Método de alta presión (HIPCO) [62] 29
2.5.5 Método de spray pirolisis. 29
2.5.6 Comparación de Métodos de Síntesis de nanoestructuras de carbono. 30
2.6 Mecanismo de la Depositación Química de Vapor por vías catalíticas. 31
2.7 Síntesis catalítica de SWNT. 34
2.8 Materiales Mesoporosos como soportes catalíticos. 35
2.8.1 Mallas Moleculares Mesoporosas 35
2.8.2 El proceso sol-gel. 39
CAPÍTULO III.
METODOLOGÍA 44
3.1 Reactivos y equipo. 44
3.2 Preparación de los soportes mesoporosos. 46
3.2.1 Síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 46
3.2.2 Síntesis del soporte mesoporoso SBA-16 47
3.3 Preparación de los catalizadores 47
3.3.1 Impregnación de la fase activa. 47
3.3.2 Activación del catalizador. 48
3.4. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono. 49
3.4.1. Elección de las variables de la reacción. 51
3.4.2 Resumen de los experimentos realizados para la síntesis de nanoestructuras de carbono. 52
3.5 Caracterización de los catalizadores y de las nanoestructuras de carbono 53
CAPÍTULO IV.
RESULTADOS Y DISCUSIÓN. 54
4.1 ANÁLISIS BET. 55
4.1.1 Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2. 55
4.1.2 Propiedades Texturales y Distribución de Tamaño de Poro. 58
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X. 61
4.3 ESPECTROSCOPÍA MICRO-RAMAN. 64

4.3.1 Análisis Raman de nanoestructuras de carbono. 64
4.3.2 Espectroscopía Micro-Raman de las nanoestructuras de carbono depositadas sobre los catalizadores mediante el método de Depositación Química de Vapor. 67
4.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM) y ESPECTROSCOPÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS). 77
4.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO. 110
CAPÍTULO V.
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. 114
5.1 CONCLUSIONES. 114
5.2 RECOMENDACIONES. 116
APÉNDICES.
Apéndice A. Técnica BET. 117
Apéndice B. Difracción de Rayos X. 122
Apéndice C. Espectroscopía Micro-Raman. 126
Apéndice D. Microscopía electrónica de Transmisión y Espectroscopía Electrónica Dispersiva. 130
Apéndice E. Análisis termogravimétrico (TGA). 131
BIBLIOGRAFÍA 133

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar quiero honrar a nuestra máxima casa de estudios: La Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, la institución de educación superior de mayor tradición en el estado de Michoacán y una de las más importantes universidades del país, reconocida por su calidad y pertinencia social, que ha formado durante generaciones seres competentes, cultos, honestos y exitosos. Le agradezco por darme la oportunidad de conseguir una de mis metas. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado en el desarrollo de este proyecto de tésis.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Rafael Huirache Acuña, a mi co-asesor, el Dr. Javier Lara Romero y a mis sinodales el Dr. Manuel Arroyo Albiter, el Dr. José Apolinar Cortés y a la Dra. Mariana Ramos, por sus consejos, su exigencia, dedicación y paciencia a lo largo del desarrollo de este proyecto, los cuales han sido muy importantes para enriquecerlo.

A mis papás y mi hermana por todo su apoyo, esfuerzo, comprensión y buenos consejos.

Agradezco a mis compañeros y amigos, por ayudarme a recordar nuestras responsabilidades, con los que compartí momentos gratos y memorables durante esta etapa de mi formación.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado, por todo su apoyo técnico, y por su asesoría brindada durante mi estancia en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en Chihuahua, así como su apoyo en la caracterización de los nanomateriales sintetizados.

Al Dr. Eric Rivera Muñoz del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), de la UNAM, Campus Juriquilla en Querétaro, por su apoyo técnico en la caracterización de los catalizadores.

Al Dr. Sergio Jiménez Sandoval y al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) del IPN, Campus Querétaro, por su asesoría y su apoyo en la caracterización de los nanomateriales sintetizados.

A todas aquellas personas que colaboraron en la realización de esta tésis y en mi formación como Maestro en Ciencias en Ingeniería Química.

¡Muchas gracias a todos ustedes!

"En toda ciencia,

nada resulta

más engañoso

que un hecho

evidente".

Sherlock Holmes.

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1. Aportes más notables en la síntesis catalítica de nanoestructuras de carbono. 7
Tabla 2.1. Propiedades comparativas de los SWNT. 21
Tabla 2.2. Aplicaciones en electrónica de los nanotubos de carbono. 22
Tabla 2.3. Aplicaciones de los nanotubos de carbono como sensores. 23
Tabla 2.4. Aplicaciones de los nanotubos en instrumentación científica. 24
Tabla 2.5. Comparación de los principales métodos de síntesis de NTC. 30
Tabla 2.6 Clasificación de los materiales porosos. 35
Tabla 3.1. Lista de catalizadores sintetizados. 47
Tabla 3.2. Experimentos realizados en el reactor CVD. 52
Tabla 4.1. Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores sintetizados. 58
Tabla 4.2. Listado de los análisis termogravimétricos realizados. 110

ÍNDICE DE FIGURAS.

Fig. 1.1	Estructura del Buckminsterfullereno (C_{60})	4
Fig. 2.1	Formas alotrópicas del carbono.	17
Fig. 2.2	Tipos de nanotubos de carbono según el número de capas.	18
Fig. 2.3	Tipos de nanotubos de carbono según el plegamiento que presentan de la lámina de grafeno.	19
Fig 2.4	Diagrama de Síntesis de Nanotubos de Carbono por el Método de Descarga de Arco Eléctrico.	26
Fig. 2.5	Método de Ablación Láser.	27
Fig. 2.6	Sistema de Depositación Química de Vapor.	28
Fig. 2.7	Método de alta presión.	29
Fig. 2.8	Diagrama del Método de spray pirolisis.	30
Fig. 2.9.	Mecanismos de crecimiento catalítico de NTC.	32
Fig. 2.10	Micrografías TEM in situ de la secuencia de crecimiento de NTC catalizada por NiMgO 650°C	33
Fig. 2.11.	Estructura de un surfactante anfifílico Pluronic, utilizado como agente director de la estructura en la síntesis de la sílice mesoporosa.	37
Fig. 2.12	Estructura de la sílice mesoporosa SBA-15.	38
Fig. 2.13	Estructura de la sílice mesoporosa SBA-16.	39
Fig. 2.14	Diagrama del proceso sol-gel	40
Fig. 2.15	Estructura de una micela	40
Fig. 2.16	Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.	42
Fig. 3.1	Resumen de la metodología.	45
Fig. 3.2	Síntesis de los soportes mesoporosos.	46
Fig. 3.3	Etapa de la adición de la fase activa.	48
Fig. 3.4	Reducción de la fase activa.	49
Fig. 3.5	Sistema de Depositación Química de Vapor.	50

Resultados.

Fig. 4.1	Secuencia de las técnicas de caracterización empleadas.	54
Fig. 4.2	Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15.	55
Fig. 4.3	Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-16.	57
Fig. 4.4	Curvas de distribución de tamaño de poro para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15 en la etapa de adsorción.	59
Fig. 4.5	Curva de distribución de tamaño de poro para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-16 en la etapa de adsorción.	60
Fig. 4.6	Patrón de difracción para los catalizadores de hierro soportado sobre sílices mesoporosas.	61

Fig. 4.7	Patrón de difracción para los catalizadores de cobalto soportado sobre sílices mesoporosas.	62
Fig. 4.8	Patrón de difracción para los catalizadores de níquel soportado sobre sílices mesoporosas.	63
Fig. 4.9	Espectros Raman de materiales nanoestructurados de carbono con hibridación sp^2.	65
Fig. 4.10	Espectro Raman de la sílice mesoporosa SBA-15 utilizada para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	67
Fig. 4.11	Espectro Raman de la sílice mesoporosa SBA-16 utilizada para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	68
Fig. 4.12	Espectro Raman del catalizador de hierro soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	69
Fig. 4.13	Espectro Raman del catalizador de hierro soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	70
Fig. 4.14	Espectro Raman del catalizador de cobalto soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	71
Fig. 4.15	Espectro Raman del catalizador de cobalto soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	72
Fig. 4.16	Espectro Raman del catalizador de níquel soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	73
Fig. 4.17	Espectro Raman del catalizador de niquel soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	74
Fig. 4.18	Espectro Raman del catalizador bimetálico de cobalto -molibdeno soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.	75
Fig. 4.19	Imágenes TEM de la Sílice mesoporosa SBA-15	78
Fig. 4.20	Imagen de microscopía de alta resolución de la sílice mesoporosa SBA-15.	79
Fig. 4.21	Imágenes TEM de la sílice mesoporosa SBA-16	80
Fig. 4.22 a 4.58	Imágenes TEM de los catalizadores después de ser utilizados como sustrato para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie en el sistema CVD.	81
Fig. 4.59 a 4.61	Análisis termogravimétricos a las nanoestructuras de carbono obtenidas sobre la superficie de los catalizadores.	111

Apéndices:

Fig. A.1	Tipos de isotermas de adsorción.	117
Fig. A.2.	Tipos de histéresis en materiales mesoporosos.	118
Fig. B.1	Difracción de rayos X por los planos atómicos A-A' y B-B'	121
Fig. B.2.	Esquema de un difractómetro de rayos X	123
Fig. C.1.	Origen de los espectros Raman.	126
Fig. E.1.	Termogramas de algunos materiales poliméricos comunes.	130
Fig. E.2.	Determinación termogravimétrica de negro de carbón en polietileno.	131

NOMENCLATURA.

BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
CVD	Chemical Vapor Deposition (Depositación Química de Vapor)
EDS	Electronic Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía Electrónica Dispersiva)
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica (Sílice Hexagonal Mesoporosa)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)
MCM-41	Mobil Composition of Matter no. 41 (Composición de Materia Móbil no. 41)
MCM-48	Mobil Composition of Matter no. 48 (Composición de Materia Móbil no. 48)
MCM-50	Mobil Composition of Matter no. 48 (Composición de Materia Móbil no. 50)
MWNT	Multiwalled Nanotubes (Nanotubos de pared múltiple)
NTC	Nanotubos de Carbono
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition (Depositación Química de Vapor aumentada por Plasma)
SBA-15	Santa Barbara Amorphous no. 15
SBA-16	Santa Barbara Amorphous no. 16
SWNT	Single Walled Nanotubes (Nanotubos de pared sencilla)
TEM	Trasmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión.)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico)
XRD	Difracción de Rayos X.

CAPÍTULO I.
INTRODUCCIÓN.

1.1 GENERALIDADES.

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT – Single Wall Carbon Nanotubes) están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fulereno o pueden estar abiertos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT – Multiwall Carbon Nanotubes) tienen una estructura similar a varios SWCNT concéntricos con diferentes diámetros. En ambos casos su principal característica, que dará lugar a un buen número de propiedades excepcionales, es que muestran una relación longitud/diámetro muy elevada: su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros.

Los MWCNT fueron descubiertos en 1991 por Sumio , un ingeniero japonés de la empresa NEC. Desde el principio mostraron importantes efectos cuánticos debidos a su estructura casi unidimensional, lo que incentivó a numerosos científicos a trabajar en ellos. Los SWCNT se descubrieron dos años después por el grupo de en NEC y por otro grupo en el IBM Almaden Laboratory.

A partir de su descubrimiento los científicos buscaron la forma de producir nanoestructuras de carbono en el laboratorio. Desde entonces se ha avanzado mucho en los distintos métodos de síntesis que han ido surgiendo, así como en los de caracterización, purificación y separación. Desde el principio la teoría predijo excepcionales propiedades para los nanotubos de carbono, que han podido ser comprobadas experimentalmente a medida que ha evolucionado la instrumentación científica. Las propiedades son diferentes en los SWCNT y los MWCNT. Dependen, además, fuertemente de sus dimensiones (diámetro y longitud) y de los defectos presentes en el nanotubo (vacantes o impurezas ocupando el lugar de un átomo de carbono, deformaciones, inclinaciones,). Pero

también dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito, es decir de cómo se enrollaría la hipotética lámina de grafito que daría lugar a nuestro nanotubo. Los índices de Hamada (n,m) cuantifican esta cualidad de los nanotubos de carbono, dando lugar a tres grandes grupos: nanotubos armchair (n=m), nanotubos zigzag (m=0) y nanotubos chiral ($n \neq m \neq 0$). (Fig. 2.3)

Las excepcionales propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas y ópticas de los nanotubos de carbono les capacitan para ser utilizados en multitud de aplicaciones, a cuya detección y análisis se dedica este informe. En el desarrollo de cada aplicación se explicarán la propiedad o propiedades de los nanotubos de carbono que la hacen posible.

Los sólidos mesoporosos de sílice SBA-15 y SBA-16 se han utilizado eficientemente como soportes catalíticos y medios de adsorción. La utilidad de estos materiales se relaciona con su estructura y propiedades texturales, la cual permite el acceso de moléculas a superficies internas grandes y cavidades en las cuales se favorece la actividad catalítica y la capacidad adsortiva.

De acuerdo a estudios previos, la adecuada selección de las variables del proceso (temperatura, flujo, precursor), así como la incorporación de metales de transición en la superficie de sílices mesoporosas puede generar sitios activos apropiados para el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

1.2 ANTECEDENTES.

1.2.1 Desarrollo de la ciencia del carbono.

El carbono, en sus distintas formas, ha sido utilizado en aplicaciones tecnológicas desde tiempos prehistóricos. El carboncillo, el hollín y el grafito han sido utilizados a lo largo de la historia para dibujar, escribir, o como materiales para impresión (la tinta de los cartuchos de las fotocopiadoras está compuesta principalmente por carbono).

El carbón mineral ha sido utilizado por siglos como combustible y juega un papel muy importante en lo que ha sido considerado como la principal tecnología de la humanidad: la fundición y moldeado de metales. Fue utilizado hasta finales del siglo dieciocho, cuando fue reemplazado por coque, un cambio que ayudó a impulsar la Revolución Industrial. [1]

Con el desarrollo de la industria eléctrica a finales del siglo diecinueve, aumentó la demanda de grafito, sintetizado por primera vez por el químico estadounidense Edward Acheson en 1896. [2]

En el siglo veinte, la importancia del carbón activado en la purificación del aire y de suministros de agua creció rápidamente. La invención de la fibra de carbono en 1950 brindó a los ingenieros un nuevo material ligero y a su vez fuerte.

El diamante fue utilizado como un material ornamental desde la antigüedad, hasta el desarrollo por parte de la empresa General Electric de un método sintético para su producción en 1950, lo cual abrió un nuevo panorama en el uso industrial de este material. [3]

La historia de la ciencia del carbono está llena de nombres ilustres. Antoine Lavoisier, en un famoso experimento realizado en 1772, demostró que el diamante es una forma de carbono. Probando que, durante su combustión, no se produce otra sustancia más que CO_2. [4] [5]

El análisis de la estructura del diamante fue uno de los primeros estudios realizados mediante Difracción de Rayos X, por William y Lawrence Bragg

(1913). [6] Nueve años después John D. Bernal determinó las propiedades estructurales del grafito. [7]

A principios de la década de 1980, la ciencia del carbono era considerada una disciplina madura, sin muchas expectativas sobre algún descubrimiento mayor. La situación es diferente hoy en día debido, en gran medida, a la síntesis de la molécula de buckminsterfullereno. [8] El estudio de la estructura y la síntesis de los fullerenos condujo a la síntesis de nanotubos de carbono basados en la misma, lo que convirtió súbitamente a la ciencia del carbono en un área de interés actual.

1.2.2 Descubrimiento de los nanotubos de carbono.

Hasta antes de 1985, se pensaba que solo existían dos formas alotrópicas ordenadas de carbono elemental, el grafito y el diamante. Pero en 1985, los químicos de la Universidad de Sussex (Reino Unido), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley, demostraron la existencia de una nueva forma elemental del carbono, denominada fullereno. Sintetizada mediante la vaporización láser de grafito. [8] Los fullerenos son moléculas huecas de carbono que poseen anillos pentagonales y hexagonales. El análisis por espectroscopía de masas demostró que contenían 60 átomos de carbono en su molécula. Posteriormente se descubrió que poseen una estructura de estabilidad y simetría únicas. (Fig. 1.1). [9]

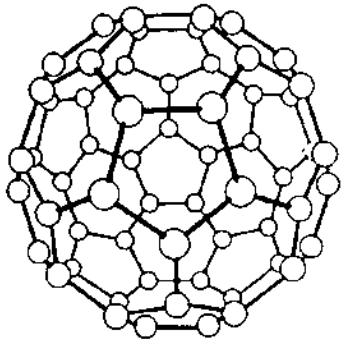


Fig. 1.1 Estructura del Buckminsterfullereno (C_{60})

En 1991, poco después del descubrimiento de los fullerenos, Sumio del laboratorio de investigaciones de NEC, caracterizó por microscopía electrónica de alta resolución una nueva forma alotrópica del carbono que denominó nanotubo de carbono, que consistía en láminas de grafeno enrolladas de forma

concéntrica. [10] Ijima inicialmente observó solamente nanotubos de pared múltiple (MWNT), es decir, estructuras formadas por varias láminas de grafeno.

En 1992, los físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada y Atsushi Oshiyama predijeron propiedades interesantes para los nanotubos de pared única, los cuales aún no se lograban sintetizar en el laboratorio. [11]

Dos años después de su descubrimiento, el propio [12] y de forma independiente Donald Bethune y colaboradores de IBM [13] descubrieron los nanotubos de carbono de pared única. En esta nueva forma alotrópica la morfología del material se considera que deriva del plegamiento de una única lamina de grafito formando un cilindro que puede estar cerrado en las puntas.

1.2.3 Producción de nanotubos de carbono mediante vías catalíticas.

La producción de estructuras filamentosas de carbono se ha conocido desde antes del descubrimiento de Ijima de los nanotubos de carbono relacionadas a los fullerenos. [10] En 1890, P. y L. Schultzenberger observaron la formación de filamentos durante experimentos que involucraban el paso de cianógenos sobre un recipiente de porcelana al rojo vivo. [14] Trabajos de la década de 1950 establecieron que los filamentos pueden ser producidos por la interacción de un amplio rango de hidrocarburos y otros gases con metales. Las formas más efectivas de síntesis resultaron ser aquellas que utilizaban hierro, cobalto y níquel. Las primeras micrografías electrónicas que mostraban estructuras filamentosas de carbono fueron reportadas por los científicos rusos Radushkevich y Lukyanovich en la revista "Russian Journal of Physical Chemistry" en 1952. [15] En la década de 1970, se estudió la posibilidad de producir por medios catalíticos nanofibras de carbono útiles en otras áreas. En 1988, Morinobu Endo de la Universidad de Shinshu, Japón, propuso que los nanotubos de carbono producidos mediante vías catalíticas podrían representar una alternativa a las nanofibras convencionales, las cuales eran producidas por medio de la pirolisis de polímeros. [16]

Después de la publicación de en 1991 [10], el interés en la producción de nanotubos de carbono producidos por vías catalíticas aumentó considerablemente. La producción de nanotubos por esta vía era atractiva por

varias razones. La más importante quizá sea la facilidad de escalamiento que tiene el proceso. Se desarrolló un número importante de procesos para la síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla por vías catalíticas. (Ver Tabla 1.1). Los procesos catalíticos permiten controlar el crecimiento de estructuras tubulares sobre la superficie de un sustrato.

En 1996, Li y col. reportaron por primera vez el crecimiento alineado de NTC. [17]. Utilizaron nanopartículas de Fe soportadas sobre sílice mesoporosa para catalizar la descomposición de acetileno a 700°C, obteniendo así el crecimiento de MWNT alineados en dirección perpendicular a la superficie de la sílice.

En 1997, Mauricio Terrones y col. prepararon un material de Co soportado sobre un sustrato de sílice y lo utilizaron para pirolizar un compuesto orgánico a 950°C, obteniendo un crecimiento de MWNT aproximadamente paralelo a la dirección del sustrato. [18]

En el año 2006, Christian Deck y Kenneth Vecchio de la Universidad de California describieron un detallado estudio del crecimiento catalítico de NTC usando una amplia variedad de metales de transición como catalizadores [19]. Encontraron que el Fe, Co y Ni fueron los únicos metales activos, y que el Cr, Mn, Cd, Zn, Ti, Zr, La, Cu, V y Gd no mostraban actividad.

Tabla 1.1. Aportes más notables en la síntesis catalítica de nanoestructuras de carbono:

Fecha	Autores	Método	Condiciones	T (°C)	Catalizador	Comentarios
1993	Iijima, Bethune. [10], [13]	Descarga de Arco	50–500 Torr CH_4/Ar o He	>2500	Fe/Co en carbono	Primera síntesis reportada de SWNT
1996	Smalley et al. [20]	Ablación Láser	500 Torr Ar	Horno a 1200, Sustrato > 2500	Ni/Co en carbono	Primera ablación láser reportada, alto rendimiento
1996	Dai et al. [21]	CVD	CO a 1.1 atm	1200	Mo, Co/Ni	Primer crecimiento de SWNT en CVD
1998	Kong et al. [22], [23]	CVD	CH_4 a 1.25 atm	1000	Fe/Al_2O_3	Primer crecimiento controlado sobre un sustrato
1999	Cassel et al. [24]	CVD	CH_4 a 1.25 atm	900-1000	$Fe/Mo/Al_2O_3$	Primera síntesis a gran escala de SWNT en CVD
1999	Nikolaev et al. [25]	CVD (HiPco)	CO a 10 atm	1200	$Fe(CO)_5$ vapor	Demostración de la síntesis de SWNT con HiPco
2000	Vander Wal et al.41 [26]	Flama	N_2/Ar/aire + C_2H_2 o C_2H_4	900-1400 en la flama	Metaloceno	Primera síntesis de SWNT por flama
2000	Kitiyanan et al. [27]	CVD	CO a 1 atm	700	$Co/Mo/SiO_2$	Demostración del control del diámetro con catalizador en bulto
2001	Li et al. [28]	CVD	CH_4 a 1 atm	900	Fe/ferritina	Síntesis de nanopartículas con un diámetro selectivo

Fecha	Autores	Método	Condiciones	T(°C)	Catalizador	Comentarios
2001	Ural et al. [29]	CVD	CH_4+ H_2 a 1 atm	900	Fe/Mo/SiO_2	Primer crecimiento alineado de SWNT
2002	Maruyama et al. [30]	CVD	C_2H_5OH o CH_3OH a 5–10 Torr	550-900	Fe/Co (Co/Mo)	Primer crecimiento a partir de un alcohol
2002	Kim et al. [31]	CVD	CH_4 + H_2 + C_2H_4 a 1 atm	900	Fe/ferritina	Primera síntesis de SWNT ultralargos (longitud > 400 μm)
2003	Huang et al. [32]	CVD	CO + H_2 a 1 atm	900	Fe/Mo	SWNT alineados al flujo del gas
2003	Kato et al. [33]	PECVD	CH_4+ H_2a 500 mT	550-850	Fe/Co/zeolitas	Primera síntesis de SWNT en PECVD
2004	Li et al. [34]	CVD	CH_4+ Ar en plasma a 500 mT	550-750	Fe	Crecimiento a baja T de SWNT semiconductores en PECVD
2004	Murakami et al. [35]	CVD	C_2H_5OH in Ar/H_2	800	Co/Mo	Primer crecimiento vertical de SWNT (altura <15 μm)
2004	Hata et al. [36]	CVD	C_2H_4+ Ar + H_2O a 1 atm	750	Fe, Co/Mo, Fe/Mo	SWNT verticals de 2.5 mm de altura, conversión muy alta.
2009	Daniel E. Resasco et al. [37]	CVD	CO/CO_2 de 1 a 7 atm	700-800	CoMo/SiO_2	Control selectivo sobre el diámetro de los SWNT

1.2.4 Materiales Mesoporosos.

La IUPAC define a un material mesoporoso como aquel que posee diámetros de poros dentro de un rango de 2-50 nm. [38]. Los materiales mesoporosos son ampliamente utilizados como soportes catalíticos, medios de liberación de fármacos, biosensores y medios de adsorción debido a que su mesoestructura posee un arreglo de poros altamente ordenado. Su alta área superficial permite la difusión y adsorción de moléculas más grandes que los materiales microporosos, cuyo tamaño de poro limita su aplicación. [39] Ejemplos típicos de éste tipo de compuestos incluyen algunos tipos de sílice, alúmina, algunos óxidos de metales de transición, etc. La sílice es ampliamente utilizada debido a que es barata, térmicamente estable, químicamente inerte e inofensiva para la salud.

La sílice mesoporosa fue descubierta en 1990 por Yanagisawa y col. [40], y después fue producida en los laboratorios de Mobil Oil Corporation en 1992 [41] y nombrada M41S. Los materiales MCM-41, MCM-48 y MCM-50 se encuentran en la familia de las sílices mesoporosas M41S, las cuales tienen métodos diferentes de síntesis, así como aplicaciones basadas en la estabilidad de su mesoestructura.

En 1997, utilizando copolímeros tribloque en medio ácido, Zhao y sus colaboradores de la Universidad de Santa Bárbara, sintetizaron una familia de sílices mesoporosas altamente ordenadas con tamaños de poro de hasta 300 angstrom. Esta nueva familia de materiales fue nombrada SBA (Santa Barbara Amorphous) [42]. Ejemplos de estos materiales son la SBA-16, a cual posee un arreglo cúbico de poros, y la SBA-15, que tiene una estructura de poro parecido a un panal de abejas (similar a la MCM-41). Estos materiales tienen paredes de poro más gruesas, lo que los hace más estables térmicamente que los materiales anteriores (MCM-41 y HMS).

Estos dos grupos de materiales son sin duda los más importantes dentro del mundo de los materiales mesoporosos ordenados y constituyen el punto de partida de la mayoría de los desarrollos posteriores. Con el tiempo, la investigación en este campo se ha desarrollado y ramificado siguiendo diversos

caminos, alcanzándose un considerable grado de refinamiento que continuamente lleva al hallazgo de nuevas estructuras y a un mejor de las propiedades de los materiales.

En los últimos años, una aplicación importante de las sílices mesoporosas corresponde a su uso como soporte catalítico o plantilla para la síntesis de nanotubos de carbono. En 2002, Urban y col. reportaron la producción de NTC dentro de los poros de silicatos mesoporosos. [43]

En 2002, Zheng y col. del Pacific Northwest National Laboratory, consiguieron el crecimiento de NTC alineados, sobre una película de sílice mesoporosa. [44] Las películas catalíticas fueron impurificadas con nanopartículas de Fe durante la síntesis por vía sol-gel y utilizaron tres agentes directores de la estructura: polioxietileno, Pluronic P123 y cloruro de cetiltrietil amonio. Demostraron que el diámetro de los NTC puede ser modificado variando la concentración de la fase activa metálica (Fe).

En el año 2003, Huang y col. sintetizaron NTC con una orientación y diámetro controlados (1-4 nm) sobre la superficie de una sílice mesoporosa altamente ordenada y térmicamente estable utilizando metano como fuente de carbono dentro de un sistema CVD. [45] Demostraron que la incorporación de Fe metálico sobre los canales mesoporosos de la sílice, resulta en una estructura catalíticamente activa y estable para el crecimiento de NTC a las temperaturas típicas del sistema CVD.

Desde su descubrimiento, los SWNT, han sido objeto de estudio en varios campos de interés científico e industrial, debido a sus propiedades únicas y notables. Varios estudios han reportado el crecimiento de SWNT directamente sobre una capa de silicio como un paso preliminar para su incorporación a circuitos eléctricos. [46] Sin embargo, en este método ocasionalmente produce MWNT debido al sinterizado de los metales catalíticos causado por las altas temperaturas a las cuales se lleva a cabo la reacción de CVD (típicamente 900°C) y a la superficie casi plana del silicio. En este sentido, las sílices mesoporosas son un material ideal para lograr una síntesis uniforme de SWNT previniendo el sinterizado de los metales catalíticos. [47], [48], [49]. También se

han sintetizado MWNT por medio del método de Depositación Química de Vapor, utilizando catalizadores de Fe soportado sobre SBA-16 [50].

Se han utilizado catalizadores de metales de transición. En el año 2009, Wang y col. reportaron la síntesis de un catalizador compuesto por nanopartículas de cobalto altamente dispersadas sobre una matriz de SBA-15 para la síntesis de SWNT de alta calidad. Además obtuvieron una mayor [51]

Las propiedades de la sílice mesoporosa SBA-16 tales como su uniforme distribución de poros y su alta área superficial, la convierten en un material muy versátil en el área de la catálisis. Se han sintetizado SWNT de muy alta calidad sobre películas formadas por SBA-16, cuya estructura le provee una capacidad volumétrica mayor para albergar en su superficie nanopartículas catalíticas metálicas.

1.3. OBJETIVOS.

1.3.1. Objetivo General.

Desarrollar la metodología para la síntesis de nanoestructuras de carbono usando como catalizadores metales de transición (Fe, Ni, Co) soportados en sílices mesoporosas y dentro de un sistema de Depositación Química de Vapor.

1.3.2. Objetivos Específicos

a) Sintetizar catalizadores de Fe, Ni y Co mediante el método de impregnación por llenado de poro usando como soportes sílices mesoporosas del tipo SBA-15 y SBA-16.

b) Estudiar y analizar los catalizadores mediante diferentes técnicas analíticas con el propósito de obtener información acerca de sus propiedades fisicoquímicas tales como: área superficial específica, diámetro de poro, estructura cristalina y fases presentes, sitio activos, interacción metal-soporte etc. Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes técnicas de caracterización: isotermas de adsorción-desorción de N_2 (S_{BET}), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Micro-Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

c) Analizar las condiciones y variables de reacción (temperatura, flujo, catalizador, fuente de carbón) adecuadas para la síntesis de nanoestructuras de carbono mediante el método de Depositación Química de Vapor.

d) Caracterizar las nanoestructuras de carbono obtenidas mediante Espectroscopía Micro-Raman, Microscopía Electrónica de Transmisión, y Análisis Termogravimétrico, con la finalidad de obtener información de su tipo, morfología, estructura, y estabilidad térmica.

e) Analizar e investigar la relación entre el tipo de nanoestructuras de carbono que se generen y las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, en base a los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.

1.3. HIPÓTESIS.

Los propiedades fisicoquímicas (texturales, estructurales, acidez, interacción-metal soporte) de catalizadores de Fe, Ni y Co soportados en sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16 y la apropiada selección de las variables (temperatura, flujo, precursor orgánico) favorecerán la selectividad hacia el crecimiento de nanoestructuras de carbono mediante el método de Depositación Química de Vapor.

1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

Los nanoestructuras de carbono son una muy importante variedad de materiales, ya que presentan importantes propiedades eléctricas y mecánicas. De la variedad de métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono, el método de CVD ha demostrado ser más eficiente que los métodos de descarga de arco o evaporación laser. El método CVD se realiza a condiciones de temperatura elevada y usando como catalizador generalmente metalocenos. A este respecto, la búsqueda de nuevos materiales catalíticos para sintetizar nanoestructuras de carbono es de gran importancia en este campo. De acuerdo a la literatura, los sólidos mesoporosos de sílice SBA-15 y SBA-16 se han utilizado eficientemente como soportes catalíticos y medios de adsorción. La utilidad de estos materiales se relaciona con su estructura y propiedades texturales, la cual permite el acceso de moléculas a superficies internas grandes y cavidades en las cuales se favorece la actividad catalítica y la capacidad adsortiva.

De acuerdo a estudios previos, la adecuada selección de las variables del proceso (temperatura, flujo, precursor), así como la incorporación de metales de transición en la superficie de sílices mesoporosas puede generar sitios activos apropiados para el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

Por lo anterior, el presente proyecto será enfocado en estudiar la aplicación de materiales a base de Fe, Ni, Co soportados sobre sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16, en el que se espera que las propiedades texturales, estructurales y la interacción metal-soporte favorezca la selectividad hacia la formación de nanoestructuras de carbono.

CAPÍTULO II.
MARCO TEÓRICO.

2.1 INTRODUCCIÓN.

2.1.1 Hibridación del carbono.

El carbono es uno de los elementos más versátiles en la tabla periódica, ésto se debe al tipo, la fuerza y al número de enlaces que puede formar con muchos elementos. La diversidad de sus enlaces y su geometría correspondiente permiten la existencia de isómeros estructurales, geométricos y enantiómeros. Los cuales se encuentran en grandes estructuras complejas y muy diversas, las cuales permiten una gran variedad de moléculas orgánicas.

Las propiedades que posee el carbono son una consecuencia directa del arreglo de los electrones alrededor del núcleo de su átomo. Un átomo de carbono posee seis electrones compartidos equitativamente entre orbitales 1s, 2s y 2p. Dado que los orbitales atómicos 2p pueden albergar un máximo de seis electrones y a que cada enlace químico consiste en un par de electrones compartidos, el carbono puede formar hasta cuatro enlaces de valencia, sin embargo, los electrones de valencia involucrados en los enlaces ocupan tanto orbitales 2s como 2p.

Los enlaces covalentes están formados por promoción de los electrones de los orbitales 2s a uno o más orbitales 2p, los orbitales híbridos resultantes son la combinación de los orbitales originales. Dependiendo del número de orbitales p que estén involucrados en esta unión, la hibridación puede presentarse en tres formas: El primer tipo de hibridación, el orbital 2s se combina con uno de los dos orbitales 2p, formando dos orbitales sp^1, con una geometría lineal, separados por un ángulo de 180°. El segundo tipo de hibridación, involucra la unión del orbital 2s con dos orbitales 2p, dando como resultado la formación de tres orbitales híbridos sp^2, los cuales se encuentran en el mismo plano separados por un ángulo de 120°. En el tercer tipo de hibridación, uno de los orbitales 2s se combina con los tres orbitales 2p, lo cual conduce a la formación de cuatro orbitales sp^3 separados por un ángulo de 109.5°. La hibridación sp^3 origina arreglos tetraédricos en la molécula. [52]

Al formar una molécula, el carbono puede unirse mediante enlaces sigma (σ) y enlaces pi (π), la estructura final de la molécula depende del nivel de hibridación de sus orbitales. Un átomo de carbono con hibridación sp^1, puede formar dos enlaces σ y dos enlaces π. Un átomo con hibridación sp^2 forma tres enlaces σ y un enlace π. Finalmente, un átomo con hibridación sp^3 puede formar cuatro enlaces σ. El número y la naturaleza de sus enlaces determinan la geometría y las propiedades de los alótropos del carbono. (Fig. 2.1).

2.1.2 Alótropos del carbono.

El carbono en fase sólida existe en tres formas alotrópicas: grafito, diamante y fullereno. A su vez, los nanotubos de carbono son un tipo de fullerenos.

El diamante posee una estructura cristalina en la cual cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos mediante enlaces sp^3, su estructura cristalina le otorga una dureza excepcional y excelentes propiedades como conductor de calor.

El grafito está constituido por láminas planas de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en un arreglo hexagonal. La diferente geometría de los enlaces de carbono hace al grafito un material suave, opaco y un excelente conductor eléctrico.

Los fullerenos engloban a una familia de moléculas esferoides o cilíndricas formadas por la unión de átomos de carbono con hibridación sp^2. Los nanotubos de carbono son considerados formas tubulares de los fullerenos. [53], [54]

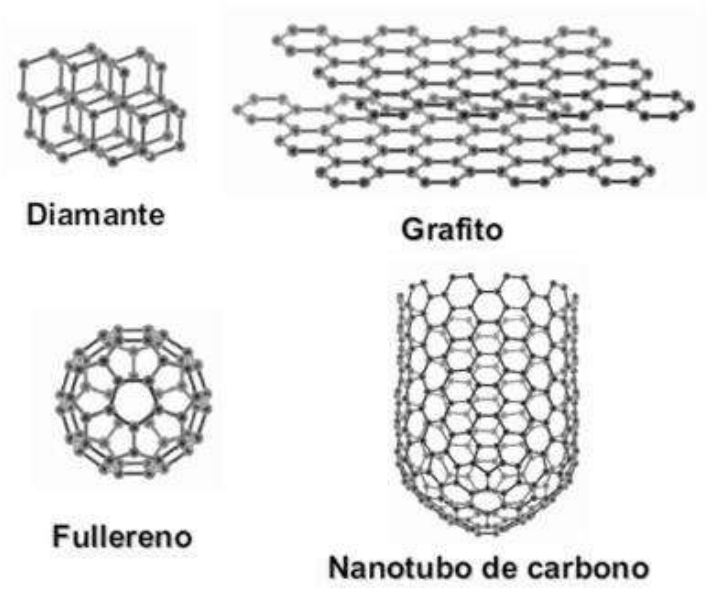


Fig. 2.1 Formas alotrópicas del carbono.

2.2 Los nanotubos de carbono.

En 1991, el físico japonés Sumio Ijima observó, usando un microscopio electrónico, la existencia de unas moléculas tubulares depositadas en el hollín formado a partir de una descarga de arco usando grafito. [10] Investigaciones posteriores determinaron que estos tubos estaban constituidos por átomos de carbono puro de alrededor de 1 micrómetro de largo y de entre 1 y 100 nm de diámetro, estas finas macromoléculas de forma tubular recibieron el nombre de nanotubos de carbono. Se han descubierto varias formas de sintetizar estas estructuras tubulares, sin embargo estos métodos sufren algunas limitaciones importantes: producen mezclas de nanotubos con una amplia gama de longitudes, muchos defectos y variedad de torsiones.

Los nanotubos de carbono de pared única (SWNT) son nanoestructuras que poseen propiedades electrónicas muy especiales [11]. Un SWNT ideal se puede describir como una capa bidimensional de grafito "enrollada" formando un cilindro de décimas de micrones de longitud y radio del orden de nanómetros. Dependiendo de su helicidad y de su diámetro, el nanotubo puede comportarse como conductor o como semiconductor. Esta particular dependencia de sus propiedades electrónicas con la geometría de los nanotubos se ha demostrado

experimentalmente, lo cual ha generado gran interés por sus posibles usos en nanoelectrónica, dispositivos nanomecánicos, puntas de prueba de microscopios electrónicos, etc. [55]

2.2.1 Estructura y clasificación de los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos diferentes según sea el número de capas:

Los nanotubos de carbono de capa o pared múltiple (MWNT; Multiwalled Nanotubes) que son aquellos formados por capas concéntricas, las cuales están separadas aproximadamente a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito.

Los nanotubos de carbono de capa o pared única (SWNT, Single Walled Nanotubes)**,** que se puede describir como una capa bidimensional de grafito "enrollada" formando un cilindro de diámetro nanométrico. (Figura 2.2)

Además de la técnica de microscopia electrónica de alta resolución, una técnica espectroscópica muy útil para distinguir entre MWNT y SWNT es la Espectroscopía Micro-Raman. En esta técnica, todos los SWNT presentan una banda característica de pequeña intensidad entre 100 y 300 nm que no se presenta en los MWNT. Esta banda a número de onda pequeño, está asociada a la radiación radial (ensanchamiento y estrechamiento) de todo el nanotubo, se conoce como banda de respiración ("breathing") del SWNT, y está relacionada con el diámetro del nanotubo.

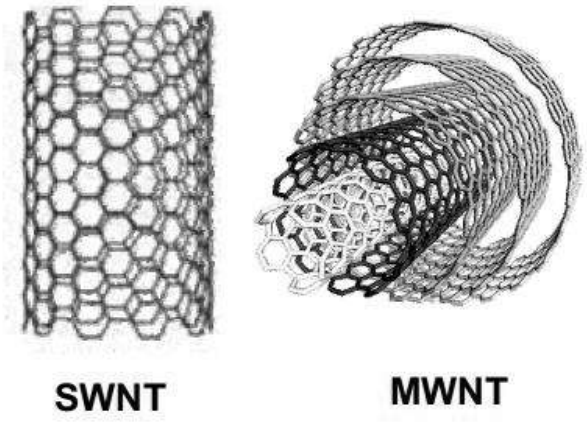


Figura 2.2 Tipos de nanotubos de carbono de acuerdo al número de capas.

De acuerdo al tipo de plegamiento de la lámina de grafeno, es decir, que los anillos hexagonales tengan un plano de simetría ortogonal o no al eje del cilindro se pueden formar tres tipos de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT) que se denominan *zigzag*, *quiral* y *armchair* (Fig. 2.3). Estos, vienen caracterizados por su diámetro y ángulo de quiralidad que les confieren propiedades diferentes. Así mientras que los tipos zigzag y armchair son conductores, los de tipo quiral son semiconductores. [56]

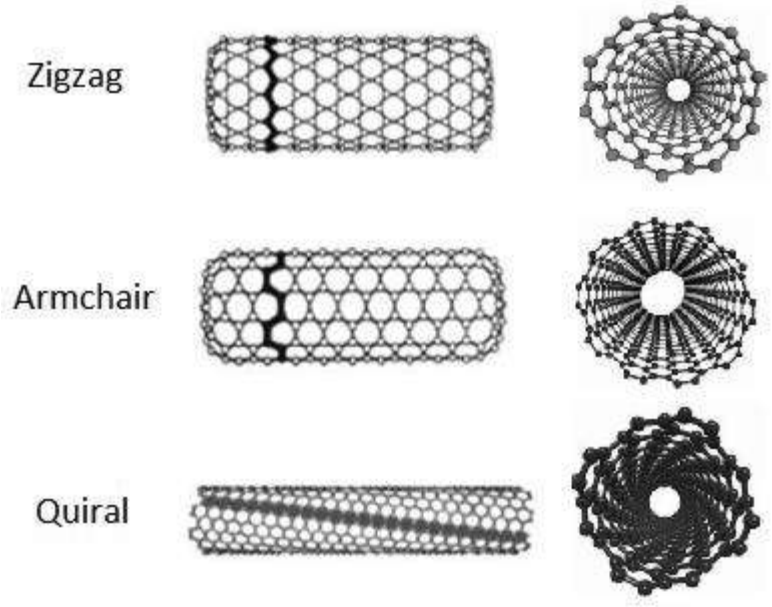


Figura 2.3 Tipos de nanotubos de carbono según el plegamiento que presentan de la lámina de grafeno.

2.3 Propiedades de los nanotubos de carbono.

En general, las propiedades de los nanotubos dependen principalmente de los siguientes factores: el número de capas concéntricas que posee, la forma en que se han enrollado y del diámetro del tubo. Son las nanofibras de carbono más duras y rígidas que se conocen, con propiedades electrónicas notables.

2.3.1 Propiedades electrónicas.

Son buenos conductores de la corriente eléctrica, pueden actuar con característica metálica, semiconductora o superconductora. Característica que los hace ideales en su aplicación en circuitos electrónicos, detectores y sensores.

2.3.2 Propiedades mecánicas.

Son uno de los materiales conocidos más duros (con dureza similar al diamante). Presentan una altísima resistencia mecánica. Presentan alta flexibilidad. Pueden ser usados en materiales compuestos para aumentar su dureza.

2.3.3 Propiedades elásticas.

Por su geometría, podría esperarse que los nanotubos sean extremadamente duros en la dirección del eje, pero por el contrario, son flexibles a deformaciones perpendiculares al eje. La curvatura causa aumento de energía, los nanotubos son menos estables que el grafito y cuanto menor es el diámetro, menor es su estabilidad.

Para grandes deformaciones radiales, los nanotubos pueden ser inestables (colapso). Esto ocurre principalmente en los nanotubos de gran diámetro.

2.3.4 Propiedades térmicas.

Presentan una conductividad térmica extremadamente alta en la dirección del eje del nanotubo.

Tabla 2.1. Propiedades comparativas de los SWNT.

Propiedad	Nanotubos de pared única (SWNT)	Por comparación
Tamaño	0.6 a 1.8 nanómetros de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho.
Densidad	1.33 a 1.40 g/cm^3	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm^3
Resistencia a la tracción	45 mil millones de pascales	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 mil millones de pascales.
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño.	Los metales y las fibras de carbón se fracturan ante similares esfuerzos.
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado	Los alambres de cobre se funden a un millón de amperes por centímetro cuadrado aproximadamente.
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios si los electrodos están espaciados una micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de Calor	Se predice que es tan alta como 6,000 vatios por metro por kelvin, a temperatura ambiente.	El diamante casi puro transmite 3,320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable aún a 2,800 grados Celsius en el vacío, y 750 °C en aire.	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000°C.

Las extraordinarias propiedades de los SWNT, los hacen un material de sumo interés en la rama de los materiales, este proyecto busca sintetizarlos mediante el método de Deposición Química de Vapor favoreciendo su crecimiento sobre catalizadores metálicos soportados en sílices SBA-15 y SBA-16, materiales mesoporosos de excelentes propiedades catalíticas.

2.4 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.

2.4.1 Electrónica

A pesar de las extraordinarias propiedades mecánicas y térmicas de los nanotubos de carbono, de las que tanto se habla en la literatura, sus primeras aplicaciones prácticas han sido electrónicas, planteándose como una posible revolución en determinadas áreas como la informática.

Tabla 2.2. Aplicaciones en electrónica de los nanotubos de carbono.

Propiedad	**Aplicación**
Metálicos (n=m=3i)	Nanocircuitos: Interconectores.
Semiconductores (n-m ≠3i)	Nanocircuitos: Diodos, Transistores.
Emisión de campo	Pantallas planas, lámparas y tubos luminiscentes, tubos de rayos catódicos, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, microscopios electrónicos de barrido, nanotriodos, betatrones.
Resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente (por fuerzas de Coulomb).	Filtros de radiofrecuencia
Comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo.	Filtros de radiofrecuencia
Se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas.	Dispositivos de almacenamiento de datos.
Transforman la luz en electricidad y producen luz al inyectarles exceso de carga	Dispositivos optoelectrónicos. (Rayos X, TEM, SEM)

2.4.2 Sensores.

Un sensor es un dispositivo que detecta cierta característica del medio externo, la transforma en otra que pueda ser fácilmente transmisible, medible y procesable, y transmite ésta última al dispositivo de control correspondiente. Realiza, por tanto, dos labores fundamentales: detección y transducción. El detector y el transductor pueden ser elementos separados o estar ambos integrados en el transductor. Es muy habitual que la característica a medir se transforme en magnitudes eléctricas, ya que éstas son fácilmente manipulables. Los nanotubos de carbono se presentan como una opción interesante para la fabricación de sensores de pequeño tamaño, portátiles, rápidos y de bajo consumo.

En la siguiente tabla se ofrece un resumen de la propiedad de los nanotubos que se aprovecha para cada tipo de sensor.

Tabla 2.3. Aplicaciones de los nanotubos de carbono como sensores.

Propiedad	Tipo de Sensor
Cambio en la resistencia y capacidad al reaccionar químicamente con ciertas sustancias.	Sensores químicos.
Cambio en la resistencia provocado por fuerzas Sensores electrostáticas procedentes del exterior.	Sensores Químicos de sustancias cargadas.
Cambio en la resistencia al ser sometidos a fuerzas mecánicas (presión, curvado, torsión): piezorresistividad.	Sensores mecánicos.
Cambio en la frecuencia de vibración al ser sometidos a una fuerza.	Sensores mecánicos resonantes.
Aumenta la resistencia con la temperatura.	Sensores térmicos.
Producen corriente eléctrica al ser calentados con determinadas longitudes de onda del espectro infrarrojo: piroelectricidad.	Sensores térmicos.
Producen corriente eléctrica al ser iluminados.	Sensores electromagnéticos.

Presentan fotoluminiscencia.	Sensores electromagnéticos.
Absorben luz visible e infrarroja.	Sensores electromagnéticos.
Emiten electrones cuando se estimulan	Sensores electromagnéticos
La corriente de electrones emitida (emisión de campo) depende de la presión de la cámara	Sensores de presión por emisión de campo.

2.4.3 Instrumentación científica

Los nanotubos de carbono pueden ser utilizados para mejorar las prestaciones de ciertos instrumentos científicos. En concreto pueden utilizarse como puntas de las sondas de microscopios de sonda de barrido y como abertura por la que circulan las partículas en suspensión de un contador coulter. En cada caso se aprovechan las propiedades de los nanotubos de carbono expuestas en la tabla siguiente:

Tabla 2.4. Aplicaciones de los nanotubos en instrumentación científica.

Propiedad.	**Aplicación.**
Estrechos, largos, resistentes mecánicamente, poco reactivos sin funcionalizar, funcionalizables para mejorar interacciones.	Microscopios de sonda de barrido.
Pequeño diámetro.	Contadores Coulter.

2.4.4 Materiales

Los nanotubos de carbono pueden ser la base para la formación de nuevos materiales. Los compuestos que incorporan nanotubos de carbono en su composición tienen interesantes propiedades debido a que los nanotubos de carbono les transfieren en cierta medida sus extraordinarias propiedades mecánicas: alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad, aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformarlos. Son, además muy ligeros. Los nuevos materiales compuestos que incorporan nanotubos de carbono pueden exhibir una o varias de estas características, siendo así aptos para aplicaciones muy específicas como las aeroespaciales. Otros materiales compuestos de fibras de carbono ya se usan en muchas aplicaciones

estructurales ligeras, pero presentan ciertos inconvenientes. Entre otros, tienen poca resistencia al impacto. Se cree que el accidente del Transbordador Espacial Columbia fue causado por el impacto que sufrió el sistema externo de protección térmica, fabricado con material compuesto reforzado con carbono. Es de esperar que este problema se solucione con el empleo de nanotubos de carbono en lugar de las fibras mencionadas.

2.4.5 Catálisis

En muchos casos los catalizadores deben ir acompañados por materiales soporte por diversos motivos: para inmovilizar al catalizador, para aumentar la superficie de contacto del catalizador con las sustancias reactivas, para estabilizar el catalizador y prevenir aglomeraciones, y para no tener que separar el catalizador de los productos cuando concluye la reacción. Dado que los soportes de catalizadores suelen ser materiales porosos para que la catálisis se realice en su interior, los nanotubos de carbono pueden ejercer este papel. Añaden, además, otras ventajas originadas por sus propiedades únicas, destacando su resistencia y estabilidad incluso a elevadas temperaturas, y la facilidad con que se pueden funcionalizar.

2.5 Métodos de Síntesis de Nanotubos de Carbono.

Los principales métodos de obtención de nanotubos de carbono son los siguientes: [57]

2.5.1 Cámara de descarga de arco eléctrico [12]:

En 1992, Thomas Ebesser y Pullickel M. Ajayan, del laboratorio de investigación Fundamental de NEC, publicaron el primer método de fabricación de grandes cantidades macroscópicas de nanotubos. [58]

Este método consta de dos electrodos de grafito con diámetros de 0.5 a 40 mm de diámetro conectados a una fuente de alimentación de 20 – 50 V y separados unos milímetros. Los electrodos están sumergidos en una atmósfera de helio o argón a baja presión, de manera que cuando se hace circular una corriente de 50 - 120 Amperios, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se evapora en el plasma, debido a su alta temperatura alcanzada, pero se deposita a su vez en el cátodo. El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nanopartículas de carbono. (Fig. 2.4). Debido a que los nanotubos de carbono fueron descubiertos utilizando esta técnica, es la mas utilizada en la actualidad. El rendimiento de éste método es cercano al 30% y produce tanto SWNT como MWNT con longitudes de hasta 50 micrómetros y con pocos defectos estructurales.

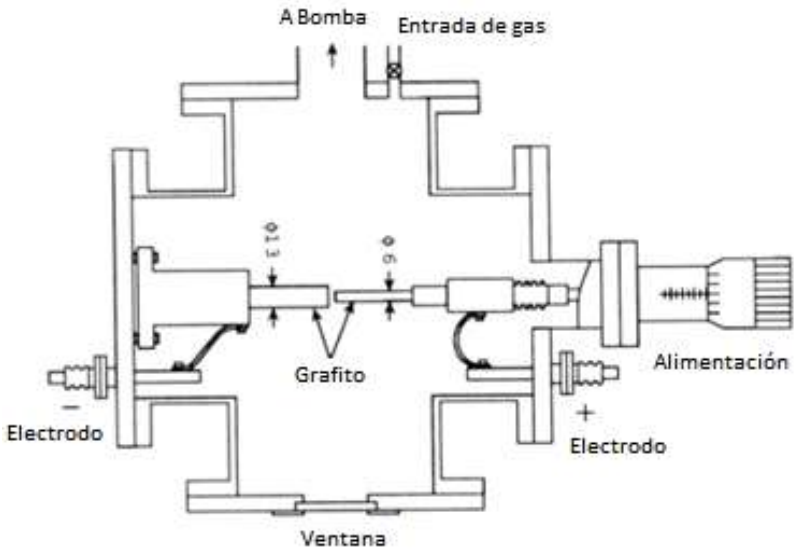


Fig 2.4. Diagrama de Síntesis de Nanotubos de Carbono por el Método de Descarga de Arco Eléctrico.

Se obtiene un rendimiento de hasta el 30 por ciento en peso. Las altas temperaturas los catalizadores metálicos añadidos a las barras puedes producir nanotubos de carbono de pared única y múltiple con pocos defectos estructurales.

Sin embargo, aunque la producción de nanotubos mediante este método resulta sencilla y barata, tiene limitaciones para obtener cantidades de nanotubos de carbono de alta calidad. Además los nanotubos tienden a ser cortos y a depositarse en formas y tamaños aleatorios.

2.5.2 Ablación láser [20]:

Un grupo de la Universidad de Rice se ocupaba de bombardear un metal con pulsos intensos de láser para producir moléculas metálicas cuando se enteraron del descubrimiento de los nanotubos. En su dispositivo sustituyeron el metal por barras de grafito. (Fig. 2.5).

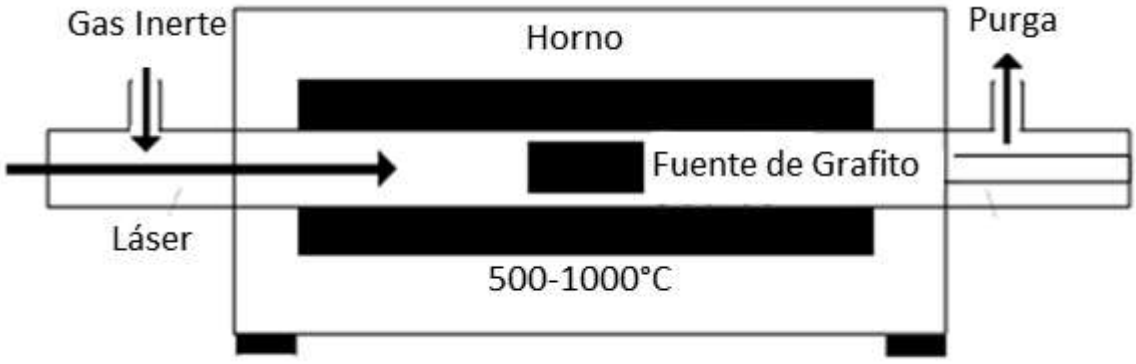


Fig. 2.5 Método de Ablación Láser.

El método consiste en el bombardeo de una barra de grafito con pulsos intensos de un haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Así se genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor. Se han utilizado varios catalizadores de Fe, Co y Ni para la producción de buenas cantidades de nanotubos de carbono de pared única con una gama de diámetros que se puede controlar variando la temperatura de reacción. Es un método con un buen

rendimiento (hasta el 70% en peso) pero es muy costoso ya que requiere un láser de alta potencia. [59]

2.5.3 CVD (Chemical Vapor Deposition):

Morinubo Endo, de la Universidad de Nagano, introdujo en la fabricación de nanotubos de carbono, el método de deposición en fase vapor (CVD). [60]

Consiste en colocar, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico, que se calienta hasta aproximadamente 700-800 ºC. Posteriormente se introduce en la cámara un gas de un hidrocarburo como el metano, acetileno o benceno. Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se irán depositando sobre las partículas catalíticas del sustrato para dar lugar a los nanotubos.

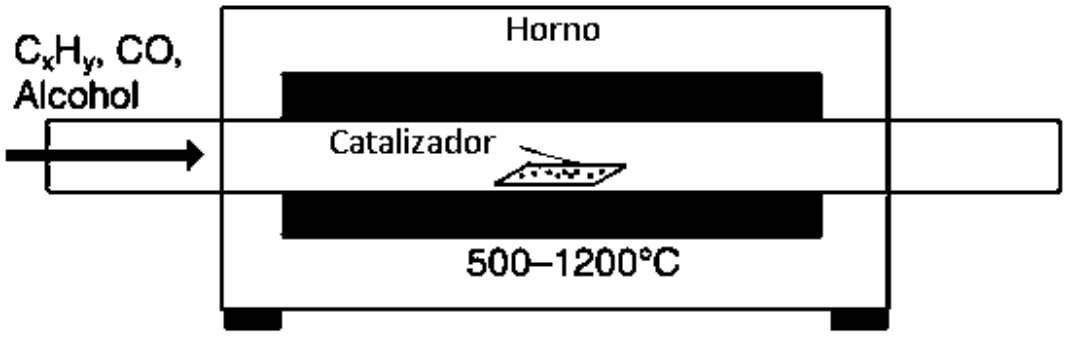


Fig.2.6 Sistema de Depositación Química de Vapor.

La técnica de CVD es el método más sencillo para su aplicación a escala industrial. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por depositación del metal en arreglos definidos. Sin embargo los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple y presentan gran cantidad de defectos. [61]

2.5.4 Método de alta presión (HIPCO) [62] .

Mediante este procedimiento se producen nanotubos de pared simple en fase gaseosa (1200°C, 10 atm): Se hace pasar monóxido de carbono a presión alta junto a pequeñas cantidades de catalizador a través de un reactor calentado a temperatura alta (800-1200°C). Permite producir grandes cantidades de SWNT.

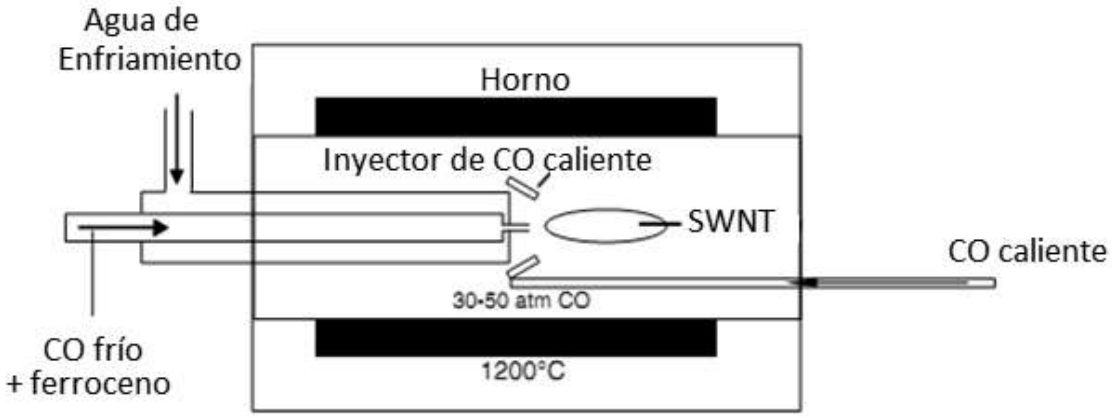


Fig. 2.7 Método de alta presión.

2.5.5 Método de spray pirolisis.

Consiste en inyectar una mezcla metaloceno-solución a través de un vaporizador en un horno de reacción (Fig. 2.8). El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos.

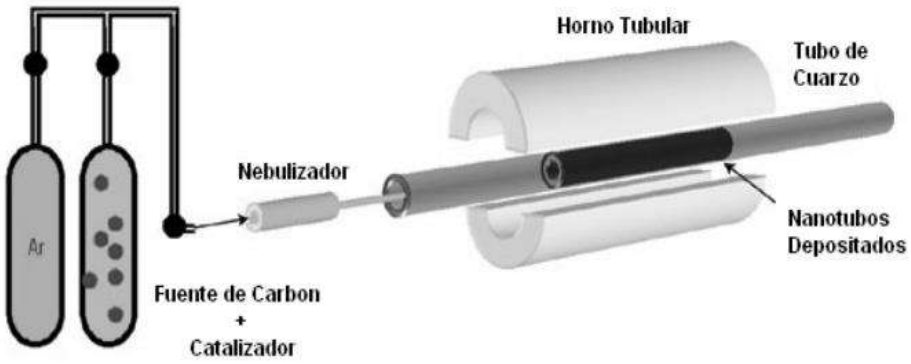


Fig. 2.8 Diagrama del Método de spray pirolisis. [63]

2.5.6 Comparación de Métodos de Síntesis de nanoestructuras de carbono.

De los métodos anteriores, los más utilizados en la producción de nanoestructuras de carbono son los siguientes:

Tabla 2.5. Comparación de los principales métodos de síntesis de NTC.

Método de Descarga de Arco [58]	Método CVD [60]	Método de Ablación Láser [64]
Rendimientos del 30 al 50 %	Rendimiento del 20 al 100 %	Rendimiento alcanza el 70 %
Produce SWNT y MWNT fácilmente.	Método más eficiente para producir SWNT a gran escala.	Puede producir SWNT con control del diámetro.
Es barato.	Es barato.	Muy caro.
El producto no es puro y requiere purificación posterior.	Producto prácticamente puro o de fácil separación.	Producto prácticamente puro.

2.6 Mecanismo de la Depositación Química de Vapor por vías catalíticas.

La síntesis catalítica de nanotubos de carbono tiene un importante número de ventajas sobre los métodos de descarga de arco y de ablación láser. En particular, el método de Depositación Química de Vapor (CVD), es fácilmente escalable y se han desarrollado varios procesos para la producción a gran escala de SWNT y MWNT, como ya se discutió en la sección anterior. Se cree que la principal desventaja de los métodos catalíticos es que los NTC sintetizados son estructuralmente inferiores a aquellos sintetizados por las técnicas de descarga de arco o ablación láser. Ésto se cumple únicamente para los MWNT, ya que los SWNT sintetizados mediante CVD poseen un alto grado de ordenamiento estructural, lo cual sugiere que un mecanismo de crecimiento está presente. [65]

Baker y sus colaboradores, demostraron que el crecimiento de filamentos de carbono sobre un sustrato involucra directamente la depositación de átomos de carbono detrás de una molécula metálica que se ve desplazada por esta depositación, y su cara delantera permaneciendo aparentemente limpia. [66] Este descubrimiento condujo a la proposición de mecanismos de crecimiento de NTC para ambos procesos: el crecimiento desde la base y el crecimiento desde la punta de los filamentos de carbono.

El crecimiento desde la punta involucra la desomposición de los átomos de carbono de la fuente de alimentación, los cuales se disuelven en la superficie de la partícula metálica. El carbón disuelto se difunde posteriormente a través de la nanopartícula metálica, hacia su cara trasera formando un filamento de carbono y elevando a la partícula metálica alejándose de la superficie del soporte (Fig. 2.9a). Las fuerzas motrices para que este proceso ocurra son los gradientes de temperatura y de concentración. Si existe una fuerte interacción entre las partículas metálicas y el material utilizado como soporte, las partículas permanecerán ancladas a la superficie y ocurrirá un crecimiento manteniendo la nanopartícula como la base de la fibra de carbono. (Fig. 2.9b). [67]

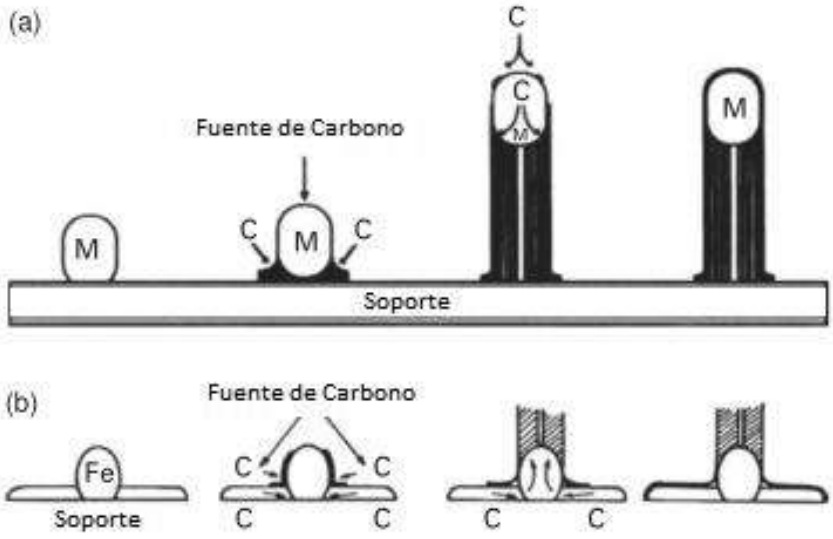


Fig. 2.9. Mecanismos de crecimiento catalítico de NTC.

a) Desde la punta. b) Desde la base. M=Metal.

Un ejemplo de un sistema con débil interacción metal-soporte es el sistema formado por nanopartículas de Ni depositadas sobre sílice, el cual favorece el mecanismo de crecimiento en la punta. [68] Mientras que los sistemas de nanopartículas de Co o Fe soportadas sobre sílice con fuerte interacción metal-soporte favorecen el mecanismo de crecimiento desde la base. [69], [70] El diámetro de los NTC producidos depende firmemente del tamaño de las partículas catalíticas metálicas, como fue discutido por Susan Sinott y col. [71]

Como ya se mencionó en la sección 1.2.3, Deck y Vecchio de la Universidad de California demostraron que los únicos metales de transición activos para catalizar el crecimiento de NTC son el Fe, Co y Ni [19]. Ellos sugirieron que la clave para la actividad catalítica es la solubilidad del carbono en los metales. Los catalizadores que funcionaron en la síntesis de NTC tenían una solubilidad con el carbono dentro de un rango de entre 0.5 y 1.5% en peso de carbono, mientras que los catalizadores no exitosos tenían solubilidad prácticamente nula.

En 2007, un grupo de investigadores de la Universidad Nacional de Singapur, [72] utilizaron un análisis *in situ* por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para observar en tiempo real el crecimiento de nanotubos de carbono con forma de bambú, sobre un catalizador de NiMgO, formados por la descomposición catalítica de etileno (C_2H_2) a 650°C. Algunas de sus micrografías se muestran en la Fig. 2.10.

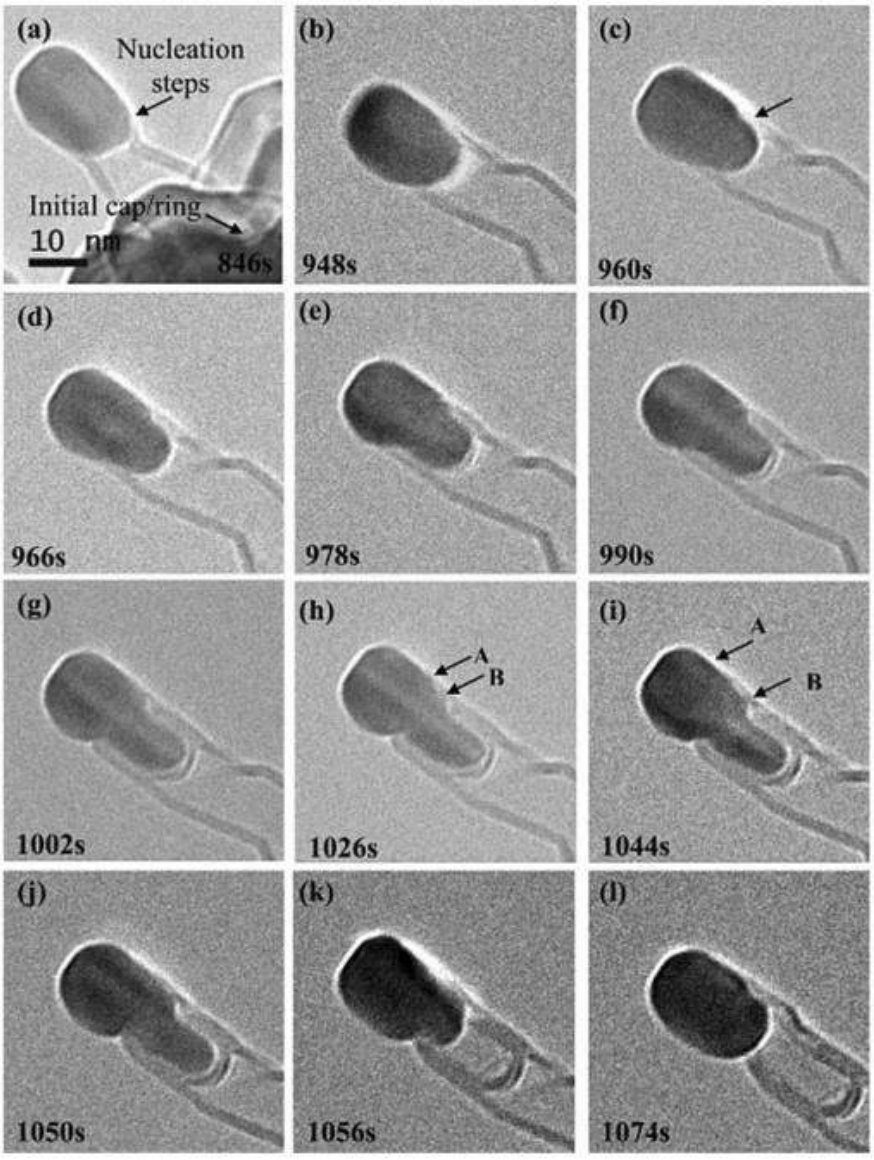


Fig. 2.10 Micrografías TEM *in situ* de la secuencia de crecimiento de NTC catalizada por NiMgO 650°C

La nucleación de una capa interna inicia en la micrografía (c), y las nuevas capas de grafeno crecen alrededor del borde de la partícula. Conforme el crecimiento continúa, las partícula de Ni (A) se elonga hasta que, eventualmente, es expulsada del tubo dejando una capa interna completamente formada (B). Se encontró que la partícula de catalizador permaneció como Ni metálico durante todo el proceso.

2.7 Síntesis catalítica de SWNT.

Condiciones requeridas para producir SWNT.

Para favorecer la selectividad de la reacción de crecimiento de nanotubos de carbono hacia la producción de SWNT en lugar de MWNT se deben controlar una serie de factores cuidadosamente. Éstos incluyen: temperatura, la fuente de carbono, y la naturaleza y el tamaño de las partículas catalíticas. [67] Las temperaturas utilizadas para la síntesis de SWNT son usualmente mayores que las que se usan para sintetizar MWNT. A temperaturas mayores a 900°C, la velocidad de pirolisis de muchos hidrocarburos es muy alta, resultando en la formación de grandes cantidades de carbono amorfo. Por esta razón, muchos investigadores han elegido utilizar moléculas de cadena pequeña como CO o CH_4 como fuente de carbono, debido a que poseen una estabilidad térmica relativamente alta. [73]. La adición de H_2 o benceno al flujo de alimentación, ha mostrado mejorar el rendimiento de producción de SWNT. Smalley y col. sintetizaron SWNT con altos rendimientos utilizando etileno como fuente de carbono. [74] Un interesante aspecto de este estudio fue la demostración de que la formación de SWNT se ve favorecida por un suministro limitado de carbono, lo cual permitió el uso de temperaturas de síntesis relativamente bajas (700-850°C).

2.8 Materiales Mesoporosos como soportes catalíticos.

2.8.1 Mallas Moleculares Mesoporosas

Por definición de la IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases de acuerdo al diámetro de poro que presentan. [38]

Tabla 2.6 Clasificación de los materiales porosos.

Material	Diámetro de Poro
Microporoso	Menor a 2 nm
Mesoporoso	2 a 50 nm
Macroporoso	Mayor a 50 nm

Los sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos son dos clases de materiales que se han utilizado como catalizadores y medios de adsorción. La utilidad de estos materiales se relaciona con su estructura, la cual permite el acceso de moléculas a superficies internas grandes y cavidades en las cuales se favorece la actividad catalítica y la capacidad adsortiva. Los materiales mesoporosos en su mayoría son sólidos amorfos como silicatos o materiales en capas.

Los sólidos de estructura porosa controlada han mostrado ser mejores materiales que aquellos cuya superficie se modifica por métodos tradicionales. La versatilidad de estos materiales está directamente ligada con la capacidad de sintetizar una gran variedad de estructuras híbridas, dependiendo del agente orientador empleado, sean de tipo aniónico, catiónico o neutro. Estos agentes pueden usarse sobre sílices, aluminosilicatos o una gran variedad de soportes catalíticos. Estos nuevos materiales se llaman tamices (mallas) moleculares mesoporosos.

La llamada familia M41S de sílice y aluminosilicatos fue introducida en 1992 por los científicos de la Mobil Oil Corporation. Estos investigadores obtuvieron un material con características muy prometedoras, que abrió un nuevo campo de investigación. El material denominado MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) muestra un arreglo hexagonal ordenado de poros unidireccionales con una distribución de tamaño de poros homogénea. Posee áreas superficiales próximas a los 1000 m^2/g, volúmenes de poro mayores a 0.8

cm^3/g, y un diámetro muy uniforme y fácilmente ajustable entre 1.5-10 nm, aunque típicamente en torno a 4 nm. [41] Las paredes sin embargo se parecen a la sílice amorfa. La novedad en esta síntesis fue el uso de ensambles de moléculas orgánicas como agentes orientadores de la estructura del tipo alquiltrimetilamonio, en lugar de las especies orgánicas catiónicas que tradicionalmente se usan en la síntesis de zeolitas. Éstas moléculas, también llamadas surfactantes o agentes tensoactivos, se caracterizan por agregarse formando micelas esféricas cuando se encuentran en solución acuosa. Otras propiedades químicas importantes para su empleo potencial son su acidez y estabilidad térmica, aunque ambas propiedades son relativamente bajas en relación con las zeolitas; esto limita su aplicación industrial en reacciones catalíticas. Casi de forma simultánea, Yanagisawa y col. [40] descubrieron otro material alternativo, pero con menos versatilidad que los materiales mesoporosos mencionados, en el que la kanemita, un silicato en láminas, sirve como fuente de sílice y la ruta que se sigue es la formación de un material mesoporoso ordenado. El material que se obtiene por esta ruta se denomina FSM-n (por sus siglas en inglés, Folded Sheet Mesoporous-n), donde *n* es el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del surfactante usado para la síntesis del material.

El segundo tipo de materiales, fue introducido por el grupo de Pinnavaia y col. en 1997 [75] quienes prepararon mallas moleculares mesoporosas por medio de dos rutas neutrales basándose en enlaces de hidrógeno y auto-ensamble de aminas primarias no iónicas (como el surfactante hexadecilamina), o surfactantes neutros (óxidos de polietileno) y precursores de sílice neutros. [76] Las sílices hexagonales mesoporosas (HMS y MSU) producidas por esta técnica muestran una estructura de poro que asemeja al agujero o camino dejado por un gusano. Este tipo de materiales tienen paredes de poro más gruesas y mayor estabilidad térmica que los materiales M41S.

Se ha mostrado un gran interés en las sílices mesoporosas desde el descubrimiento de la MCM-41 en 1992 [41]. Estos materiales se caracterizan por poseer alta área superficial y una estrecha distribución de tamaño de poro, debido al uso de surfactantes como agentes directores de su estructura. La MCM-41 se sintetiza por medio del uso de un surfactante catiónico en una solución básica, y se obtiene una estructura con un arreglo de poros hexagonal ordenado con un tamaño que varía entre 20 y 30 Å.

Finalmente Zhao (1997) y colaboradores, introdujeron una nueva síntesis que involucra precursores de sílice neutros y copolímeros s de dos y tres bloques como agentes directores de la estructura, generalmente conocidos por su nombre comercial: Pluronics. [42] Se trata, al contrario de las sales de amonio cuaternarias usadas por el grupo M41S, de tensoactivos no iónicos, formados generalmente por un fragmento central de óxido de polipropileno, que actúa como cola apolar y dos cadenas laterales de óxido de polietileno, que actúan como cabezas polares. De entre ellos, el más utilizado es el del nombre comercial Pluronic P123, de fórmula condensada $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$. Donde PO corresponde a óxido de Polipropileno y EO a óxido de Polietileno. Otro surfactante muy importante dentro de esta clasificación es el llamado, Pluronic F-127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$). (Fig. 2.11).

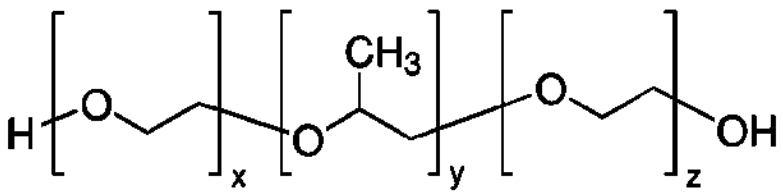


Fig. 2.11. Estructura de un surfactante anfifílico Pluronic, utilizado como agente director de la estructura en la síntesis de la sílice mesoporosa.

P123: *x=20*, *y=70*, *z=20*; F127: *x=106*, *y=70*, *z=106*

Utilizando estos surfactantes no iónicos en medio ácido, Zhao y sus colaboradores de la Universidad de Santa Bárbara, sintetizaron una familia de sílices con mesoporos altamente ordenados con tamaño de poro de hasta 300 Å. Les nombraron SBA. (Santa Barbara Amorphous)

Debido a que los copolímeros de bloque utilizados tienen interacciones débiles con la superficie inorgánica, la extracción del surfactante es fácil ya sea por calcinación o por el uso de un solvente. Ejemplos de estos materiales son la SBA-16 (simetría cúbica), la cual posee un arreglo cúbico de poros, y la SBA-15 (simetría hexagonal) que tiene una estructura de poro parecido a un panal de

abejas (similar a la MCM-41). Estos materiales tienen paredes de poro más gruesas que los hacen más estables térmica e hidrotérmicamente que los materiales anteriores (MCM-41 y HMS).

Particularmente, la sílice mesoporosa **SBA-15** posee muy alta área superficial y una mesoestructura hexagonal con paredes gruesas (aunque amorfas) y de tamaño uniforme. (Fig. 2.12). Posee un arreglo hexagonal de poros en una matriz bidimensional con largos canales unidimensionales (grupo espacial P6 mm). Ha sido sintetizada utilizando el copolímero tribloque Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) como agente director de la estructura. [42] Reportaron que la formación de SBA-15 con poros altamente ordenados con poros uniformes de 30 nm, se lleva a cabo en un fuerte medio ácido (pH ~1) Si el pH es mayor al punto isoeléctrico de la sílice (2-6) la precipitación del gel no ocurrirá. A un pH neutro se obtendrá un material con estructura muy desordenada.

Fig. 2.12 Estructura de la sílice mesoporosa SBA-15.

Otro ejemplo importante es el **SBA-16, s**e trata de un material cúbico que tiene la particularidad de presentar un sistema de poros del tipo caja y ventana con un tamaño de entre 5 y 15 nm, con grandes cavidades conectadas entre sí por aberturas de menor tamaño que se disponen en estructura cúbica centrada en el cuerpo. Su estructura puede ser descrita como una repetición triple y periódica de la unidad representada en la Fig. 2.13. .Posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo, con simetría que corresponde al grupo espacial *Im3m* éstas orientaciones son [110], [110] y [111]

Así, el tamaño de la entrada de los poros es usualmente más pequeño que el tamaño del mesoporo principal. Al igual que el SBA-15, se sintetiza bajo

condiciones ácidas, pero utilizando el surfactante no iónico Pluronic F-127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$).

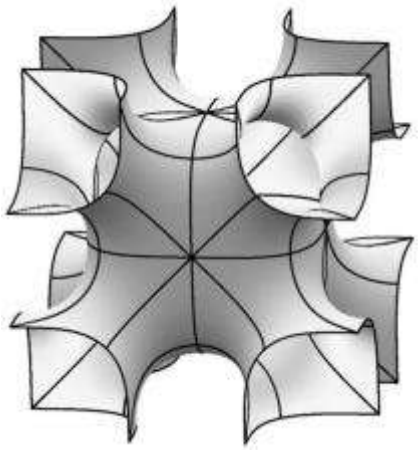


Fig. 2.13. Estructura de la sílice mesoporosa SBA-16.

Las sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16 poseen paredes de poro gruesas, una gran cantidad de sitios activos y un alta área superficial, lo que les confiere una alta estabilidad hidrotérmica y mecánica, ideales para ser usadas como soporte para el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono en el sistema de Depositación Química de Vapor.

Existen diversas metodologías para obtener sólidos con las características antes mencionadas. Actualmente un método muy usado para la preparación de estos sólidos es el *sol-gel* en presencia de agentes surfactantes con el fin de obtener materiales mesoestructurados.

2.8.2 El proceso sol-gel.

Es un proceso químico homogéneo que involucra una transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red sólida en una fase líquida continua (gel). La figura 2.8 muestra un esquema del proceso sol-gel utilizado en la preparación de materiales cerámicos.

La policondensación de los precursores conduce a moléculas muy grandes. Primero se obtiene el *Sol* y luego mientras la polimerización ocurre (entre los

grupos silanol producidos durante la etapa de hidrólisis) las partículas crecen y coalescen para formar aglomerados que continuamente aumentan su tamaño. Después de un tiempo, el aglomerado forma una macromolécula del tamaño del recipiente (gel).

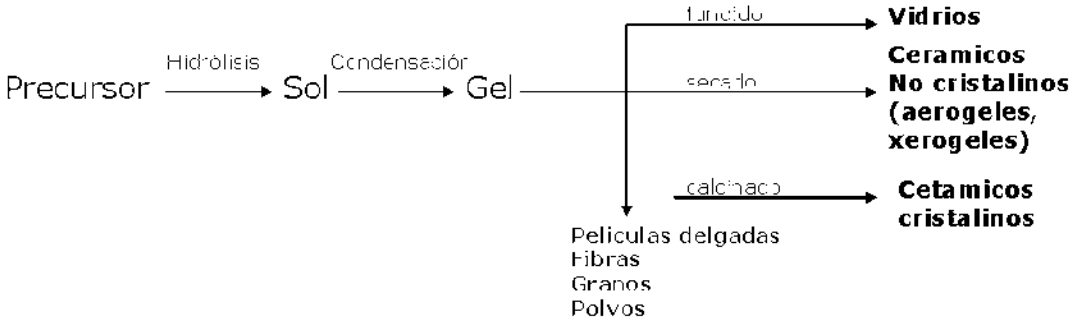


Figura 2.14**.** Diagrama del proceso sol-gel

La formación del *gel* representa la última etapa del proceso. La presencia de un surfactante, permite que esta especie actúe como orientador en la interfase entre la fase hidrofílica (grupos silanol, Si(OH)-Si(OH)) y la fase hidrofóbica (grupos silano, Si-O-Si), formando una micela (Figura 2.9). Las micelas se forman porque las cadenas orgánicas repelentes al agua (grupos tetraetilortosilanos, $Si(OEt)_4$) se juntan en el centro de una esfera, o en algunos casos de un cilindro para evitar contacto con el agua. El diámetro de las micelas depende de las dimensiones de los surfactantes, aunque generalmente varían entre 2 y 4 nm. La eliminación posterior del surfactante que queda ocluido en los canales del material mesoporoso se realiza bien por calcinación, bien por extracción del mismo, empleando mezclas de etanol y ácido diluido.

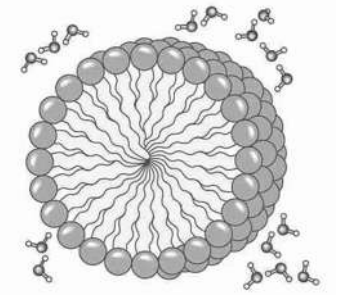


Figura 2.15. Estructura de una micela

El material denominado SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous No. 15) desarrollado por Zhao y colaboradores puede ser preparado en un amplio rango de tamaños de poro (4.6 nm a 30 nm) y espesores de pared de poro (3.1 nm a 6.4 nm). Esto se logra variando la temperatura (35 ºC a 140 ºC) y tiempo de reacción (11 h a 72 h) durante su preparación. En ocasiones el tamaño de poro se puede modificar agregando un agente de hinchamiento como el 1,3,5-trimetilbenceno (metilsileno). El surfactante se puede recuperar por extracción con un solvente (etanol) o se puede eliminar por calcinación, en ambos casos se obtiene un material altamente ordenado y con estabilidad térmica e hidrotérmica.

La SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros s de bloques) como agentes directores de la estructura y precursores inorgánicos neutros (figura 2.16). El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa. El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-surfactante) ordenada de forma hexagonal. Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado. En el caso de la SBA-16 se sigue un procedimiento similar pero utilizando un surfactante diferente lo que dá lugar a la formación de una estructura tipo cúbica.

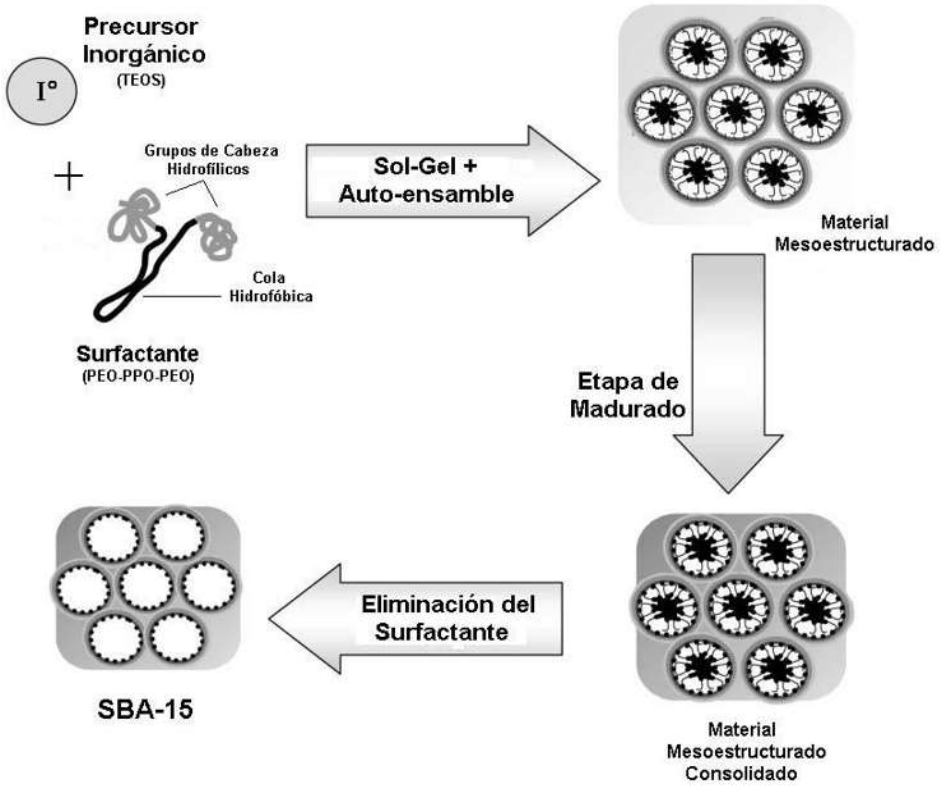


Figura 2.16. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.

En el caso del SBA-16, el mecanismo que se sigue es idéntico, con la excepción del uso del pluronic F127 como agente director de la estructura en lugar del pluronic P123.

Es claro que los nuevos materiales designados como mallas moleculares mesoporosas han introducido un nuevo grado de libertad en el concepto de catalizadores. Poseen características tales como: áreas superficiales específicas altas (hasta 1600 m^2/g) y diámetros de poro en el rango mesoporoso (2 nm a 50 nm) que permiten su modificación superficial. Tales atributos les proveen un alto potencial como soportes para aplicaciones catalíticas.

Se he demostrado que las sílices mesoporosas, al ser usadas como soportes catalíticos, aseguran una adecuada dispersión de la fase activa metálica debido a su alta área superficial, generando clusters del metal de tamaño más pequeño, lo cual produce nanotubos de carbono con un diámetro menor, distribución homogénea, y con una estructura uniforme. [47]

Sus propiedades las convierten en el sustrato ideal para ser utilizado en el sistema de Depositación Química de Vapor. En este caso, los poros actúan como un molde para el crecimiento de los nanotubos de carbono, los cuales son purificados con un tratamiento ácido para eliminar la sílice mesoporosa.

CAPÍTULO III.
METODOLOGÍA.

En este capítulo se describe el desarrollo experimental del proyecto, así como los solventes, reactivos y las técnicas de caracterización que se utilizaron para evaluar las propiedades físico-químicas de los materiales mesoporosos, los catalizadores y los productos formados (nanoestructuras de carbono).

3.1 Reactivos y equipo.

Síntesis de los soportes mesoporosos: SBA-15 y SBA-16:

1. Tetraetil ortosilicato (TEOS) 98% , Sigma Aldrich.
2. Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), 30 % peso, Sigma Aldrich
3. Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$), Sigma Aldrich.
4. Ácido clorhídrico concentrado (HCl) (35.6-38%) , JT Baker.
5. Acetona (99.5%), como solvente, Sigma Aldrich.

Sales precursoras de la fase activa metálica para el método de impregnación por llenado de poro:

1. $NiNO_3.6H_2O$, 97% pureza, Sigma Aldrich.
2. $FeNO_3.9H_2O$, 98% pureza,Sigma Aldrich.
3. $CoNO_3.6H_2O$, 98% pureza, Sigma Aldrich.
4. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$, 99% de pureza, Sigma Aldrich

Síntesis de Nanoestructuras de Carbono.

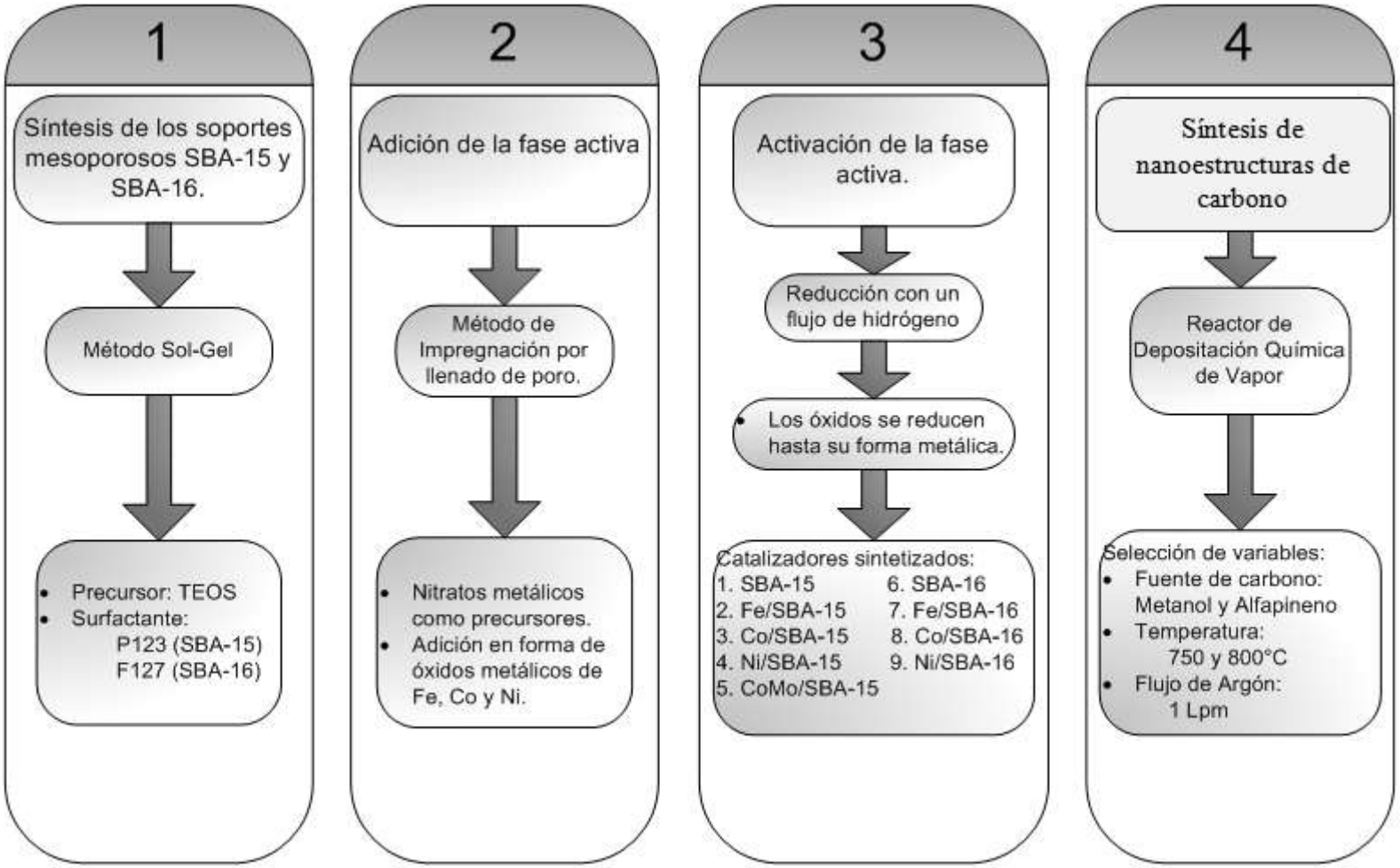
1. Alfa-pineno, (**(±)**-2-Pineno, 2,6,6-Trimetilbiciclo[3,1,1]-2-hepteno), 98%, Sigma Aldrich.
2. Metanol, 99.8%, JT Baker.
3. Gas Argón, 99%, INFRA.

Equipo:

1. Horno tubular marca BI Barnstead Thermolyne, modelo 21100.
2. Micronebulizador pediátrico, Hudson RCI.

De manera general, la parte experimental del presente proyecto se presenta en la siguiente figura:

Fig. 3.1 Resumen de la metodología.



3.2 Preparación de los soportes mesoporosos.

3.2.1 Síntesis del soporte mesoporoso SBA-15.

El soporte mesoporoso SBA-15 se prepara por el método sol-gel empleando un copolímero de tres bloques como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato como fuente de sílice.

Se mezclan el surfactante Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) con agua desionizada y HCl 4M (HCl, J.T. Baker, 36.7%) a 35 °C agitando vigorosamente hasta la disolución completa del surfactante. Posteriormente, se agrega a la solución tetraetil ortosilicato ($Si(OC_2H_5)_4$, 98% Aldrich) (TEOS), la agitación de la mezcla se mantiene a 35 °C por 24 h. El gel de sílice obtenido se madura a 80 °C durante 24 h sin agitación. El sólido se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente por 12 h. Finalmente, el material se seca a 110 °C por 18 h y se calcina a 500 °C por 6 h.

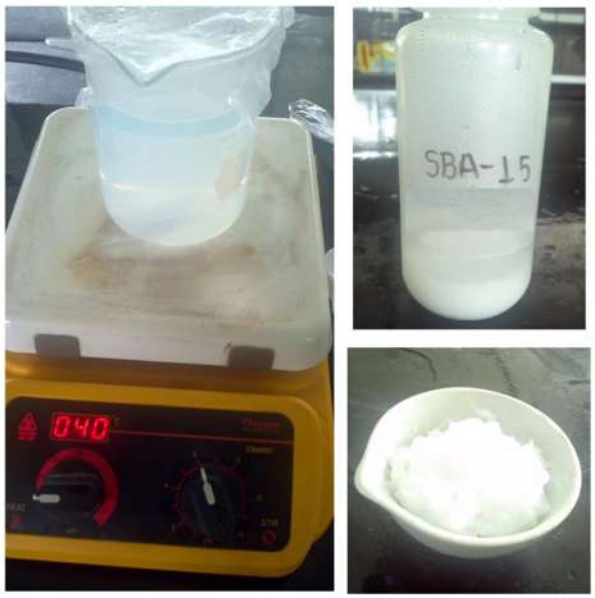


Figura 3.2. Síntesis de los soportes mesoporosos.

3.2.2 Síntesis del soporte mesoporoso SBA-16.

Se sintetiza siguiendo un procedimiento muy similar al utilizado en la SBA-15. Se mezclan Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$), agua desionizada y HCl 2M a temperatura ambiente y agitando hasta disolución del surfactante. Después, se adiciona TEOS y se continúa la agitación durante 24 h. Posteriormente, se realiza la maduración a 80°C por 48 h sin agitación. El residuo sólido se filtra, lava y seca a temperatura ambiente durante 12 h. El material se seca a 110 °C por 24 h y se calcina a 500 °C por 6 h.

3.3 Preparación de los catalizadores

3.3.1 Impregnación de la fase activa.

Además de los dos soportes, se prepararon siete catalizadores para ser utilizados como sustrato para el crecimiento de nanoestructuras de carbono en el sistema de Depositación Química de Vapor (CVD), los cuales son:

Tabla 3.1. Lista de catalizadores sintetizados.

Fase activa.	Soporte catalítico.
Níquel metálico.	Sílice mesoporosa SBA-15
Hierro metálico.	Sílice mesoporosa SBA-15
Cobalto metálico.	Sílice mesoporosa SBA-15
Níquel metálico.	Sílice mesoporosa SBA-16
Hierro metálico.	Sílice mesoporosa SBA-16
Cobalto metálico.	Sílice mesoporosa SBA-16
Cobalto/Molibdeno metálicos	Sílice mesoporosa SBA-15

Los metales activos (Fe, Co, Ni) fueron incorporados en la superficie de los soportes puros mediante el método de impregnación por llenado de poro (5% peso). Para lo anterior se preparó una solución acuosa de la sal precursora respectiva en forma de nitrato del metal utilizando la cantidad necesaria para obtener un 5 % en peso de la fase activa (de Fe, Co y Ni).

En el caso del catalizador bimetálico, se preparó con una relación molar de Mo/Co de 2 a 1, y con una cantidad total de fase activa metálica del 10%. La sal

precursora de cobalto es el nitrato, mientras que la sal precursora del molibdeno es el hexamolibdato. (Ver sección 3.1)

Posteriormente, las muestras se secan a 110°C para asegurar la completa eliminación del agua y se calcinan a 500 °C por 4 h, en esta etapa la fase activa ha sido transformada al óxido respectivo del metal.

Fig. 3.3 Etapa de la adición de la fase activa.

3.3.2 Activación del catalizador.

En ésta etapa, los catalizadores se encuentran formados por un óxido metálico como fase activa, soportado sobre sílice mesoporosa. Por lo que es necesario reducirlos en una atmósfera de hidrógeno, para transformar la fase activa, hasta su forma metálica.

La reducción se llevó a cabo en un horno tubular, empacado con el catalizador respectivo, a través del cual se hace pasar una corriente de gas hidrógeno en exceso (10 ml/min) durante 4 horas. Las temperaturas usuales de reducción varían en el rango de 400 a 800°C, se optó por usar 600°C.

Fig. 3.4. Reducción de la fase activa.

3.4. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono.

El sistema para producir nanotubos de carbono es el sistema clásico de Depositación Química de Vapor. Consta de un horno tubular, dentro del cual se coloca un tubo de cuarzo empacado con catalizador, se hace fluir la fuente de carbono al tubo a través de un nebulizador, usando argón como gas de arrastre.

Las nanoestructuras de carbono se sintetizaron dentro de un tubo de cuarzo mediante la pirólisis de una solución de la fuente de carbono correspondiente a través de un nebulizador en el horno de reacción (horno tubular eléctrico) y posteriormente mediante una reacción heterogénea con el catalizador depositado dentro del horno (0.2-0-5 g).

Se debe mantener un nivel constante en el nebulizador de 6 ml. Debido a las altas temperaturas, los sitios activos del catalizador servirán como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos.

Fig. 3.5 Sistema de Depositación Química de Vapor.

Se colecta el catalizador, el cual contendrá en su superficie estructuras de carbono depositadas y se almacena para su posterior caracterización. La elección de las variables del método (temperatura, flujo, precursor orgánico etc.) se describe a continuación.

3.4.1. Elección de las variables de la reacción.

Las variables que intervienen en el sistema de Depositación Química de Vapor son: la fuente de carbono, el flujo del gas de arrastre y la temperatura del reactor (horno). Estas variables se fijaron de acuerdo a referencias establecidas para este tipo de sistema de reacción:

3.4.1.1 Selección de la fuente de carbono.

Se seleccionaron como fuente de carbono el alfa-pineno y el metanol.

El alfa-pineno se seleccionó debido a que ha demostrado generar buenos rendimientos en la síntesis de nanotubos de carbono en el sistema de spray-pirólisis reportado en [63] por J. Lara y col.

Se seleccionó metanol como una fuente de carbono alternativa debido a que se ha reportado que moléculas de cadena pequeña conducen selectivamente a la formación de nanoestructuras de carbono en el sistema de Depositación Química de Vapor. [53] , [54]

3.4.1.2 Selección de la temperatura de reacción.

Se usaron dos temperaturas distintas de síntesis, 750° y 800°C, basándose en las condiciones óptimas reportadas en las patentes: [37] y [77]**.** La temperatura óptima reportada para el crecimiento de nanoestructuras de carbono en un sistema CVD utilizando un catalizador soportado con un metal de transición como fase activa, es 750°C.

3.4.1.3 Selección del flujo del gas de arrastre.

Se prefiere una velocidad pequeña para la crecimiento de nanoestructuras de carbono en el método CVD [54], por lo que se seleccionó una velocidad fija para todos los experimentos de 1 litro/minuto.

3.4.2 Resumen de los experimentos realizados para la síntesis de nanoestructuras de carbono.

Tabla 3.2. Experimentos realizados en el reactor CVD.

	Catalizador.	Flujo de Ar	Temperatura	Fuente de Carbono
1.	Ni-SBA-15	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
2.	Fe-SBA-15	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
3.	Co-SBA-15	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
4.	SBA-15	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
5.	Ni-SBA-16	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
6.	Co-SBA-16	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
7.	Fe-SBA-16	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
8.	SBA-16	1 LPM	750°C	Alfa-pineno
9.	Ni-SBA-15	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
10.	Fe-SBA-15	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
11.	Co-SBA-15	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
12.	SBA-15	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
13.	Ni-SBA-16	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
14.	Co-SBA-16	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
15.	Fe-SBA-16	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
16.	SBA-16	1 LPM	800°C	Alfa-pineno
17.	Ni-SBA-15	1 LPM	750°C	Metanol
18.	Fe-SBA-15	1 LPM	750°C	Metanol
19.	Co-SBA-15	1 LPM	750°C	Metanol
20.	SBA-15	1 LPM	750°C	Metanol
21.	Ni-SBA-16	1 LPM	750°C	Metanol
22.	Co-SBA-16	1 LPM	750°C	Metanol
23.	Fe-SBA-16	1 LPM	750°C	Metanol
24.	SBA-16	1 LPM	750°C	Metanol
25.	Ni-SBA-15	1 LPM	800°C	Metanol
26.	Fe-SBA-15	1 LPM	800°C	Metanol
27.	Co-SBA-15	1 LPM	800°C	Metanol
28.	SBA-15	1 LPM	800°C	Metanol
29.	Ni-SBA-16	1 LPM	800°C	Metanol
30.	Co-SBA-16	1 LPM	800°C	Metanol

	Catalizador.	Flujo de Ar	Temperatura	Fuente de Carbono
31.	Fe-SBA-16	1 LPM	800°C	Metanol
32.	SBA-16	1 LPM	800°C	Metanol
33.	CoMo/ SBA-15	1 LPM	750°C	Metanol
34.	CoMo/ SBA-15	1 LPM	800°C	Metanol

3.5 Caracterización de los catalizadores y de las nanoestructuras de carbono

Para los catalizadores, se utilizaron las técnicas de isotermas de adsorción-desorción de N_2 (S_{BET}), difracción de rayos X (XRD), Micro-Espectroscopía Micro-Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Para la caracterización de las nanoestructuras de carbono obtenidas, se utilizaron las técnicas de Espectroscopía Micro-Raman, Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

.

CAPÍTULO IV.
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se utilizaron varias técnicas de caracterización en los catalizadores de Fe, Ni, Co, así como del catalizador bimetálico soportados en sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16, para obtener información de las propiedades texturales, estructurales y morfológicas, tales como área superficial específica, diámetro de poro, morfología, estructura cristalina y fases presentes. La secuencia de caracterización de los materiales se resume en el siguiente diagrama:

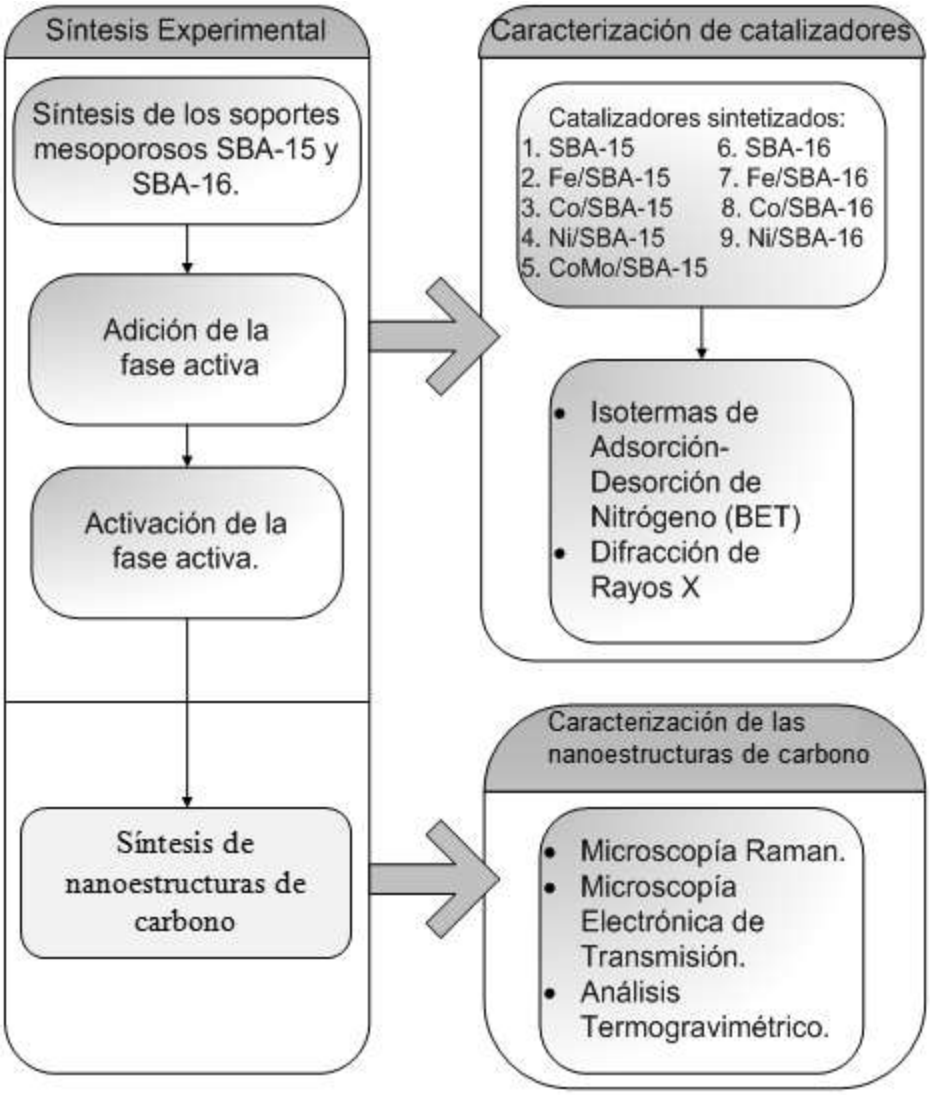


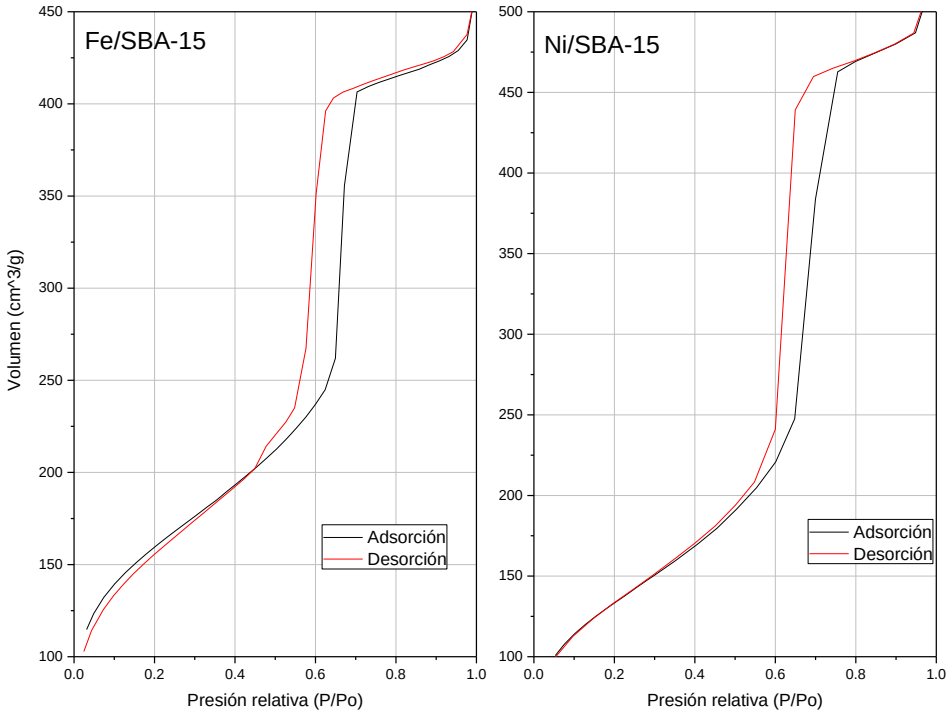
Fig. 4.1. Secuencia de las técnicas de caracterización empleadas.

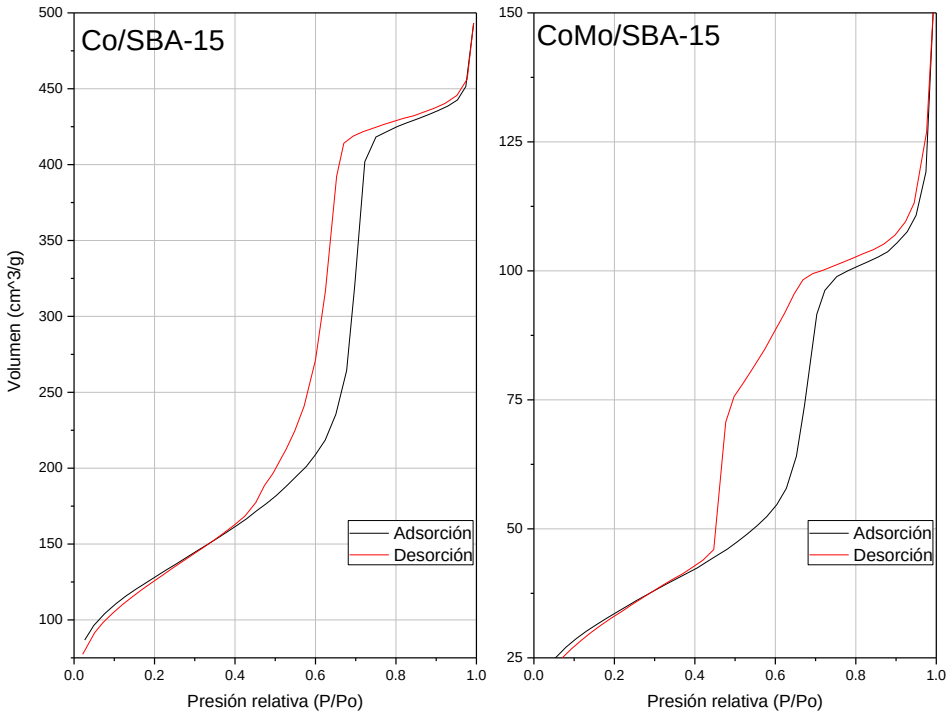
4.1 ANÁLISIS BET.

4.1.1 Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2.

Las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores fueron determinadas mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196°C). Se utilizó un equipo de la serie Autosorb de la empresa Quantachrome. Previo a la medición, las muestras fueron desgasificadas a vacío por 20 h a una temperatura de 250°C. El volumen del nitrógeno adsorbido fue normalizado a la temperatura y presión estándar.

Fig. 4.2 Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15.

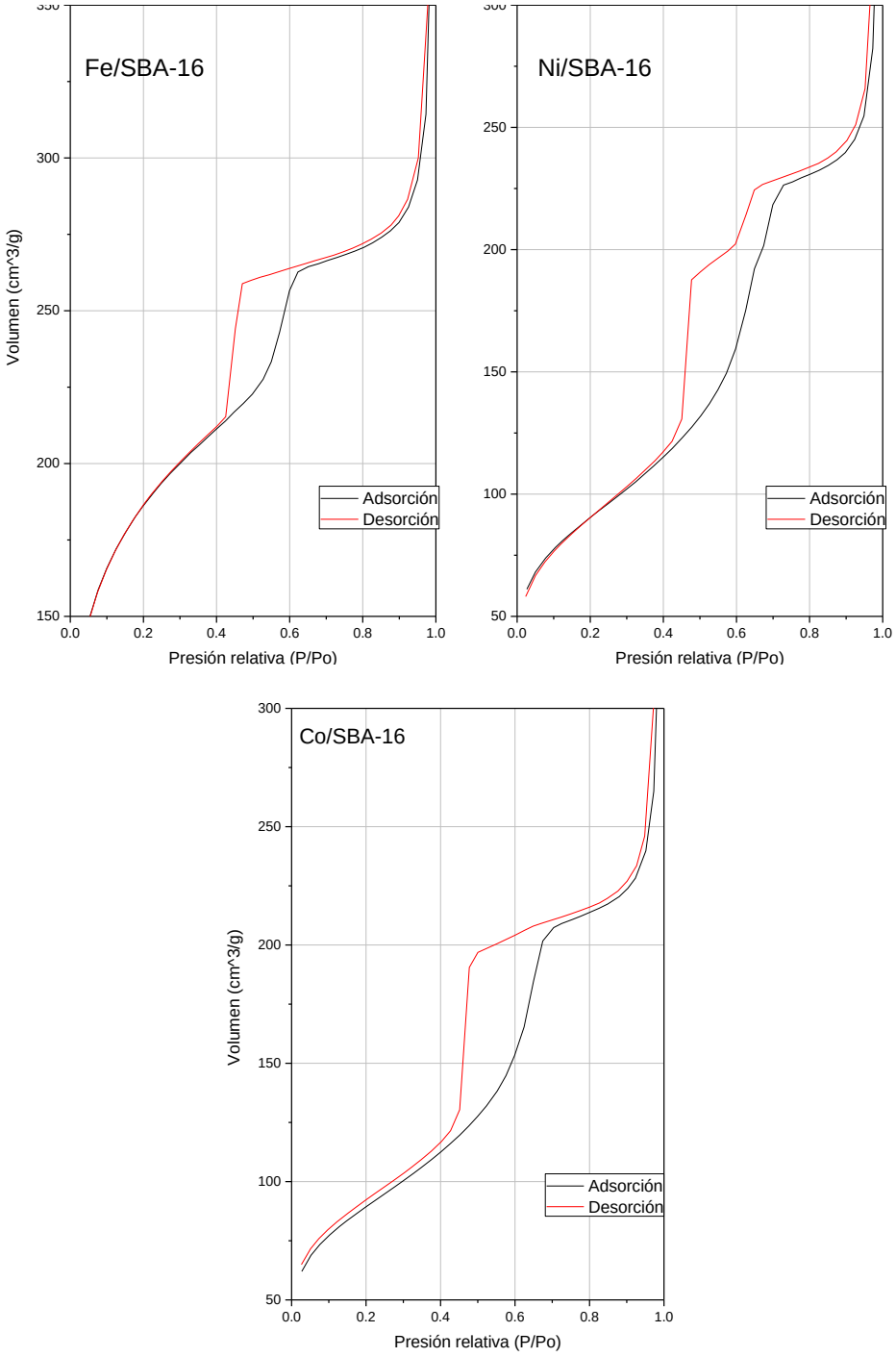




Para el caso de los catalizadores de Fe, Co y Ni soportados sobre SBA-15, las isotermas son claramente del tipo IV, lo que comprueba la presencia de mesoporos cilíndricos y de estructura regular en su estructura. Se observa que poseen una histéresis del tipo H1, el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. Las líneas de adsorción y desorción son casi paralelas, se asigna usualmente a un material mesoporoso cuyos poros no se encuentran conectados entre sí.

En el caso del catalizador bimetálico Co-Mo soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15, también se observa una isoterma del tipo IV característica de los sólidos mesoporosos. Y con un ciclo de o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

Fig. 4.3 Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-16.



Se observa que los catalizadores de Fe, Co y Ni soportados sobre sílice mesoporosa SBA-16, también presentan isotermas del tipo IV, con la forma típica de un material mesoporoso. Muestran un paso de desorción a una presión

relativa (*P/Po*) de aproximadamente 0.42, y una histéresis del tipo H2 relacionada con una red de poros interconectados y con efecto bloqueo de poros del tipo de cuello de botella.

En el caso del catalizador de Ni soportado sobre SBA-16, se observa la presencia de dos pasos en el proceso de desorción, esto se debe a la posible presencia de tapones de nanopartículas de metales bloqueando la entrada de los mesoporos.

4.1.2 Propiedades Texturales y Distribución de Tamaño de Poro.

La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos de las propiedades texturales de los soportes mesoporosos y de los catalizadores caracterizados. Los valores del área superficial específica de las muestras fueron calculados aplicando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Y los valores de diámetro de poro promedio y volumen total de poro, fueron obtenidos utilizando el Método de Barret, Joynier y Halenda (BJH*)* (Ver Apéndice A). Los valores para los soportes mesoporosos SBA-15 y SBA-16 puros sintetizados a las mismas condiciones de síntesis vía sol-gel fueron reportados por Huirache y col. en [78].

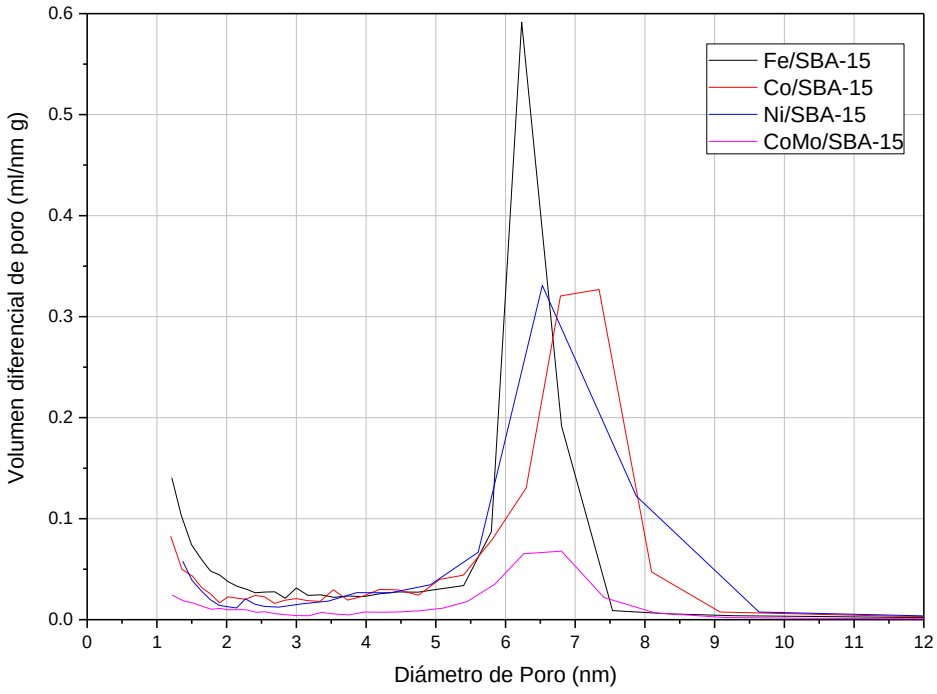
Tabla 4.1. Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Peso de la Muestra (g)	Tiempo de Análisis (min)	Área superficial específica S_{BET} (m^2/g)	Volumen total de Poro (cm^3/g)	Diámetro Promedio de Poro (nm)
SBA-15	-	-	**742.0**	0.80	4.4
Fe/SBA-15	0.0568	547.8	**558.0**	0.7027	5.030
Ni/SBA-15	0.0437	398.3	**469.2**	0.8090	6.528
Co/SBA-15	0.0356	566.9	**449.5**	0.7631	6.791
CoMo/SBA-15	0.0750	465	**119.0**	0.2330	7.840
SBA-16	-	-	**942.0**	0.58	2.5
Fe/SBA-16	0.1400	640.1	**650.6**	0.6019	3.811
Ni/SBA-16	0.1213	803	**317.9**	0.5776	7.267
Co/SBA-16	0.1774	1018.7	**311.5**	0.5594	7.183

Se observa una esperada disminución del área superficial al incorporar la fase activa metálica a los soportes mesoporosos. El diámetro promedio de los poros está dentro del rango de mesoporos (2 a 50 nm) como se había predicho en la sección 4.1.1 a partir de las isotermas de adsorción. Hay que hacer notar que se busca sitios activos pequeños para favorecer la selectividad hacia la formación de nanoestructuras de carbono, por lo que el tamaño obtenido es el adecuado.

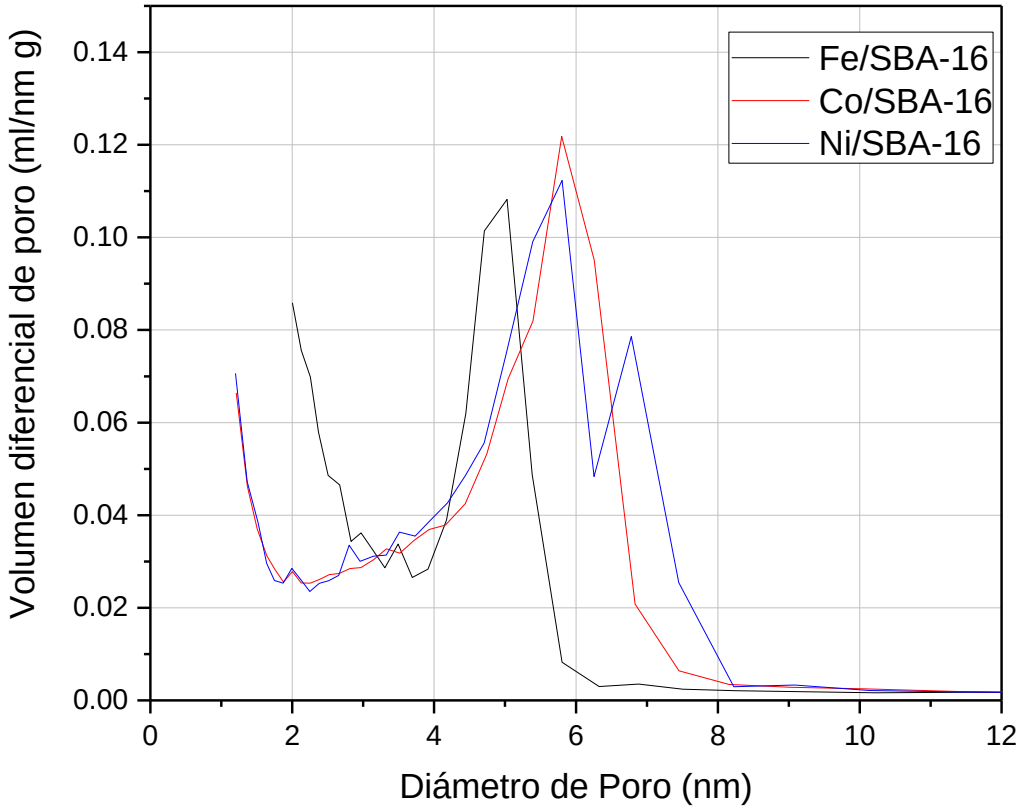
Las curvas de distribución de tamaño de poro fueron construidas a partir de los resultados obtenidos de la cantidad de adsorbato (nitrógeno) desorbido y adsorbido de los mesoporos, aplicando el método de Barret-Joyner-Halenda a las isotermas de adsorción de $N_{2.}$ (Ver Apéndice A). Para el cálculo de para la distribución de tamaño de poro, se utilizaron los datos de las isotermas en las etapas de adsorción, ya que al contrario de la desorción, en esta etapa no existen efectos de bloqueo de los poros vecinos que pueden conducir a un cálculo erróneo. [79]

Fig. 4.4 Curvas de distribución de tamaño de poro para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15 en la etapa de adsorción.



Se observa una estrecha distribución de tamaños de poro, centradas entre valores de diámetro de poro de 6.2 nm (Fe/SBA-15), 6.4 nm (Ni/SBA-15), 6.5 nm (CoMo/SBA-15) y de 7.1 nm (Co/SBA-15)

Fig. 4.5 Curva de distribución de tamaño de poro para la serie de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa SBA-16 en la etapa de adsorción.



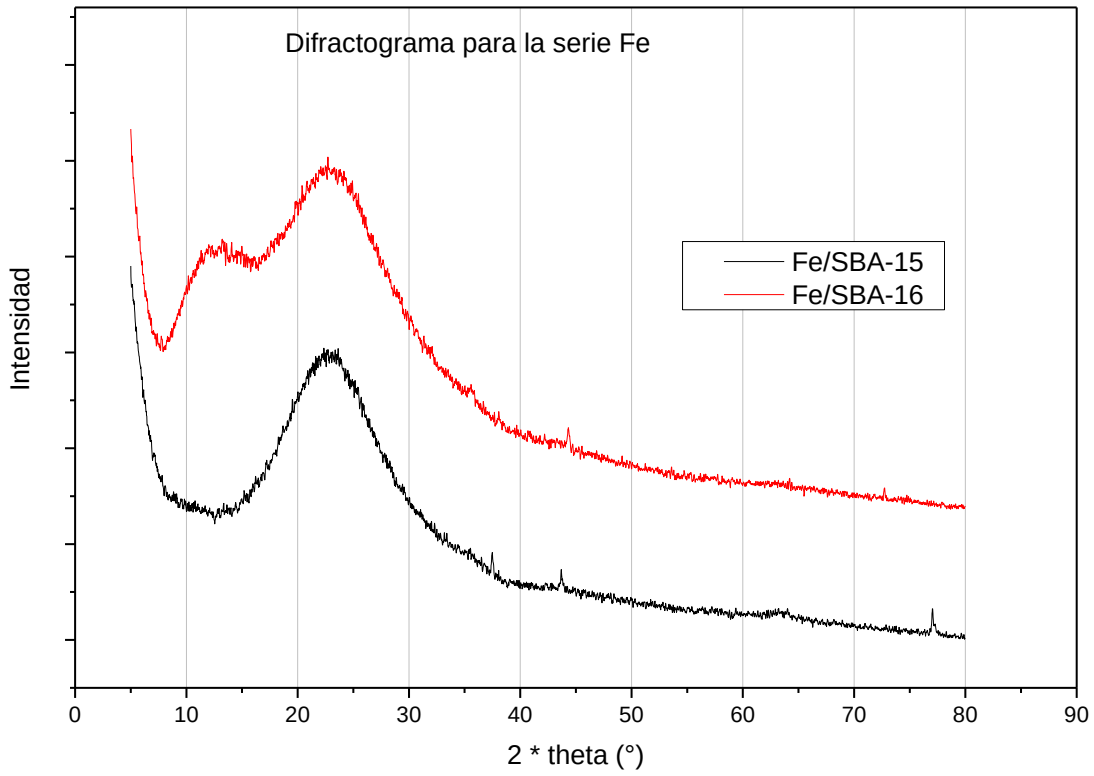
Los materiales basados en la SBA-16, también presentan una estrecha distribución de tamaños de poro, mostrando valores centrales de 5.1 nm (Fe/SBA-15) y 5.9 nm (Co/SBA-15). En el caso del catalizador de Ni soportado, se observa una distribución bimodal en los valores de 5.8 y 7.1 nm

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se hizo un análisis de difracción de Rayos X a los catalizadores puros en polvo para verificar la dispersión de la fase activa, así como la fase en la que se encuentra. Se utilizó un Difractómetro Seiffert 3000.

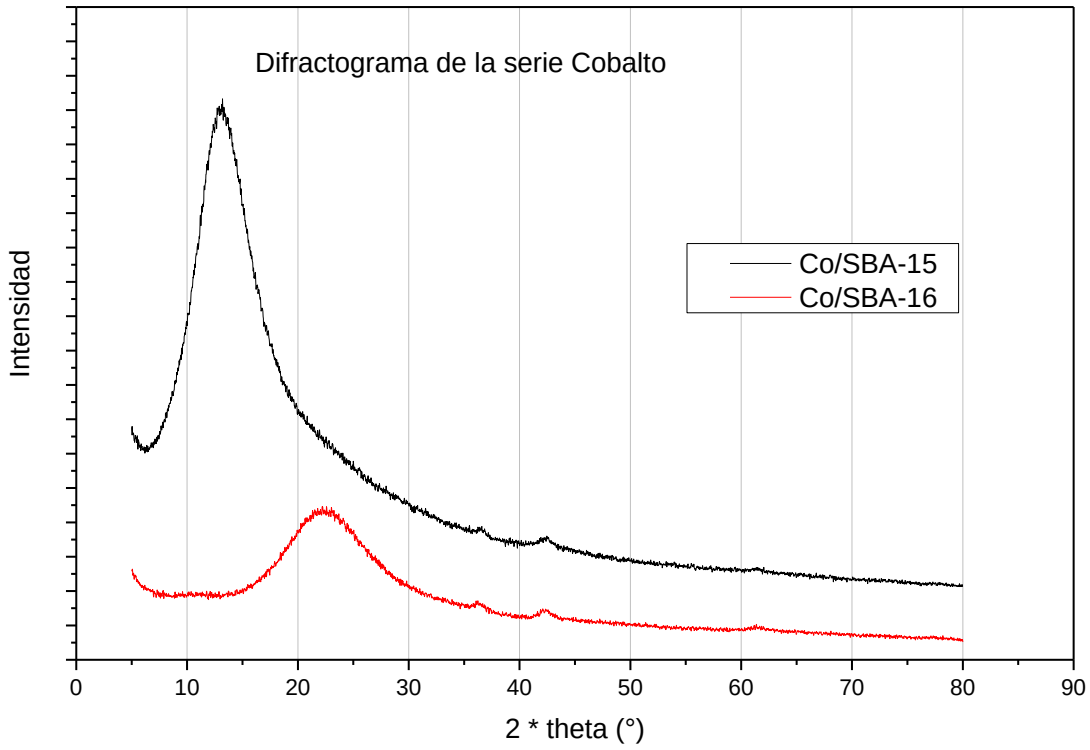
Los soportes mesoporosos son amorfos, por lo que no generan señales de fases cirstalinas por XRD.

Fig. 4.6 Patrón de difracción para los catalizadores de hierro soportado sobre sílices mesoporosas.



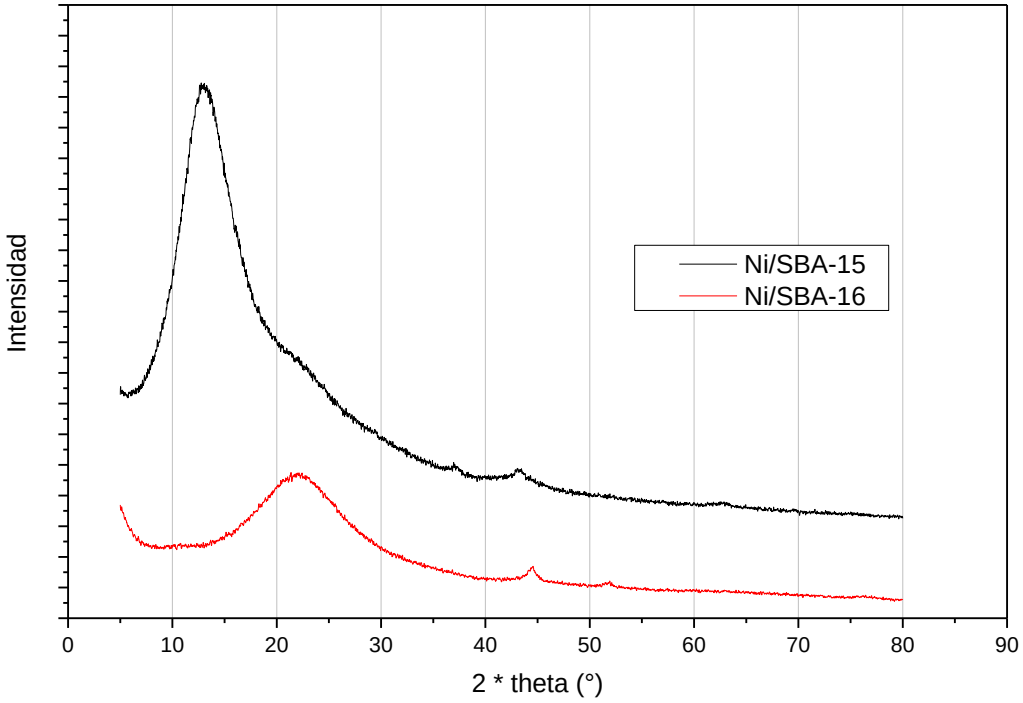
Se observa que no se generaron señales de estructuras cristalinas en el difractograma debido a que las sílices mesoporosas SBA (Santa Barbara Amorphous) son amorfas. Se observan unas señales de baja intensidad alrededor de 2θ = 38 y 44°que corresponden al hierro metálico.

Fig. 4.7 Patrón de difracción para los catalizadores de cobalto soportado sobre sílices mesoporosas.



Se observa que las señales de baja intensidad que se generan son de cobalto metálico (2θ = 38° y 42°).

Fig. 4.8 Patrón de difracción para los catalizadores de níquel soportado sobre sílices mesoporosas.



Se observa una adecuada dispersion de la fase activa, no se generan señales de fases cristalinas, lo cual indica que la fase activa penetró adecuadamente en la matriz de los soportes. Las señales de baja intensidad que se generaron corresponden al níquel metálico.

La intensidad sumamente baja de las señales generadas en los difractogramas, indica que la fase activa metálica de los catalizadores presentó una alta y adecuada dispersión sobre la superficie porosa de las sílices mesoporosas.

4.3 ESPECTROSCOPÍA MICRO-RAMAN.

Especificaciones del Micro Espectrómetro Raman utilizado:

Marca: Dilor.

Modelo: Labram II.

Descripción: Micro espectrómetro RAMAN con líneas de excitación de 632.8, 514.5 y 488 nm. (Se usó la línea de excitación de 514.5 nm).

Temperatura de trabajo: Temperatura ambiente (~22 °C).

Intervalo de número de onda alcanzable: 100 a 4000 cm^{-1}.

Resolución espacial (definido por el diámetro mínimo del spot del laser alcanzable con el microscopio): 1 micrómetro.

4.3.1 Análisis Raman de nanoestructuras de carbono.

La Espectroscopía Micro-Raman es utilizada como una técnica eficaz para identificar la presencia de estructuras de carbono, tales como fibras de carbono, fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos [80]. Para estructuras con hibridación sp^2, tales como los grafenos o los nanotubos de carbono, esta técnica proporciona información tal como número de capas de grafeno, quiralidad, diámetro de un nanotubo, curvatura y comportamiento conductor o semiconductor.

A continuación se presentan espectros Raman típicos de materiales de carbono nanoestructurados [81]:

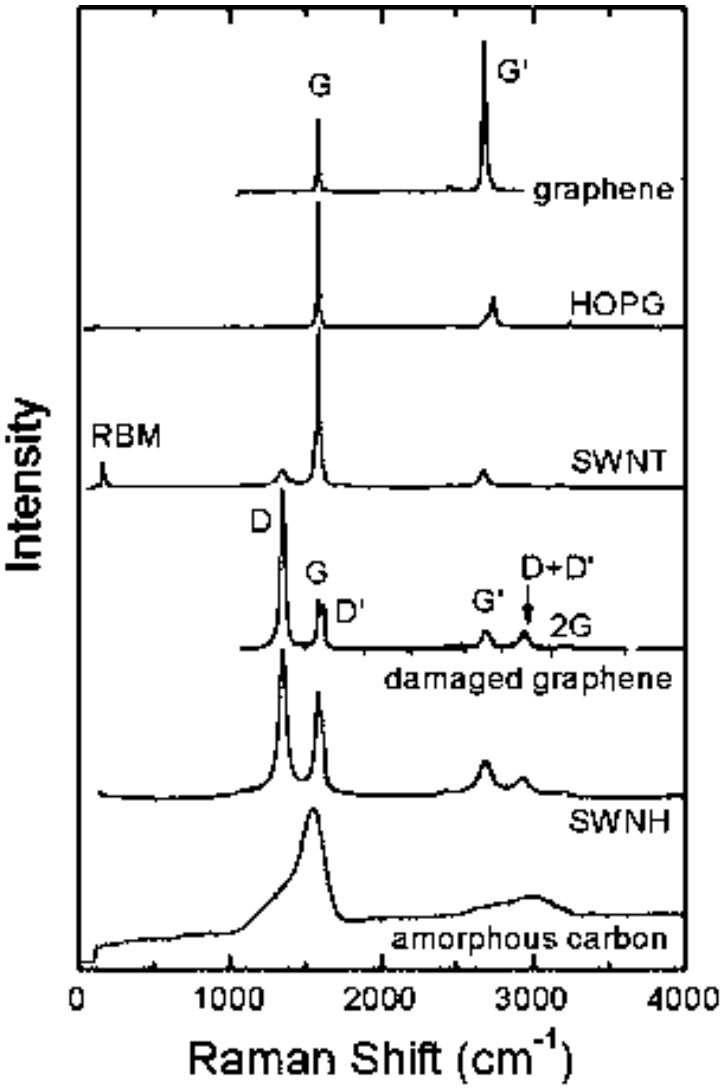


Fig. 4.9 Espectros Raman de materiales nanoestructurados de carbono con hibridación sp^2.

Destacan las siguientes señales en el espectro:

4.3.1.1 Banda G.

El estiramiento de los enlaces C-C en materiales grafíticos, da lugar a esta señal, la cual es común en todos los materiales carbonados con hibridación sp2. Se presenta en 1582 cm^{-1}.

4.3.1.2 Banda G'.

Todos los materiales de carbono con hibridación sp^2 exhiben una fuerte banda Raman en el rango de 2500-2800 cm^{-1}, como se muestra en la figura 4.4,

las líneas G y G' son la huella dactilar distintiva de los materiales de carbono grafíticos con hibridación sp^2.

4.3.1.3 Modo de respiración radial. (Radial Breathing Mode, RMB)

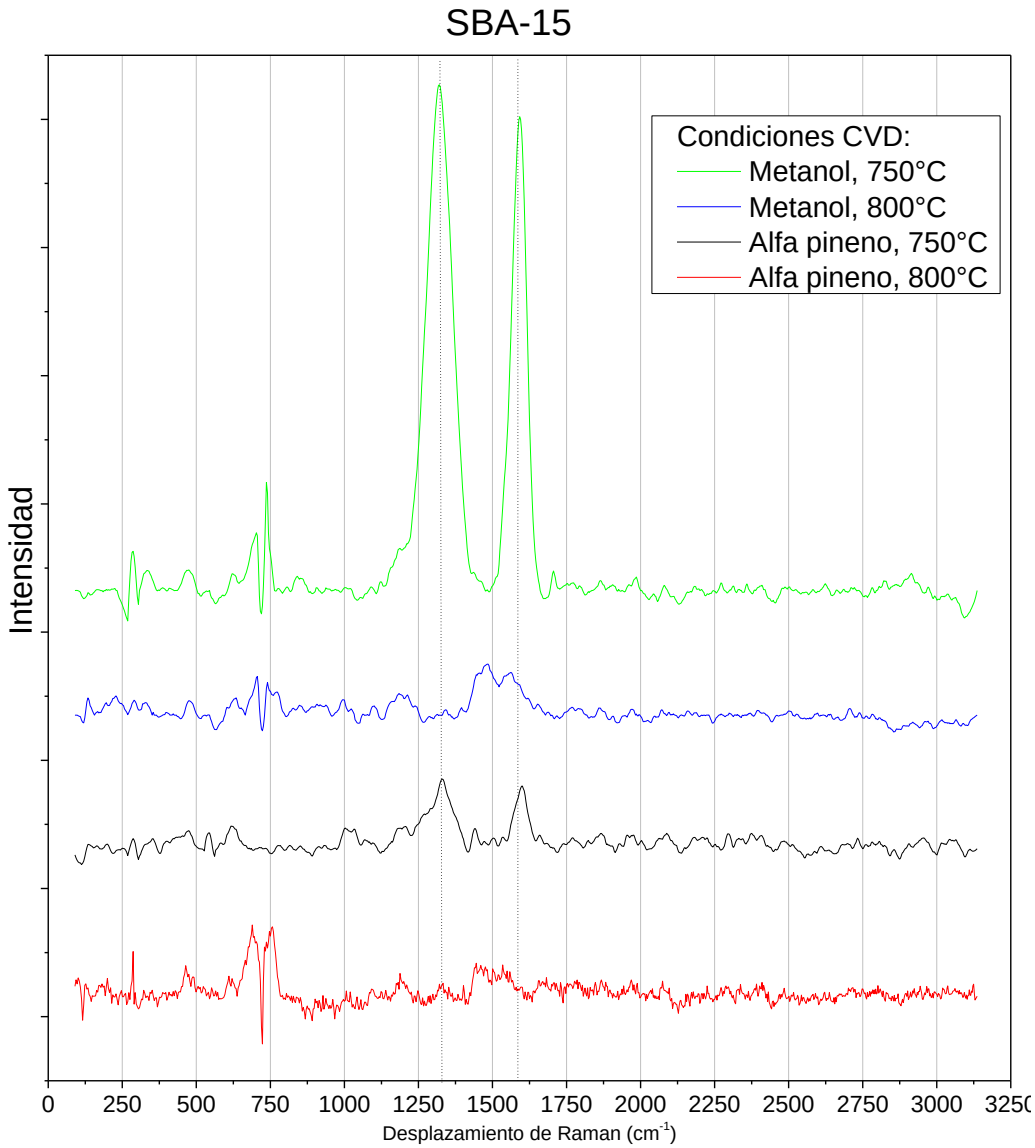
Es la señal principal para identificar SWNT, varía alrededor de la zona de los cm^{-1}, se puede generalizar la señal en 248/d cm^{-1}. Donde d es el diámetro del nanotubo. Resulta de las vibraciones radiales de los SWNT.

4.3.1.4 Bandas de Defectos D y D'.

Denotan la presencia de desorden de la estructura grafítica de carbono, aparecen en 1345 y 1626 cm^{-1}.

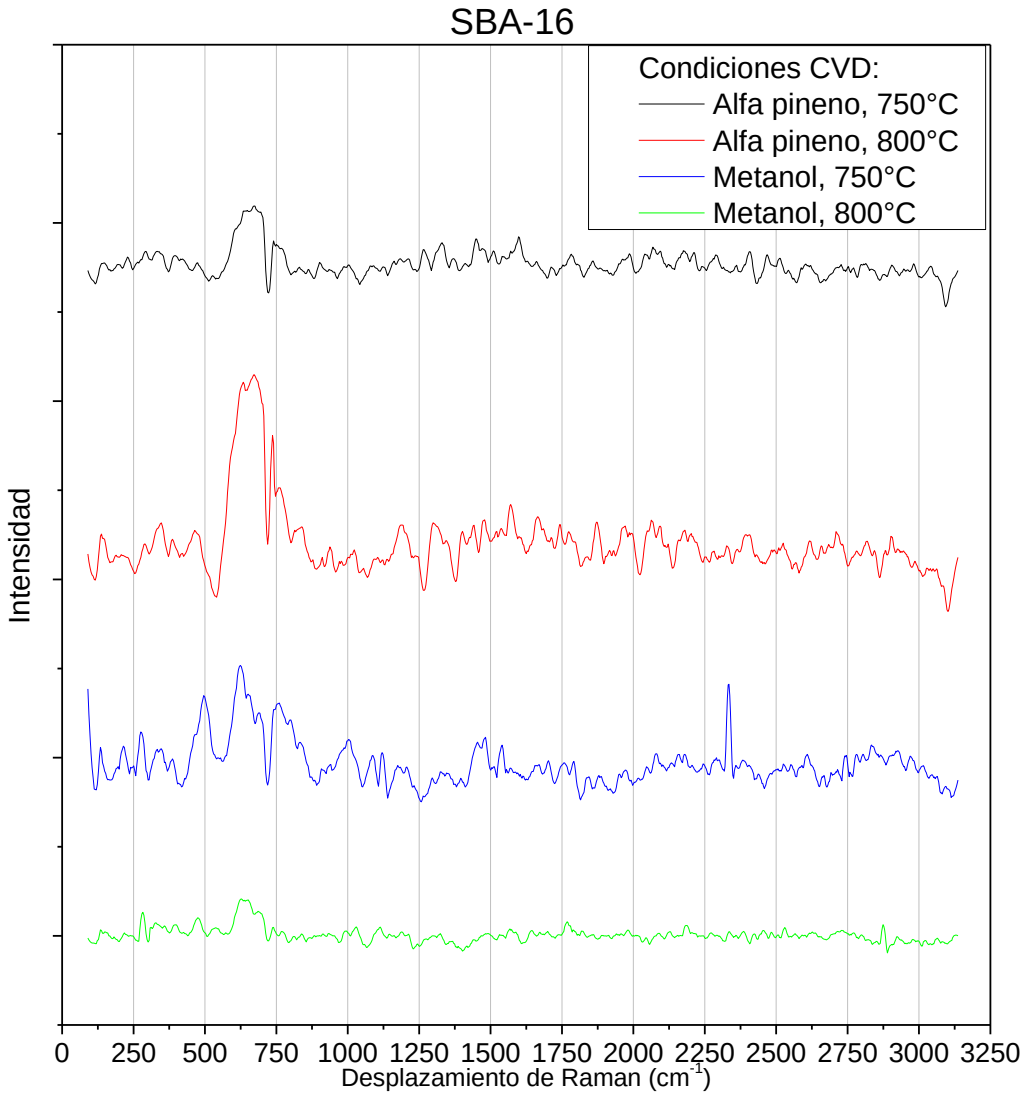
4.3.2 Espectroscopía Micro-Raman de las nanoestructuras de carbono depositadas sobre los catalizadores mediante el método de Depositación Química de Vapor.

Fig. 4.10 Espectro Raman de la sílice mesoporosa SBA-15 utilizada para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



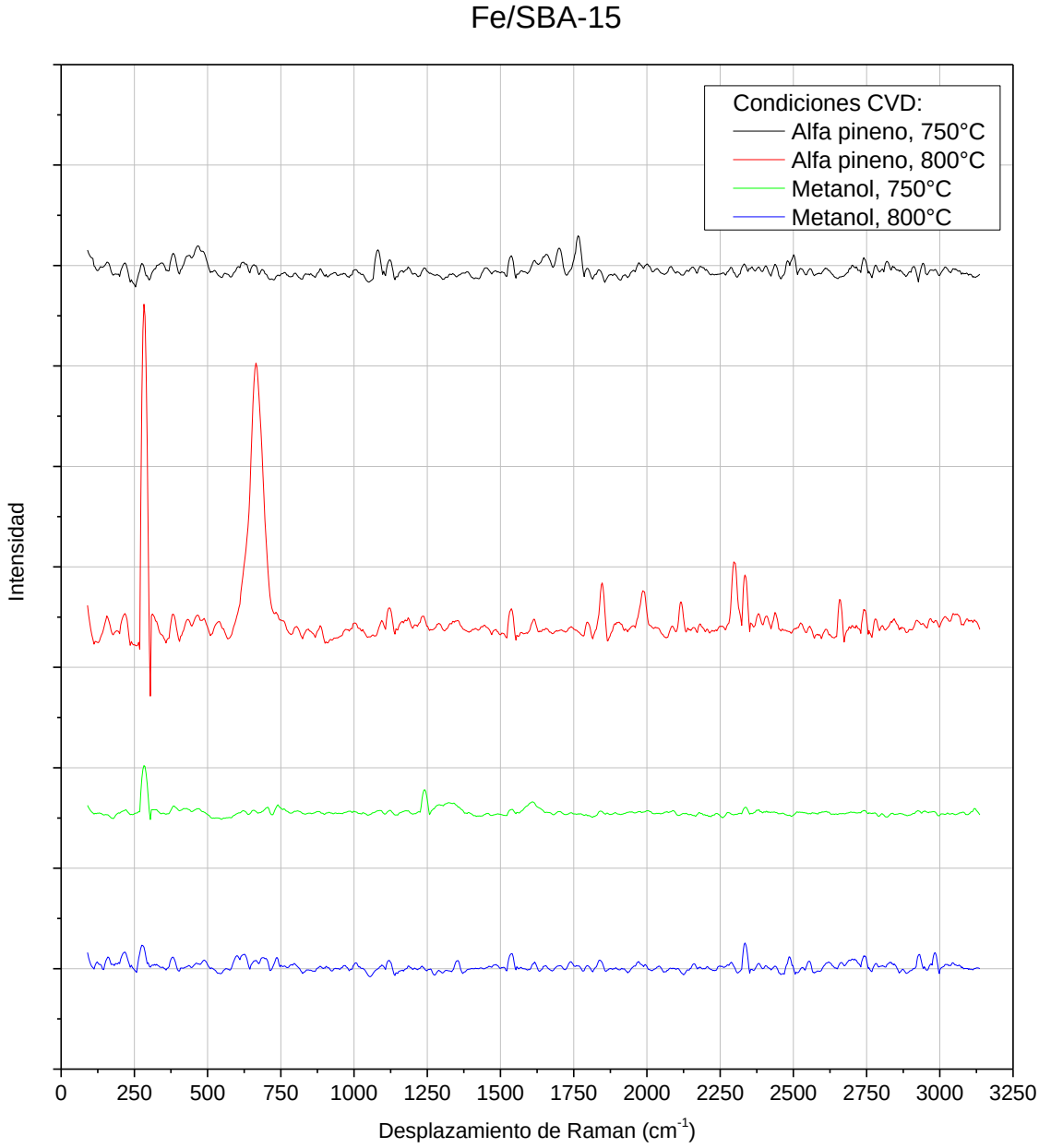
Se observa la presencia de las líneas G (1580 cm^{-1}) y D (1340cm^{-1}) en las muestras que utilizaron para el crecimiento de nanoestructuras: Metanol a 750°C y Alfa-pineno a 750°C.

Fig. 4.11 Espectro Raman de la sílice mesoporosa SBA-16 utilizada para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



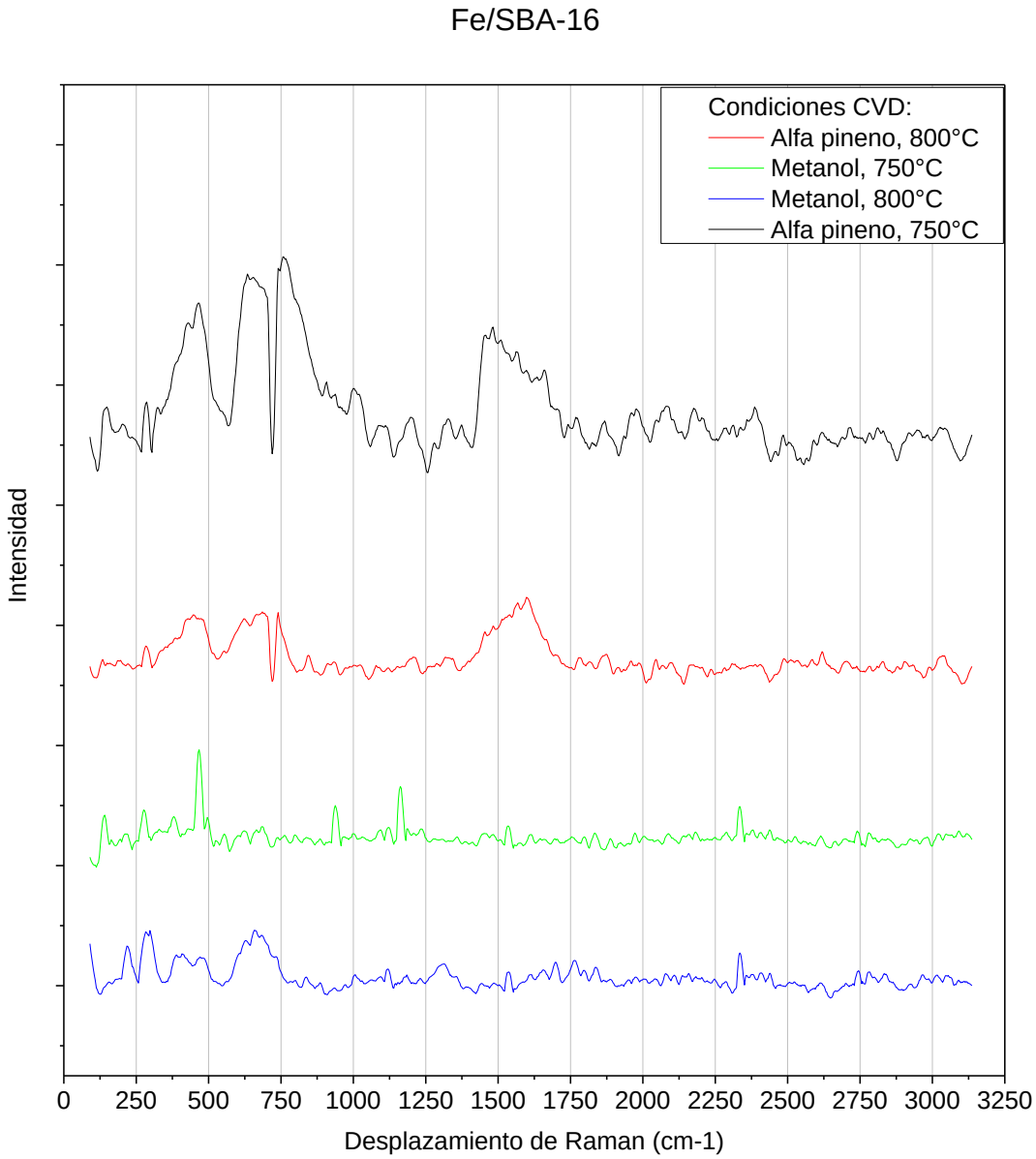
No se generaron señales apreciables que indiquen la presencia de nanoestructuras de carbono en las muestras.

Fig. 4.12 Espectro Raman del catalizador de hierro soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



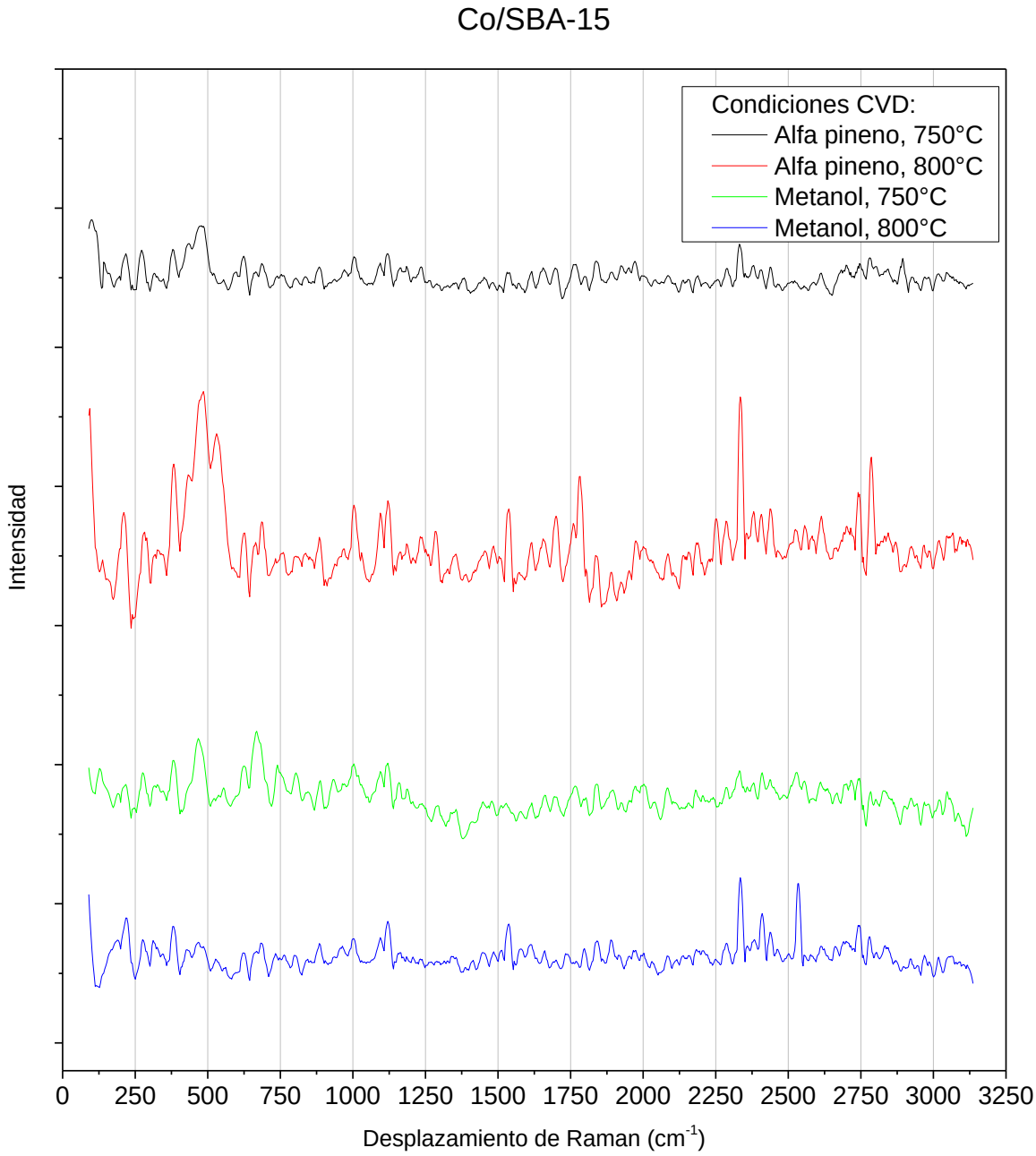
Se observa la presencia de la líneas G y G'en las muestras pero de muy baja intensidad.

Fig. 4.13 Espectro Raman del catalizador de hierro soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



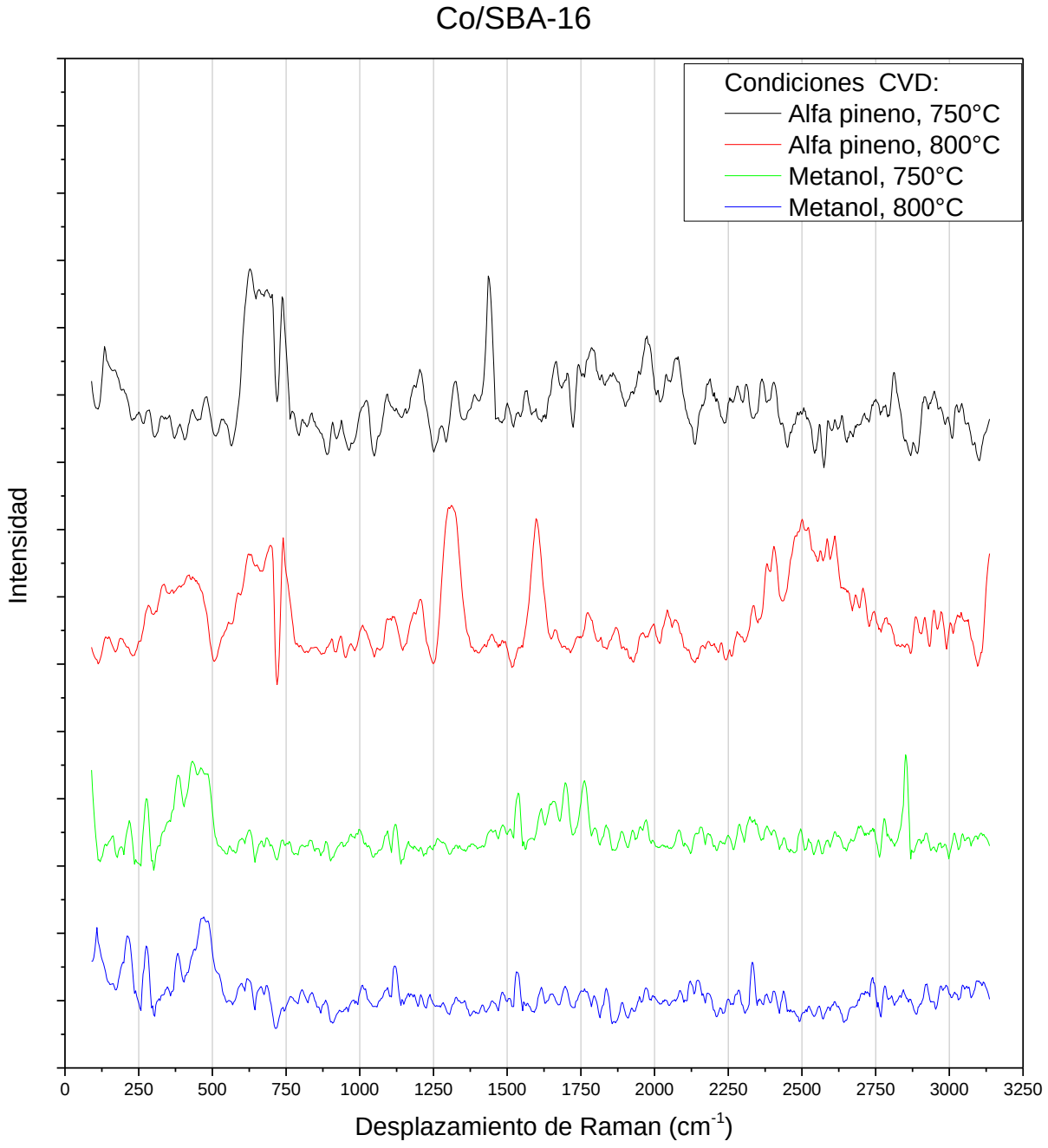
Se observa la presencia de la líneas G y G'en las muestras pero de muy baja intensidad.

Fig. 4.14 Espectro Raman del catalizador de cobalto soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



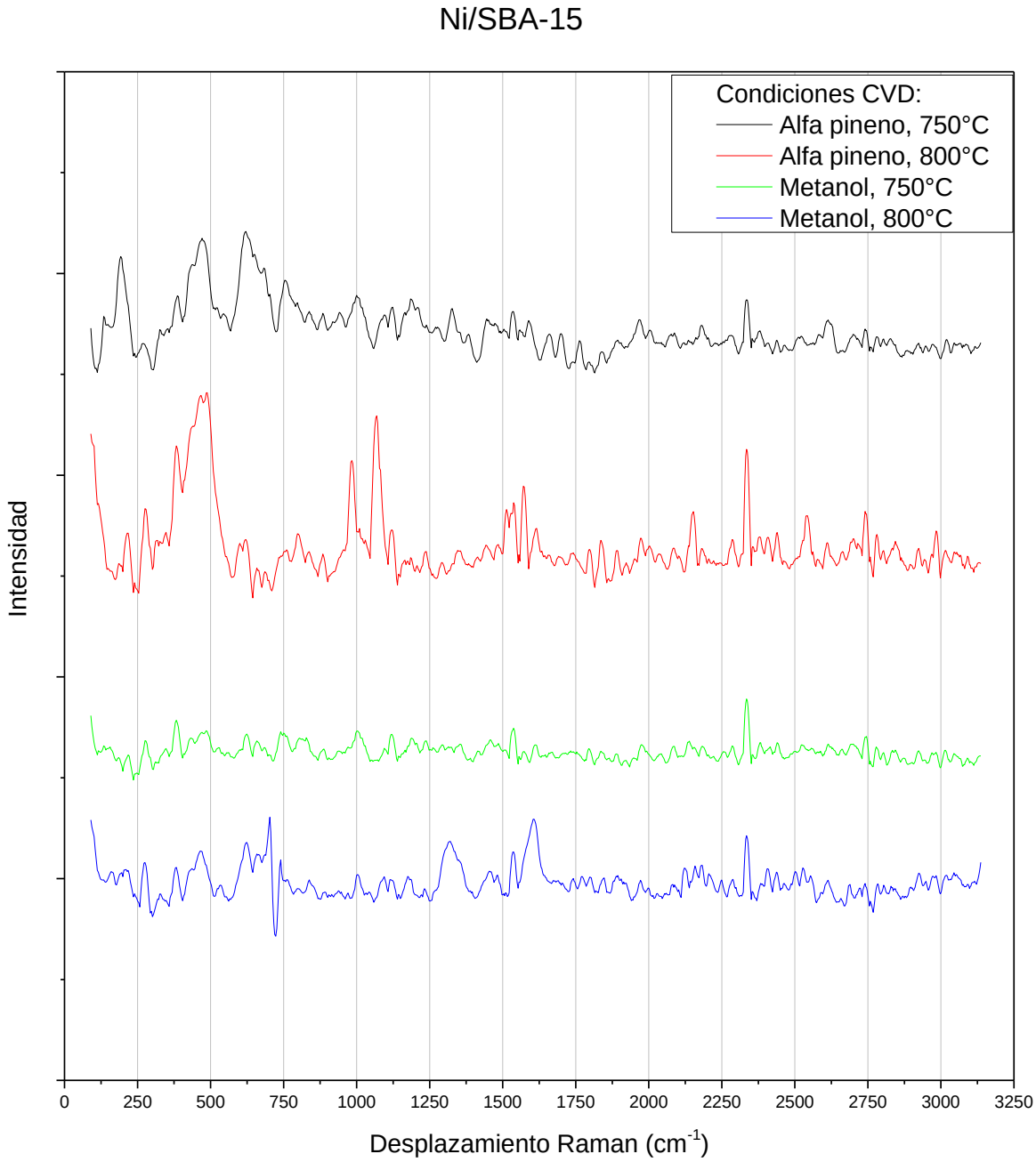
No se observa la presencia de señales que indiquen la presencia de nanoestructuras de carbono.

Fig. 4.15 Espectro Raman del catalizador de cobalto soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



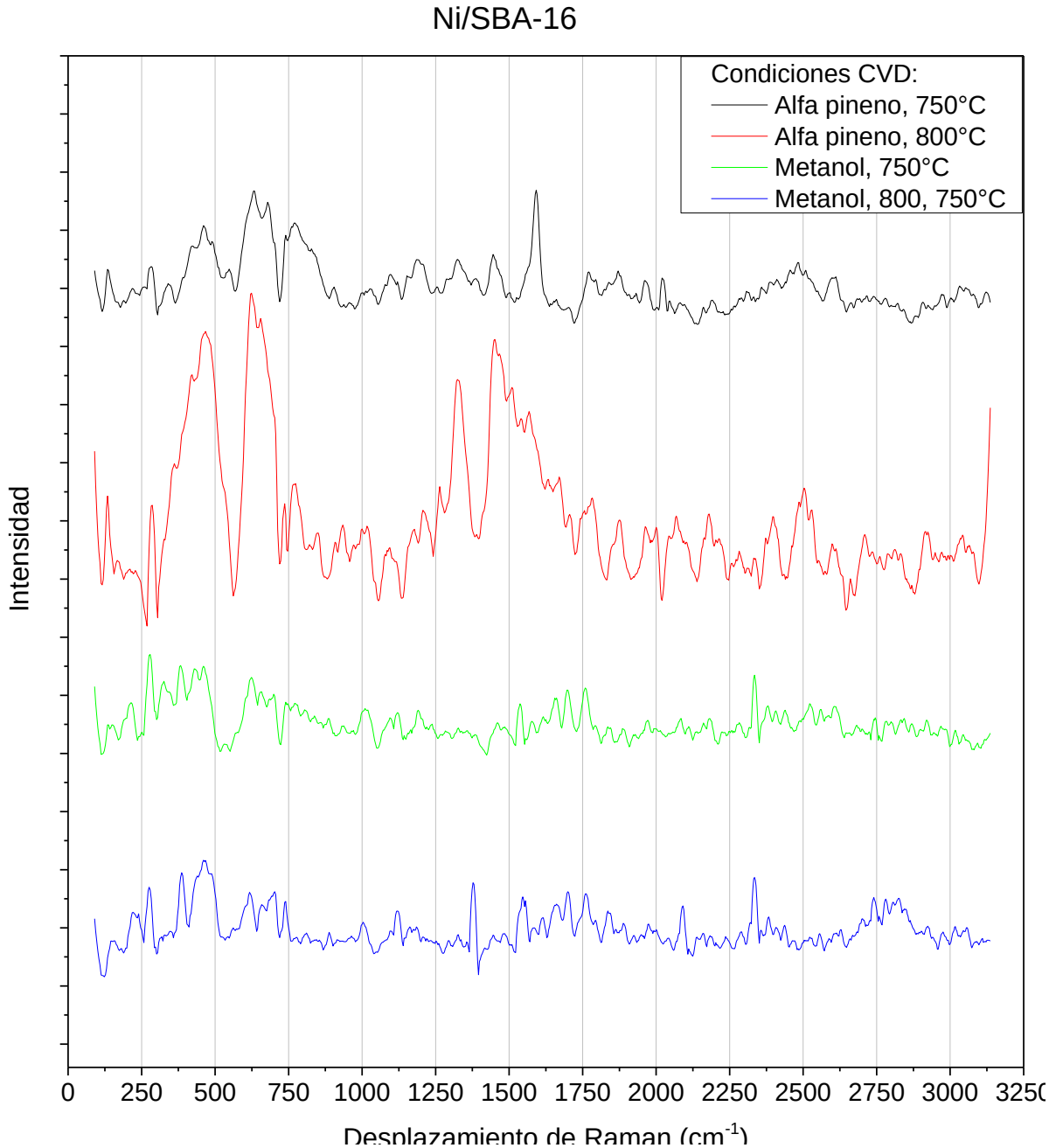
Se observa la presencia de las líneas G y D en la muestra sintetizada utilizando alfa-pineno a 800°C.

Fig. 4.16 Espectro Raman del catalizador de níquel soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



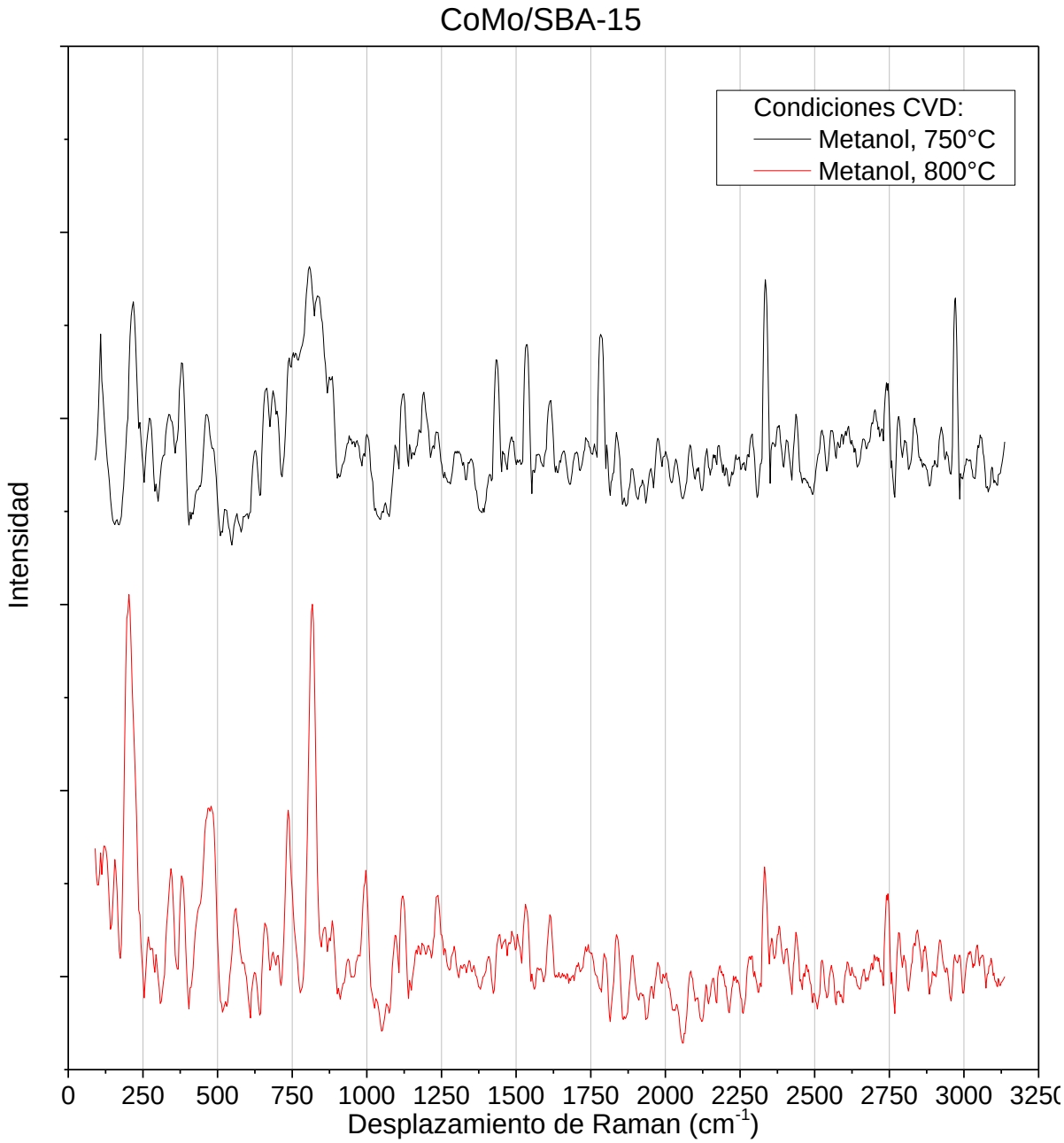
Se observa la presencia de las líneas G y D en la muestra sintetizada utilizando metanol a 800°C

Fig. 4.17 Espectro Raman del catalizador de niquel soportado sobre sílice mesoporosa SBA-16 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



Se observa la presencia de las líneas G y D en las muestras sintetizadas utilizando alfa-pineno.

Fig. 4.18 Espectro Raman del catalizador bimetálico de cobalto-molibdeno soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.



Se observa la presencia de las líneas G y D de baja intensidad en las muestras.

Se observó en los espectros Raman de algunas muestras se presentaron las señales de G y D, lo cual puede indicar la existencia de estructuras de carbono con hibridación sp^2 (grafeno, nanolistones, o paredes grafíticas), lo cual se verificó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM) y ESPECTROSCOPÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).

Las muestras de las que se tenía evidencia, con base en los espectros Raman, que podían contener estructuras grafíticas se analizaron utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión para obtener información sobre las especies presentes en su estructura, así como de su morfología. De igual forma, se utilizó Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) para determinar cualitativamente los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra. (Ver Apéndice E)

A continuación se presentan las micrografías de las sílices mesoporosas puras. En la figura 4.19 se aprecia el arreglo hexagonal de poros tubulares de la sílice SBA-15. En la imagen d) se corrobora lo que predijeron las isotermas de adsorción de tipo IV con histéresis del tipo H1, la presencia de mesoporos cilíndricos y de estructura regular.

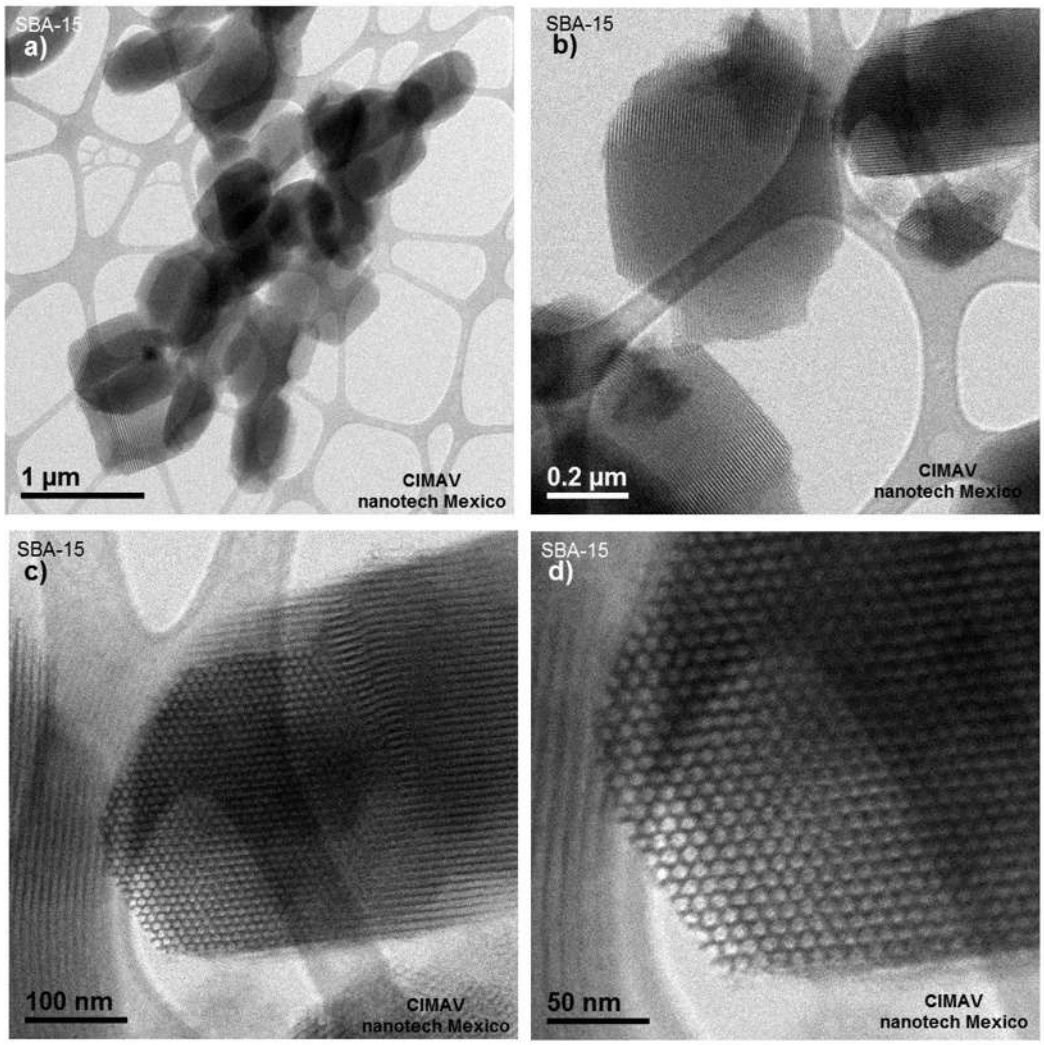


Fig. 4.19 Imágenes TEM de la Sílice mesoporosa SBA-15.

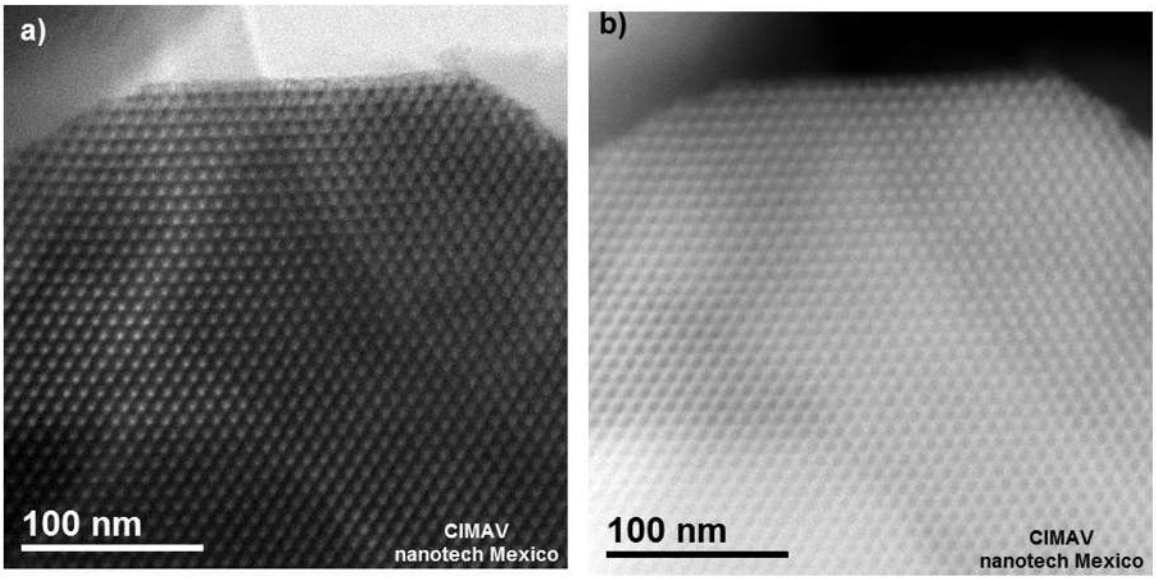


Fig. 4.20 Imagen de microscopía de alta resolución de la sílice mesoporosa SBA-15. Se aprecia el arreglo hexagonal de canales tubulares típico del soporte.

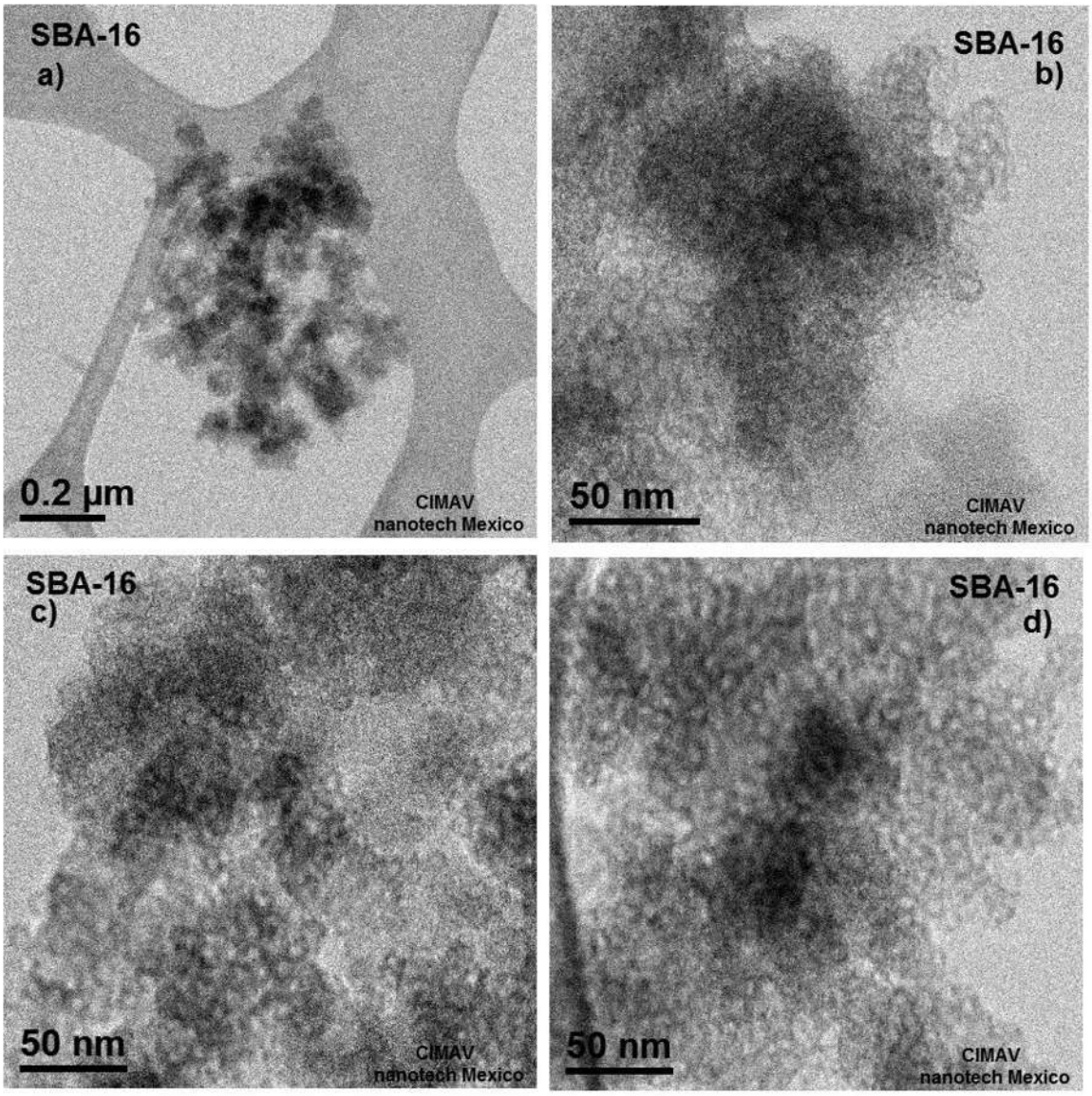


Fig. 4.21 Imágenes TEM de la sílice mesoporosa SBA-16.

Se observa el arreglo cúbico de poros que posee la sílice SBA-16 en su estructura amorfa. Las isotermas de adsorción del tipo IV con histéresis del tipo H2 predijeron correctamente que sus poros se encuentran interconectados.

A partir de aquí se presentan las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras procedentes del sistema de Depositación Química de Vapor, es decir, los catalizadores utilizados como sustrato para el crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre su superficie.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono sobre SBA-15, utilizando metanol como fuente de carbono a 750°C.

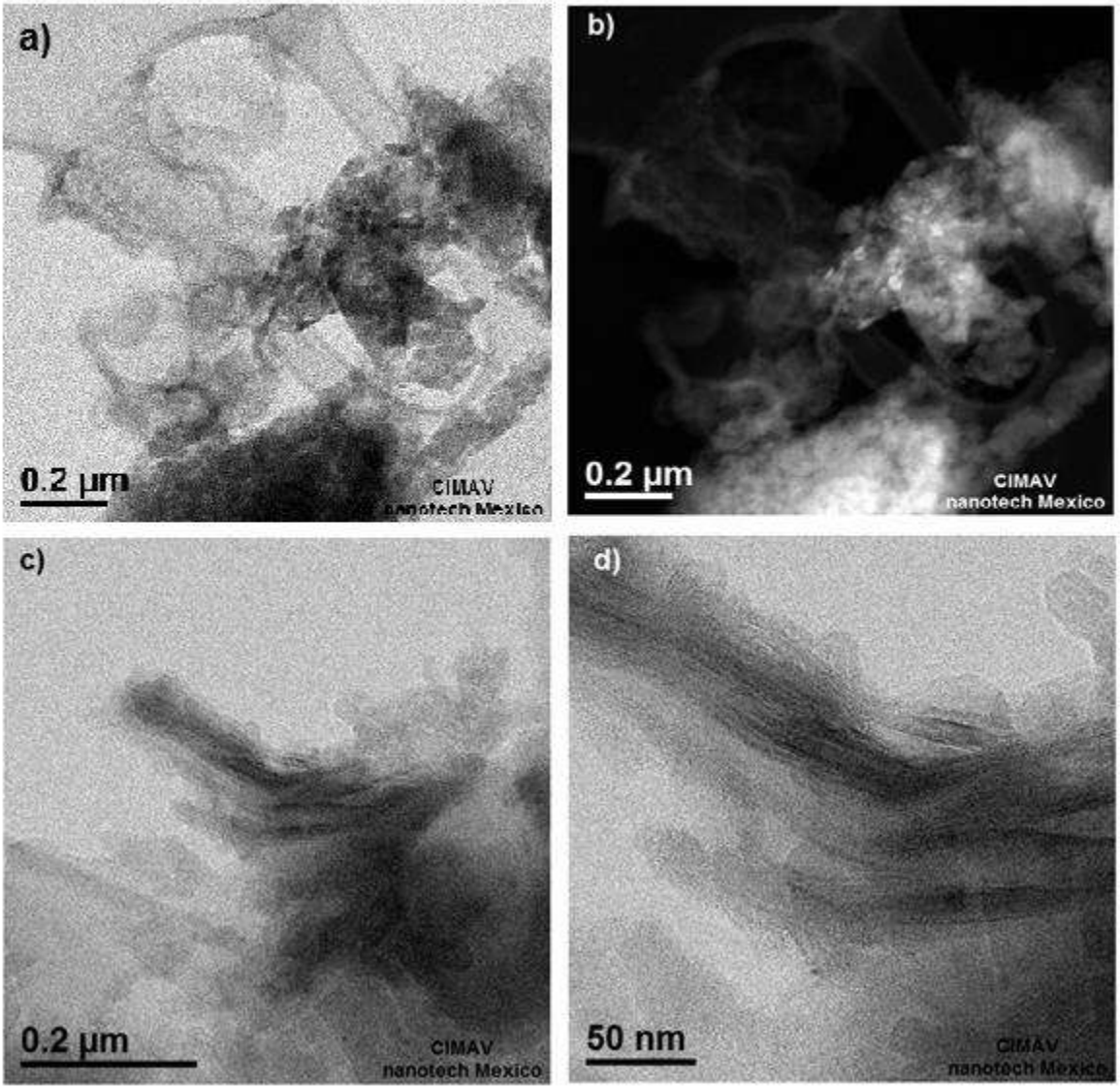


Fig. 4.22. Se muestran las imágenes de campo claro (a) y campo oscuro (b). Se aprecia el crecimiento de nanoestructuras grafíticas sobre la superficie del soporte mesoporoso.

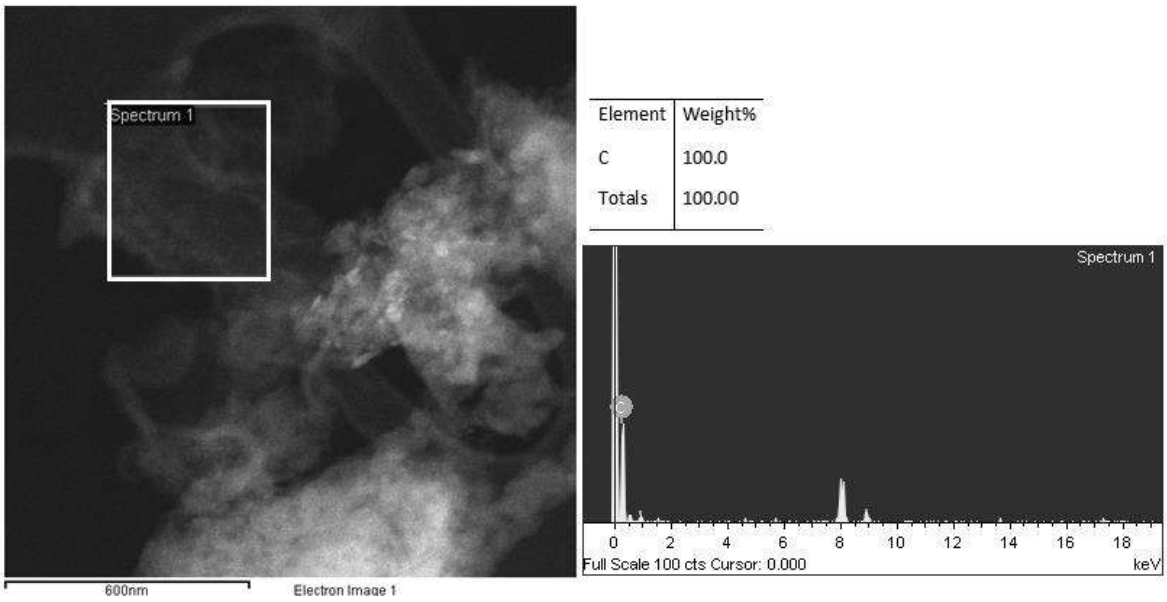


Fig. 4.23. El Análisis EDS (Electronic Dispersive Spectroscopy) de la imagen de la figura 4.22 b) en la zona marcada, demostró que la estructura formada en la superficie del soporte está compuesta en un 100% por carbono elemental.

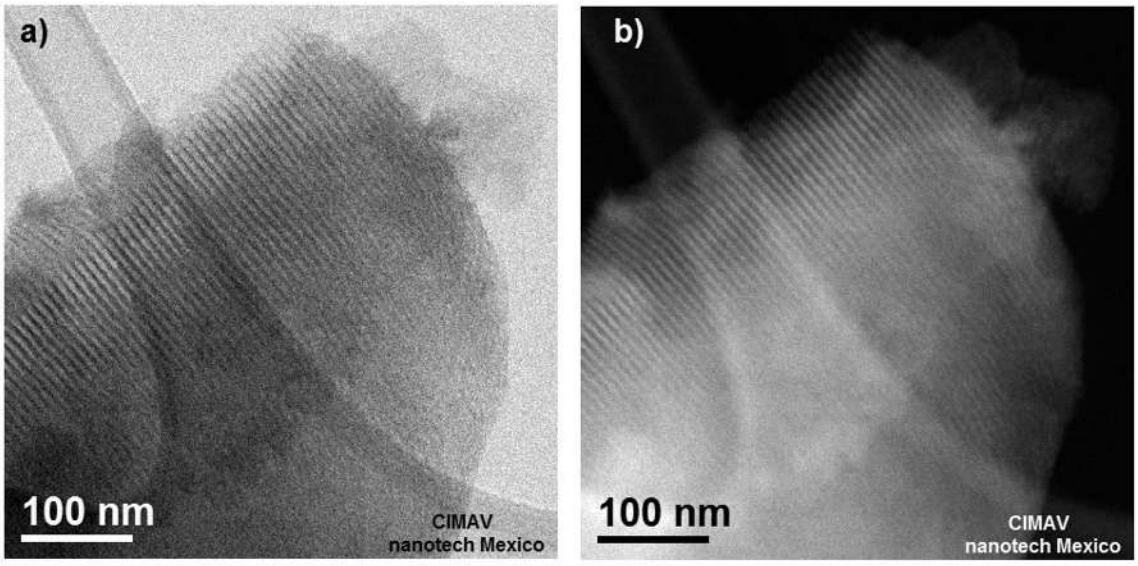


Fig. 4.24. En la imagen se muestra el campo claro (a) y el campo oscuro (b) de una partícula de soporte SBA-15 después de la síntesis de nanoestructuras de carbono sobre su superficie. Se observa que los canales tubulares mantuvieron su estrutura.

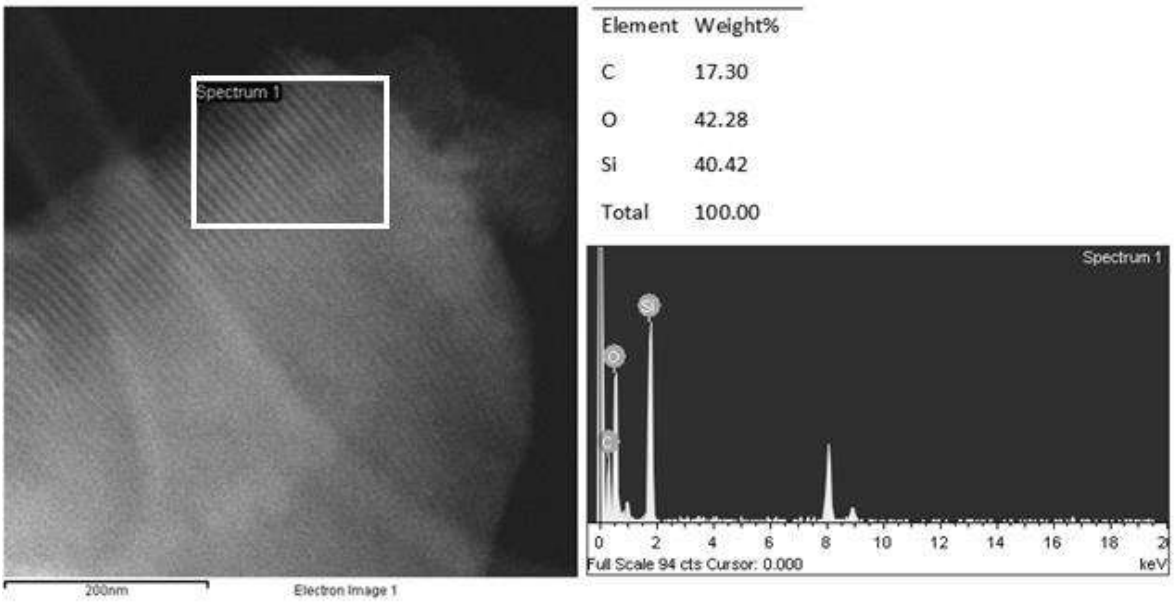


Fig. 4.25. El análisis EDS de la imagen de la fig. 4.24b mostró que sobre la estructura del soporte SBA-15 hubo una depositación de carbono (17.30% en peso).

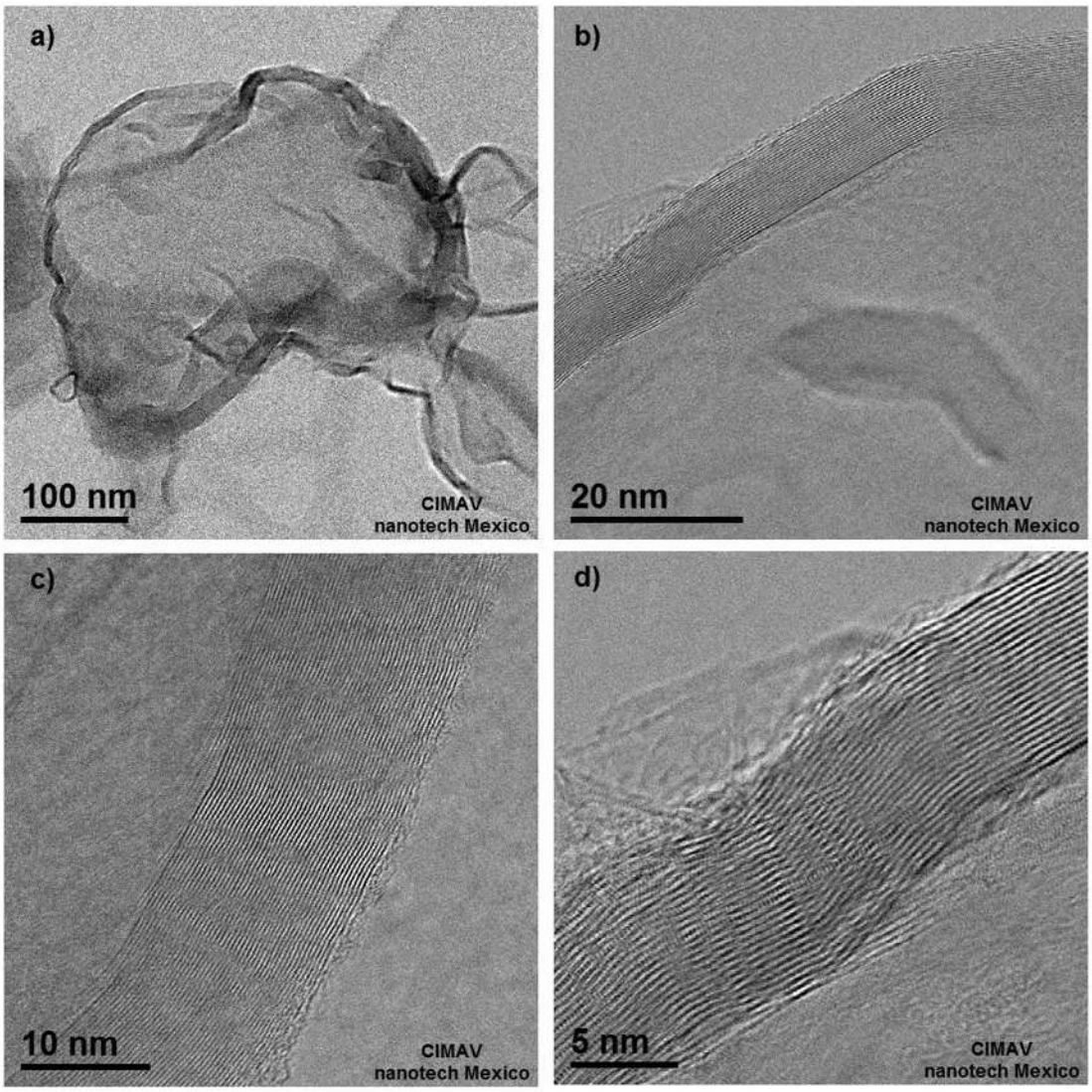


Fig. 4.26. La imagen a) muestra como la superficie del soporte SBA-15 se recubrió de nanofibras de carbono. Esto fue demostrado midiendo la distancia interplanar de las paredes de las fibras. El valor analítico de la distancia interplanar nominal para el caso de paredes de grafito es de 0.34 nm. [53] El valor calculado de la distancia interplanar de la imagen d) fue de 0.3398 nm.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 750°C sobre SBA-15, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono.

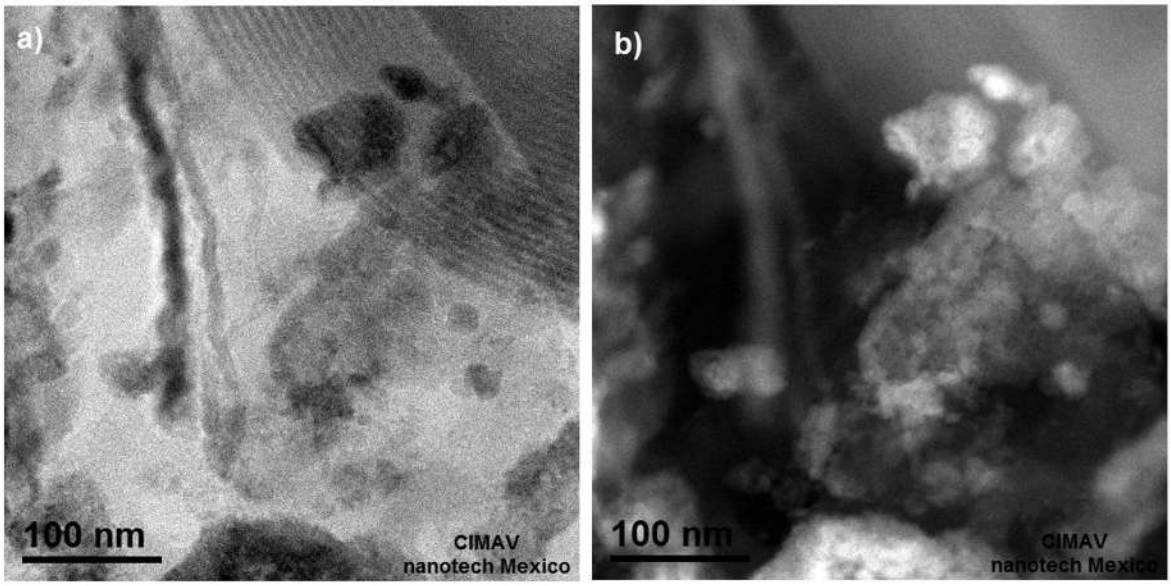


Fig. 4.27. En la imagen (a) se aprecia la formación de nanorods de carbono.

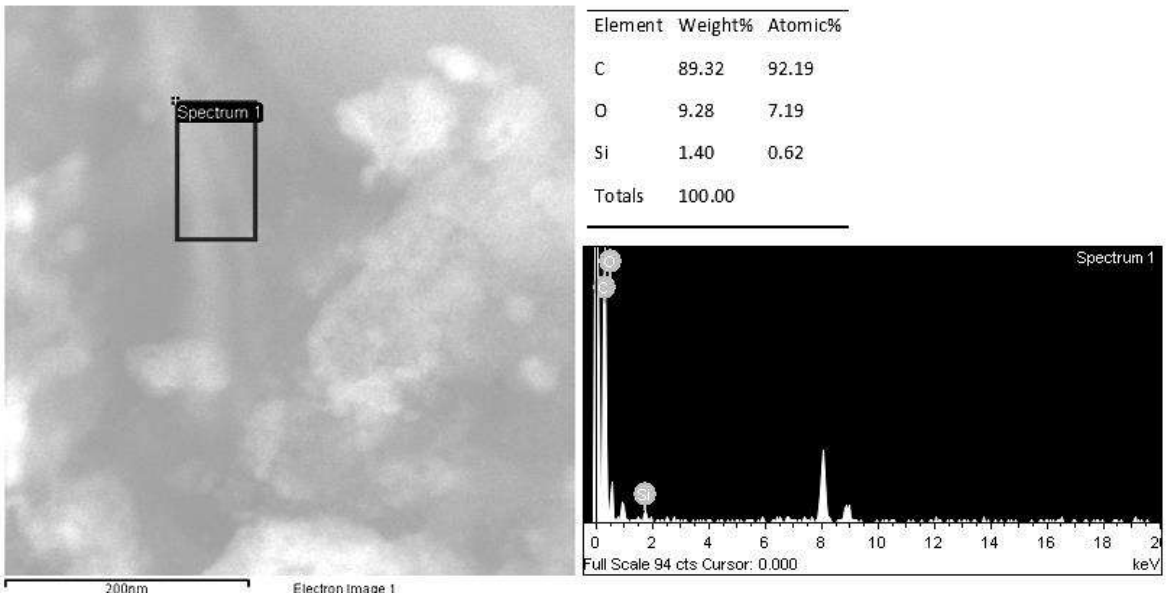


Fig. 4.28. El análisis EDS de la fig. 4.27a en la zona marcada por el recuadro se observa que los nanorods efectivamente están formados por carbono sobre la superficie del SBA-15.

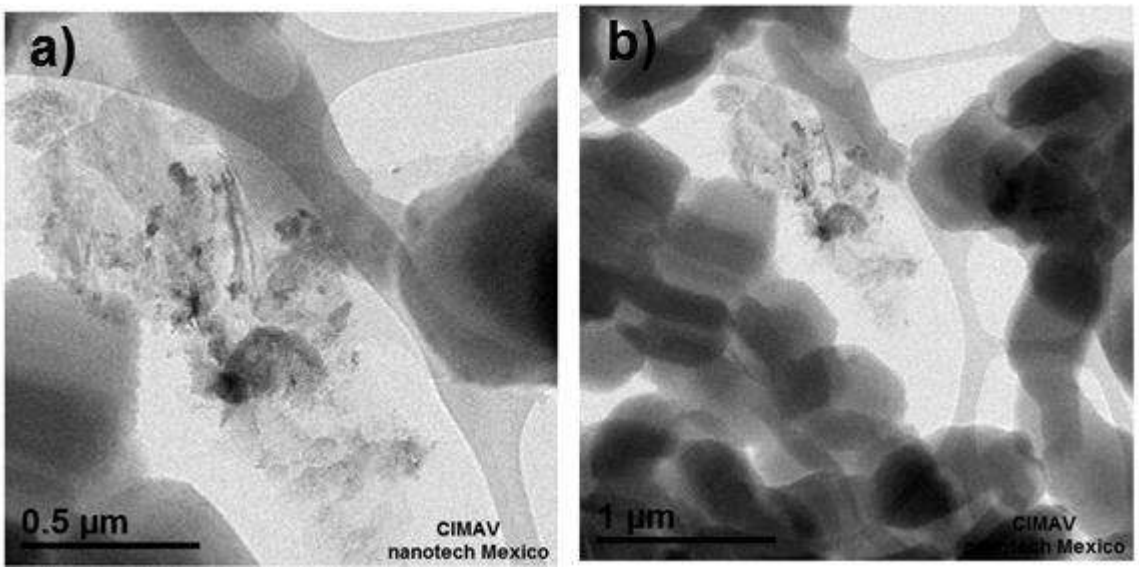


Fig. 4.29 En a) se observó la depositación de carbono amorfo sobre la superficie del soporte. En b) se observan partículas aglomeradas de sílice mesoporosa SBA-15 junto a una zona de depositación de carbono amorfo.

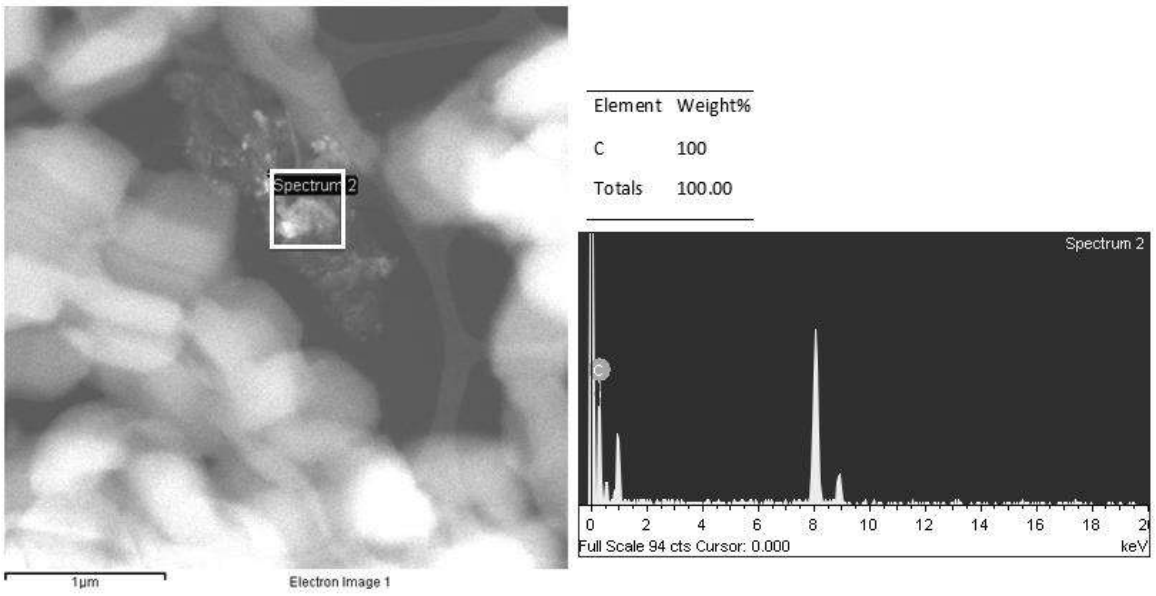


Fig. 4.30 El análisis EDS del campo claro de la imagen de la figura 4.29a demostró que la zona contiene carbono puro.

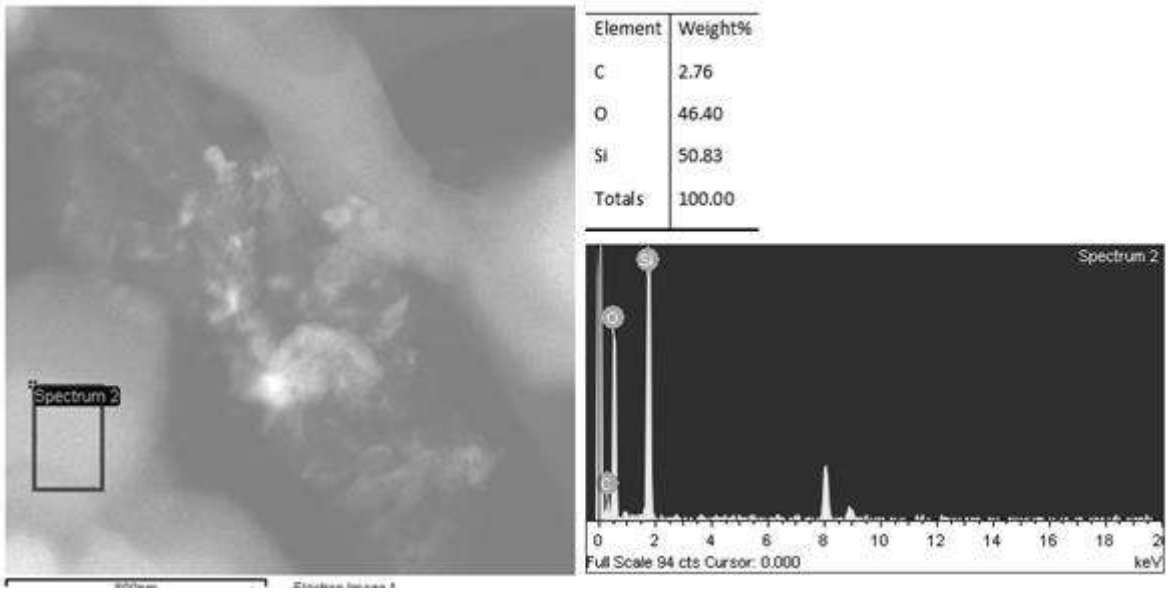


Fig. 4.31 El análisis EDS del campo claro de la imagen de la figura 4.29a demostró que las partículas aglomeradas son sílice mesoporosa SBA-15 con una pequeña cantidad de carbono depositado sobre su superficie.

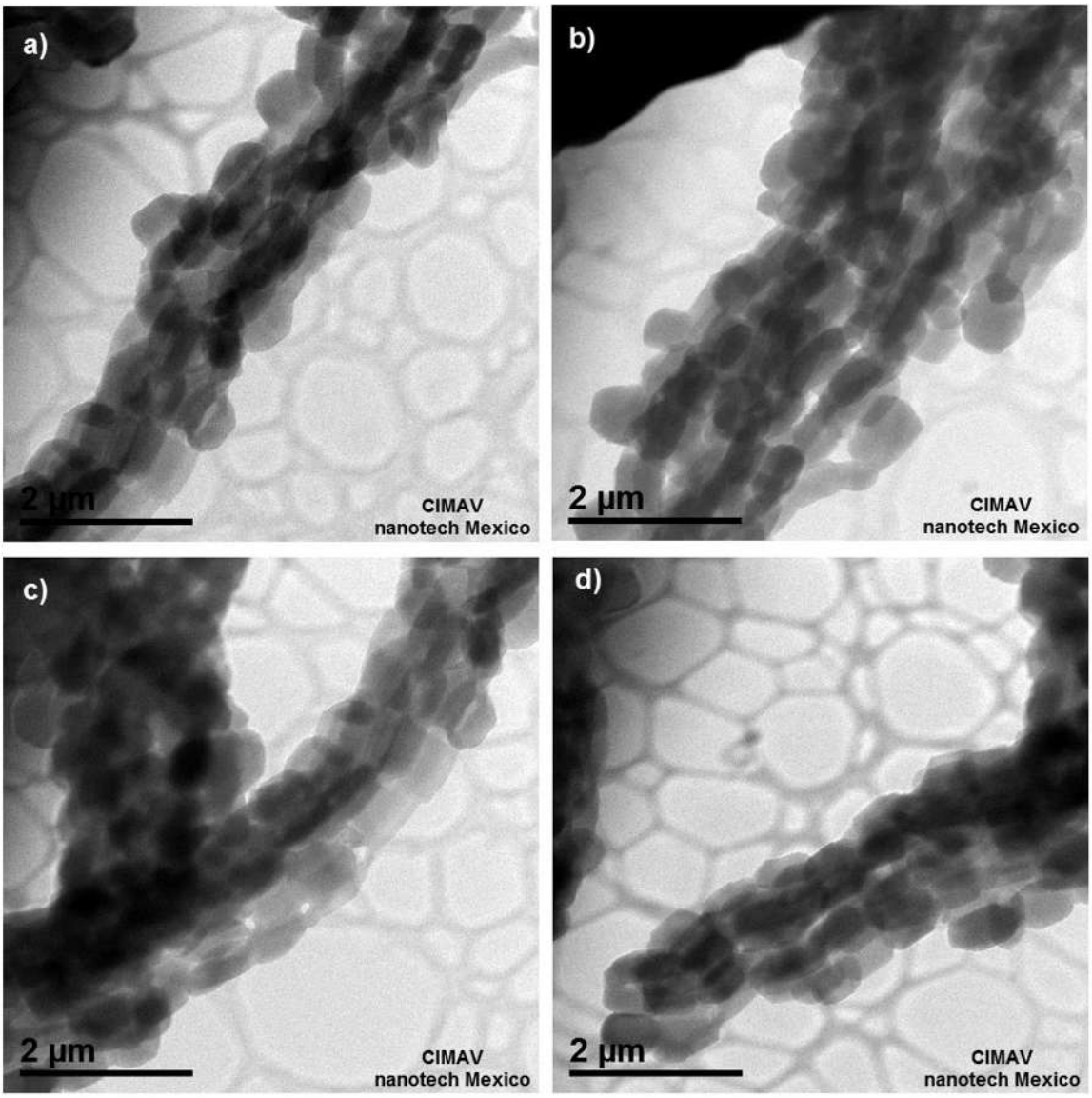


Fig. 4.32. En la imagen se observa que las partículas de la sílice mesoporosa SBA-15 se ordenaron en un arreglo continuo tubular. Lo que sugiere la existencia de una capa de material que se encuentra envolviendo su estructura.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 750°C sobre SBA-16, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono.

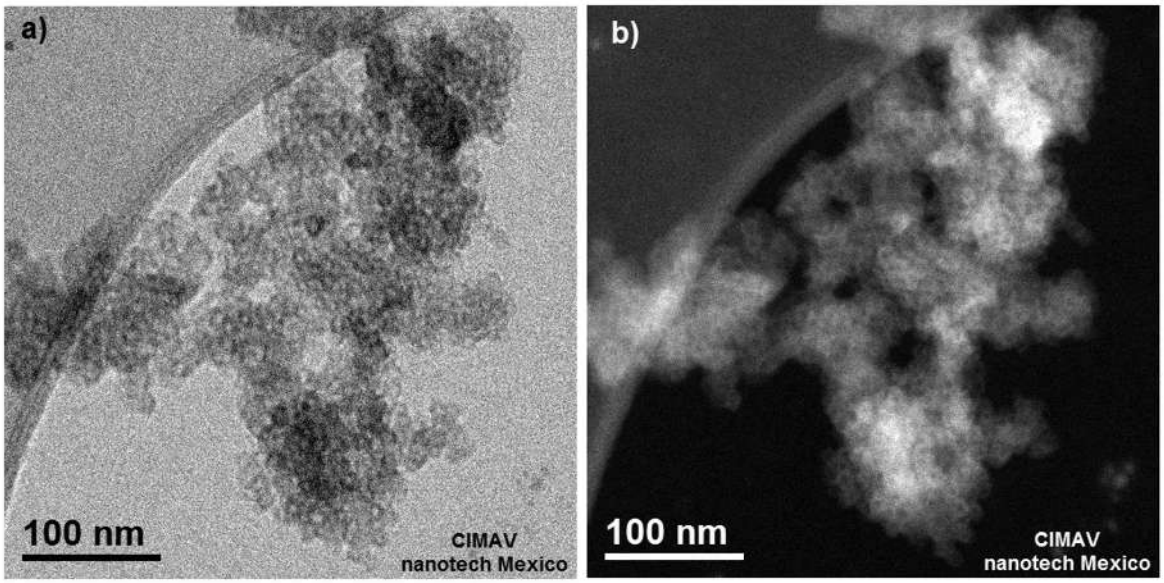


Fig. 4.33. En el caso de la sílice mesoporosa SBA-16 solamente se observó la adsorción de carbono sobre su superficie.

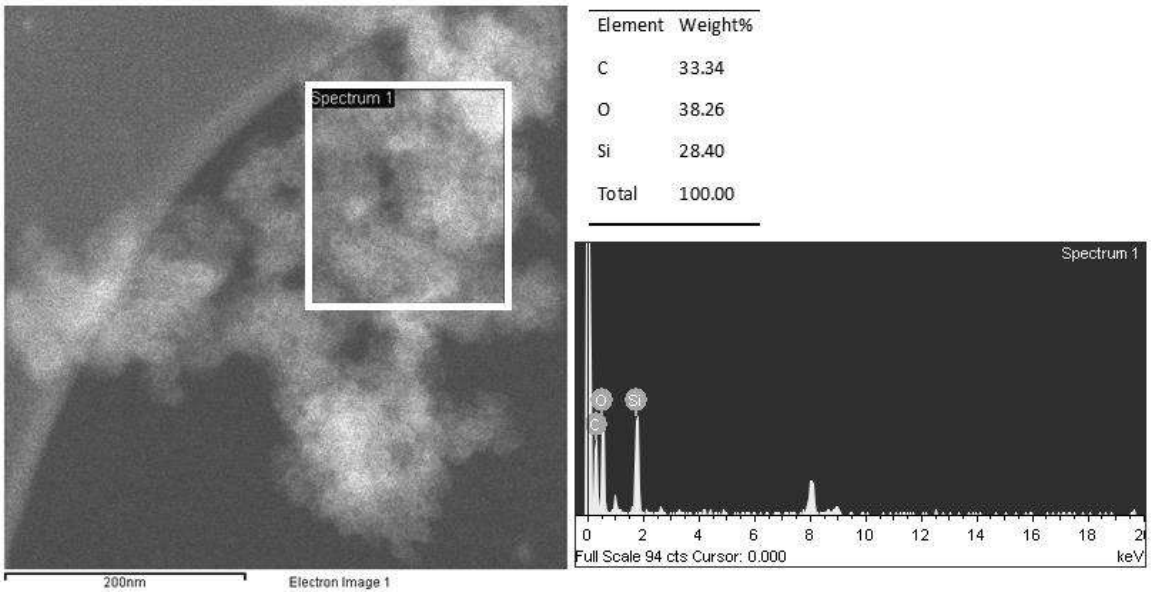


Fig. 4.34. El análisis EDS de la fig. 4.33a mostró que el carbono se depositó sobre la superficie de la sílice en una relación de alrededor de 30% en peso.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 750°C sobre el catalizador de Ni/SBA-15, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono.

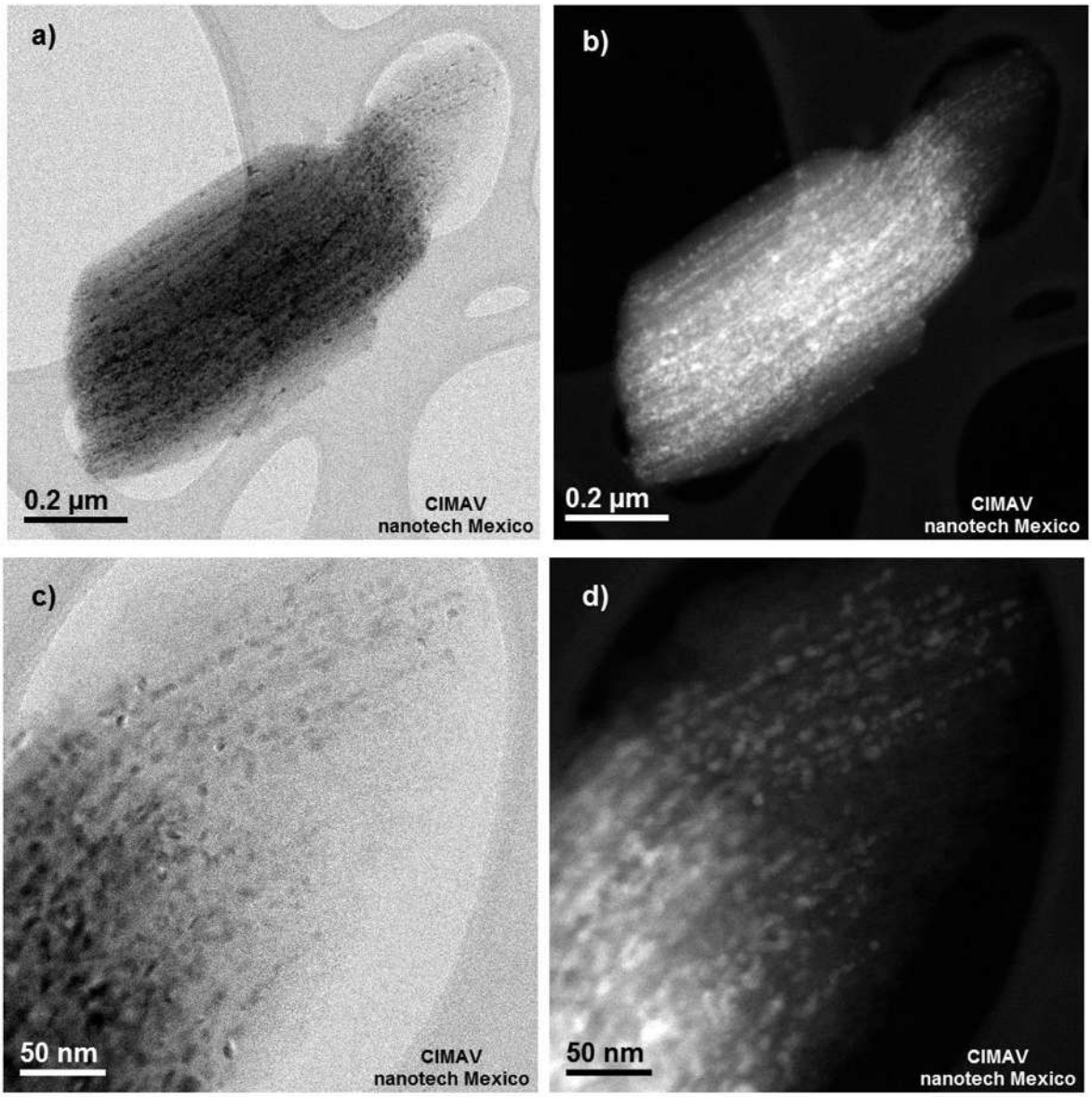


Fig. 4.35. Se observa que en este catalizador las partículas metálicas de la fase activa presentaron una distribución sumamente uniforme, tal como fue predicho por la técnica de difracción de Rayos X en la sección 4.2. Se puede observar como el metal también se incorporó dentro de los canales tubulares de la sílice SBA-15. No se observó crecimiento de nanoestructuras de carbono en esta muestra.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 800°C sobre el catalizador de Ni/SBA-15, utilizando metanol como fuente de carbono.

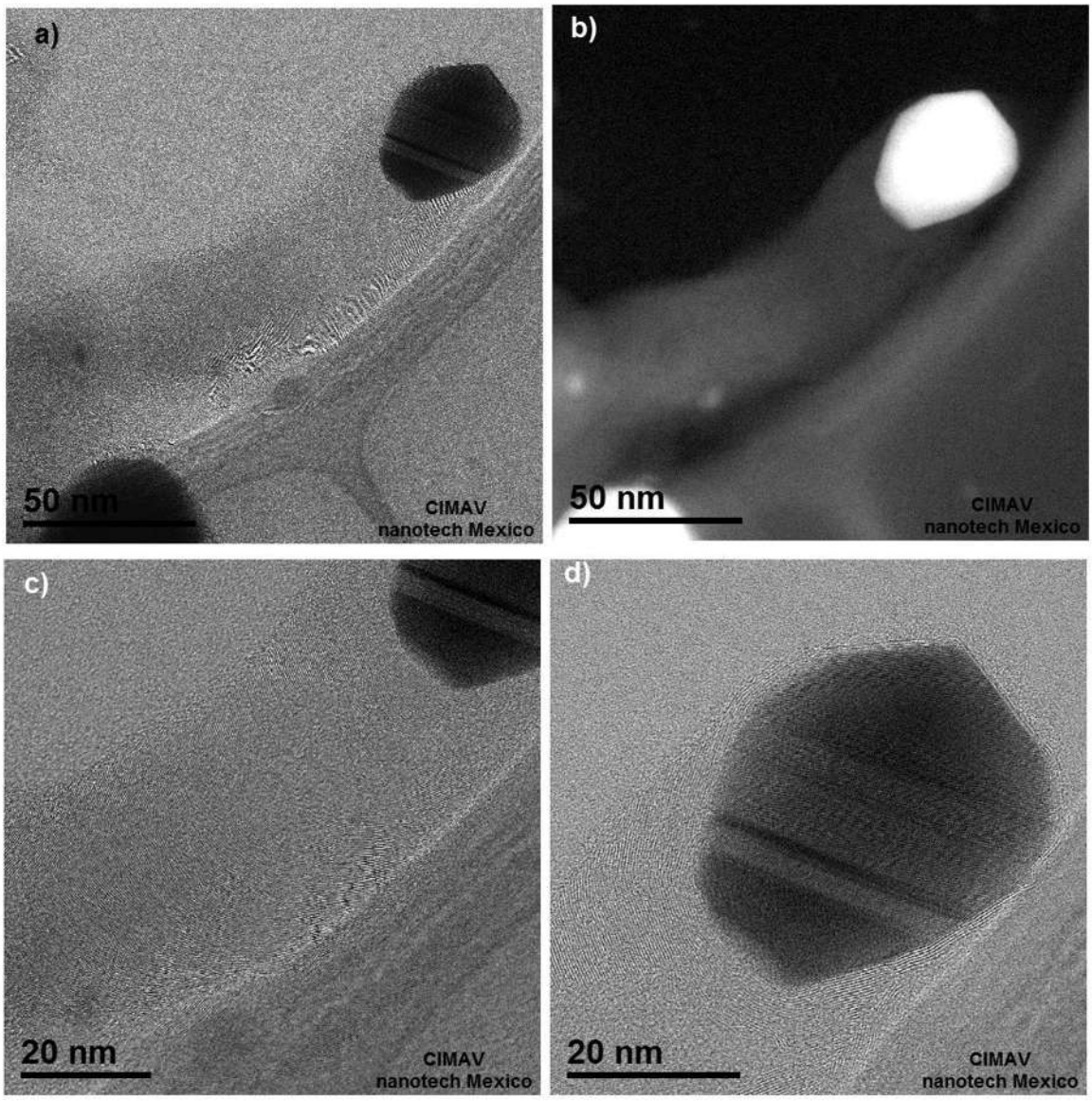


Fig. 4.36. En (a) y (b) se puede apreciar el crecimiento de un nanotubo de carbono por medio del mecanismo desde la punta descrito anteriormente. Se observa como la nanopartícula de níquel es desplazada durante el crecimiento del nanotubo de carbono. La teoría predice este mecanismo debido a que el níquel posee una débil interacción metal-soporte.

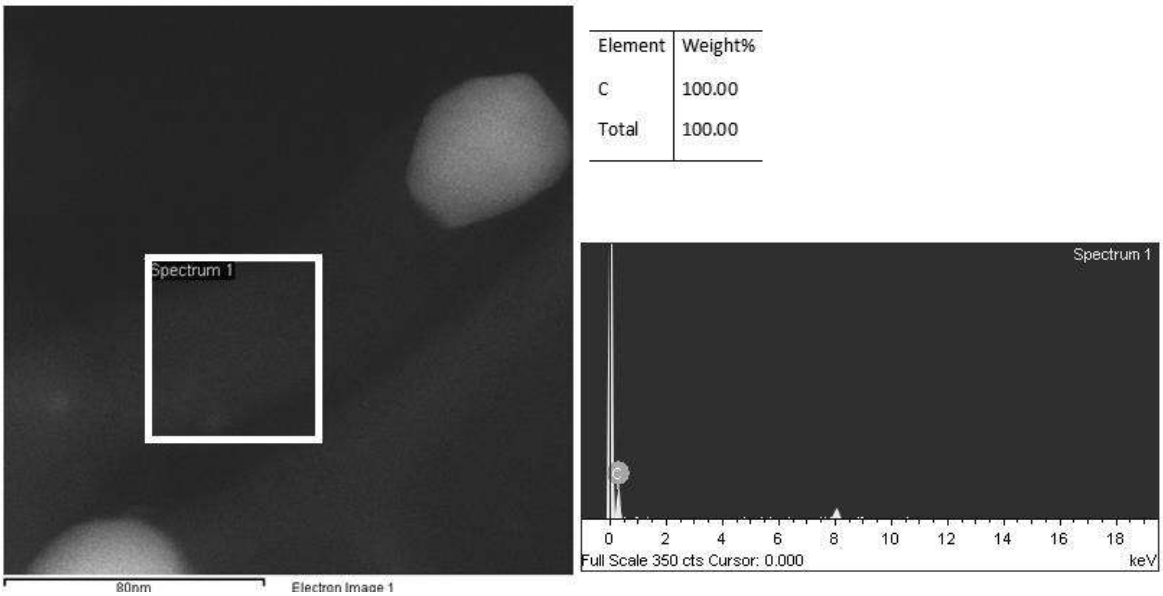


Fig. 4.37. El análisis EDS en la zona marcada demostró que se trata de carbono puro.

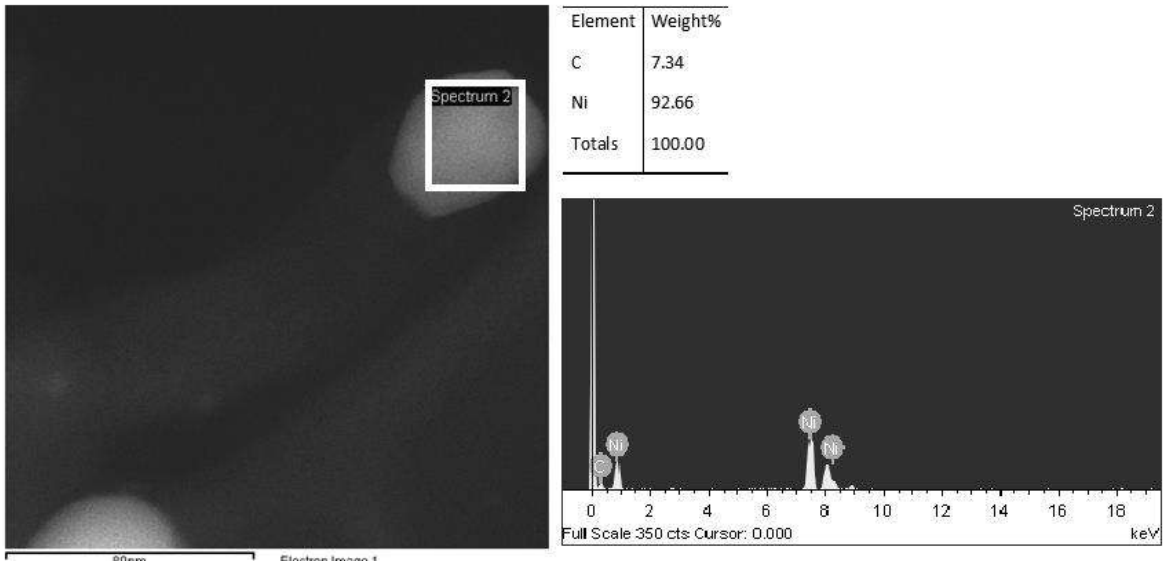


Fig. 4.38. El análisis EDS mostró que también existe depositación en la superficie de la nanopartícula de níquel.

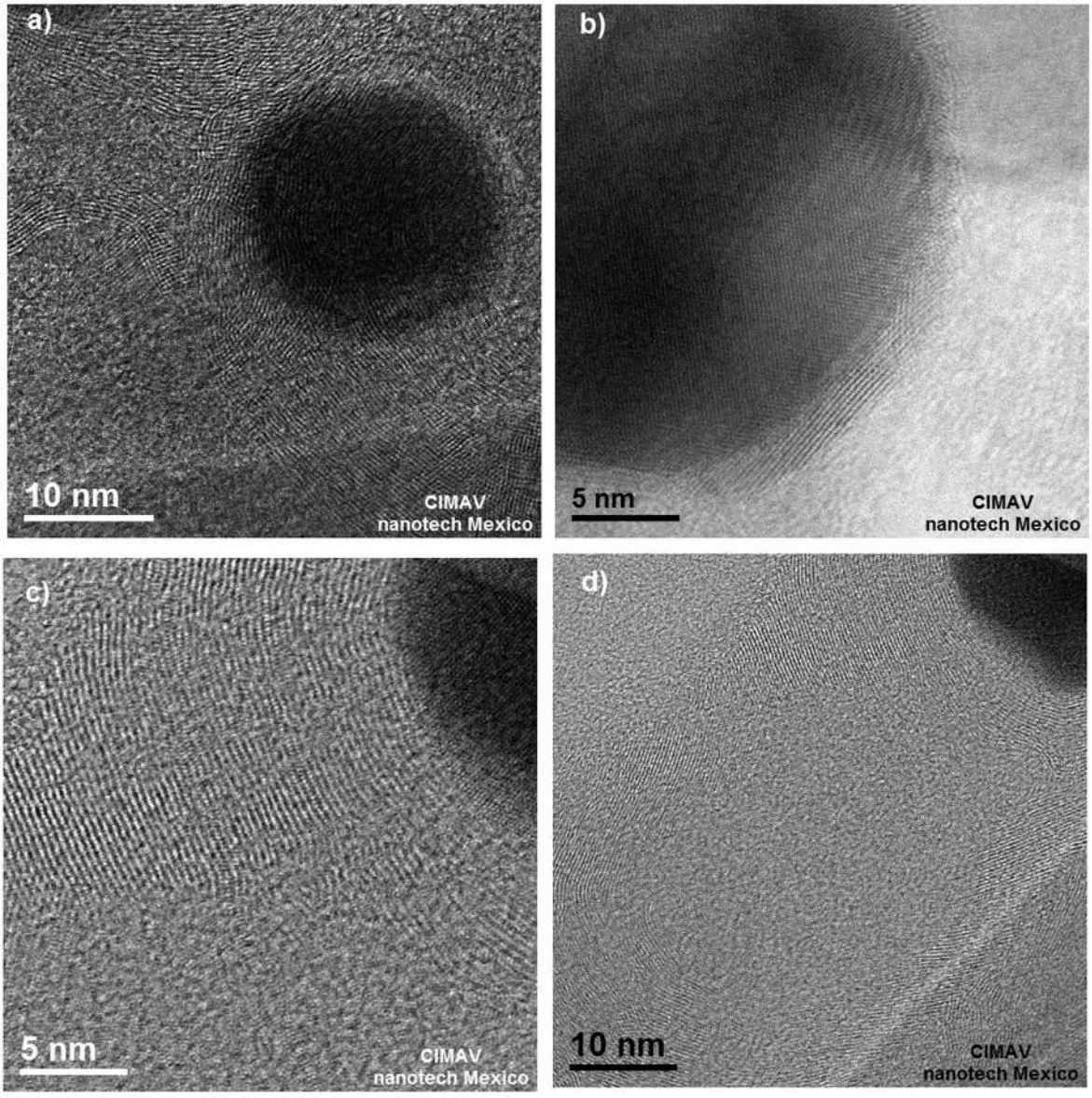


Fig. 4.39. La imagen muestra la formación de paredes grafíticas alrededor de la nanopartícula de níquel, esto se verificó midiendo la distancia interplanar, que fue de 0.3446 nm, comparándola con la distancia interplanar nominal teórica que es de 0.34 nm. [53]

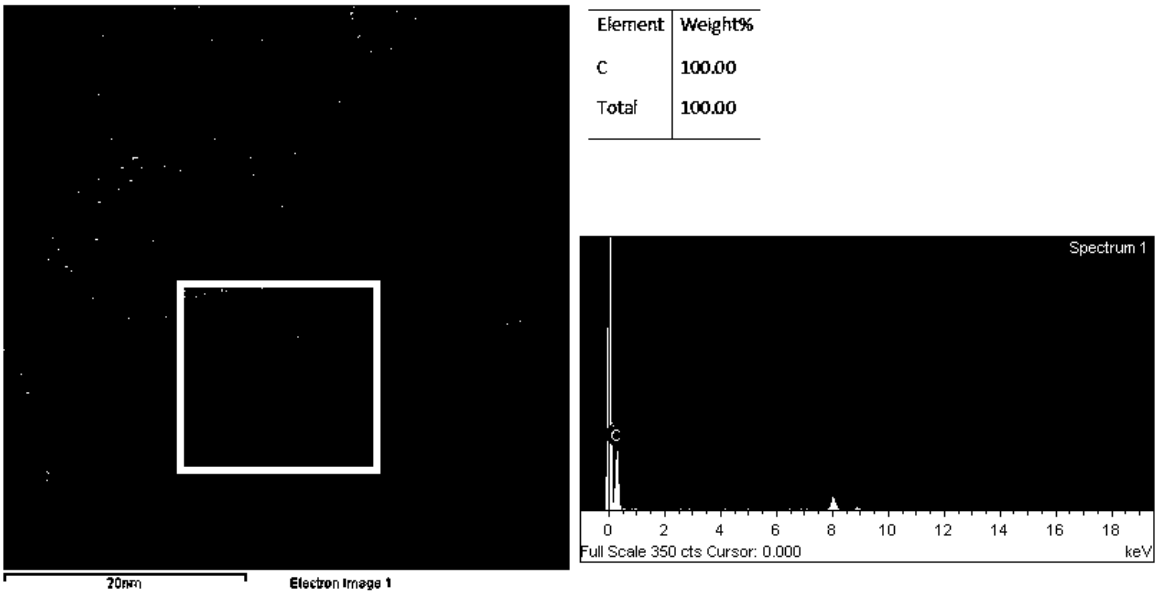


Fig. 4.40. El análisis EDS en la zona de crecimiento mostró que se trata de carbono puro.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 800°C sobre el catalizador de Ni/SBA-16, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono.

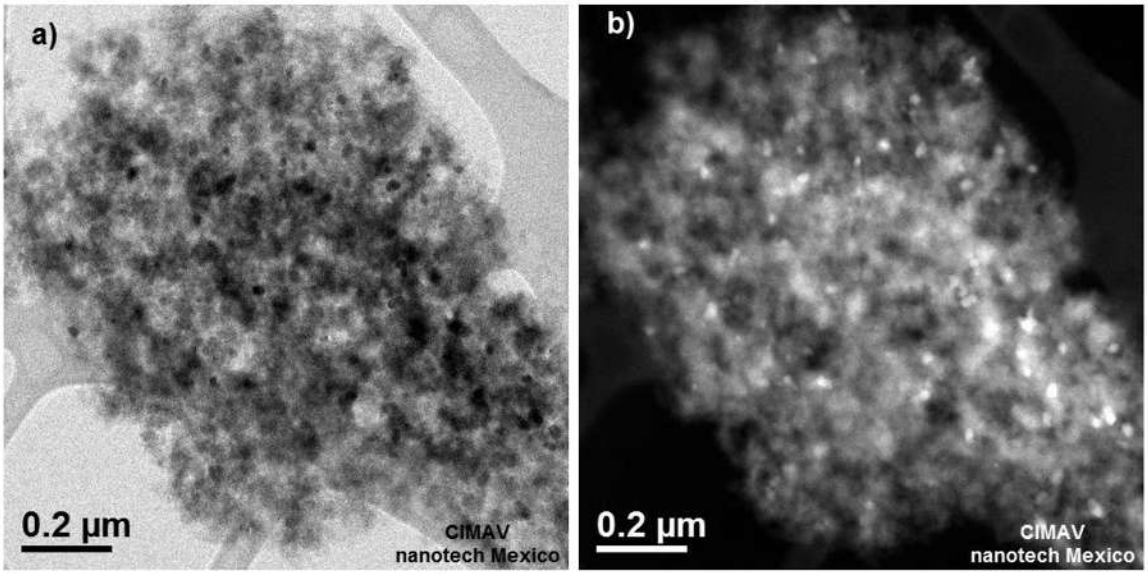


Fig. 4.41. La imagen muestra la buena dispersión que se obtuvo de la fase activa metálica sobre la superficie porosa del soporte.

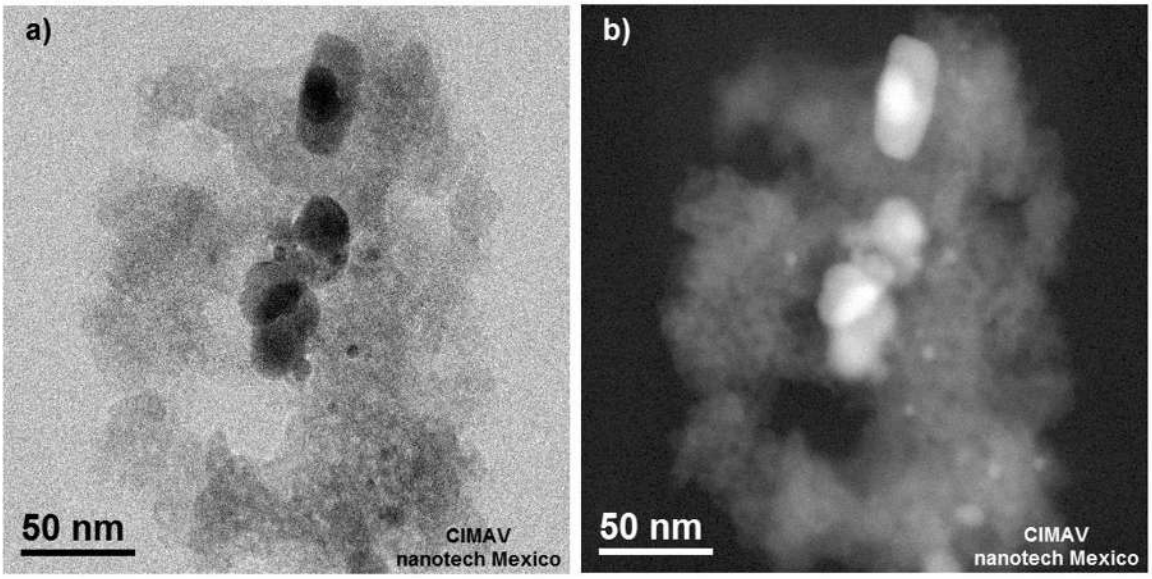


Fig. 4.42. En esta muestra los átomos de carbono se depositaron pero no se observó crecimiento de nanoestructuras ordenadas de carbono.

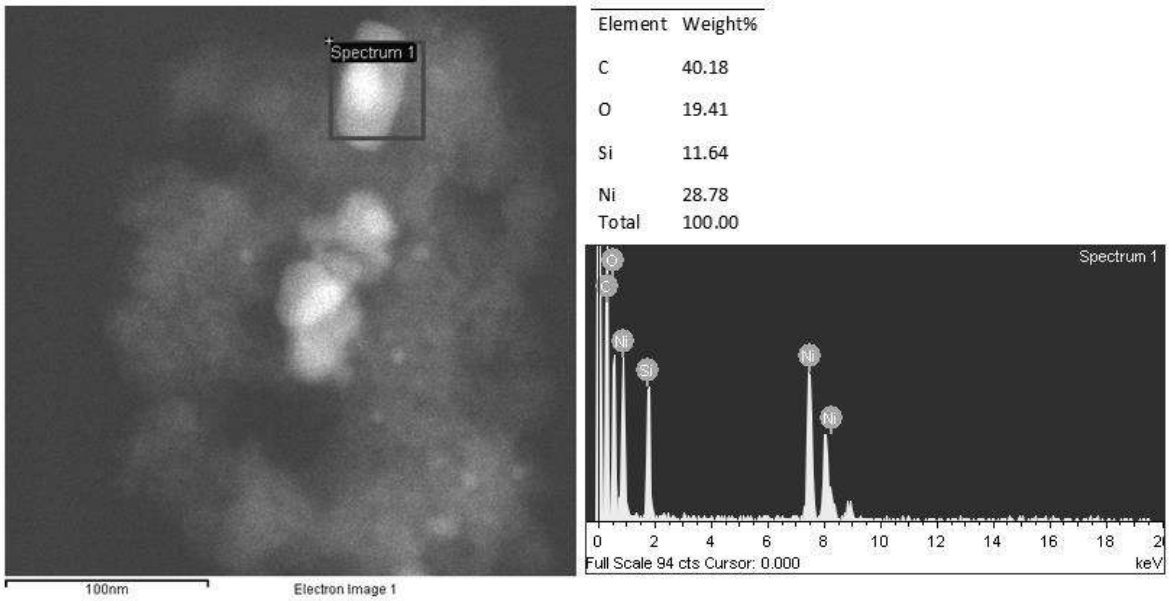


Fig. 4.43. El análisis EDS mostró que las zonas con mayor depositación de carbono se encuentran alrededor de las nanopartículas de níquel.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 800°C sobre el catalizador de Co/SBA-16, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono.

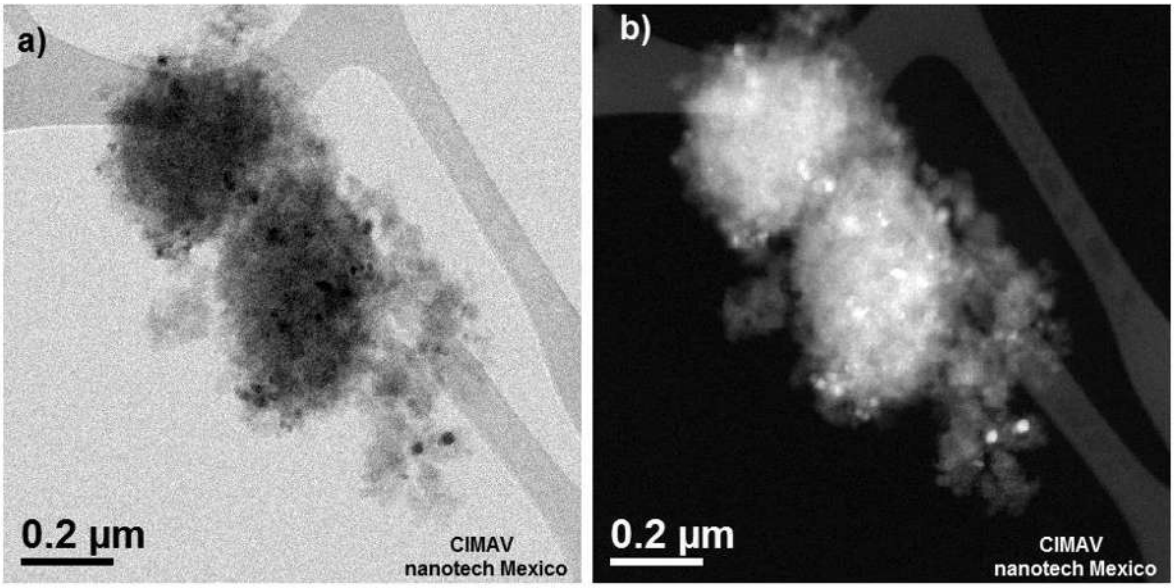


Fig. 4.44. Se observó una buena dispersión de la fase activa metálica en el catalizador.

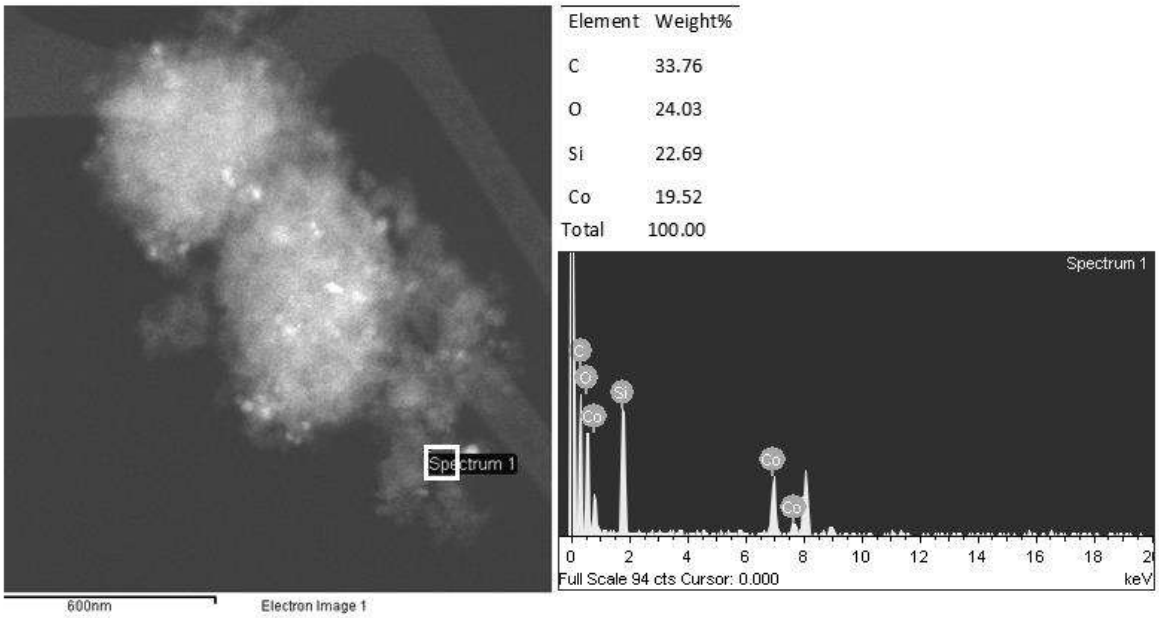


Fig. 4.45. El análisis EDS mostró que hubo depositación de átomos de carbono sobre la superficie del catalizador pero no de forma ordenada.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 750°C sobre el catalizador bimetálico Fe/SBA-15, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono.

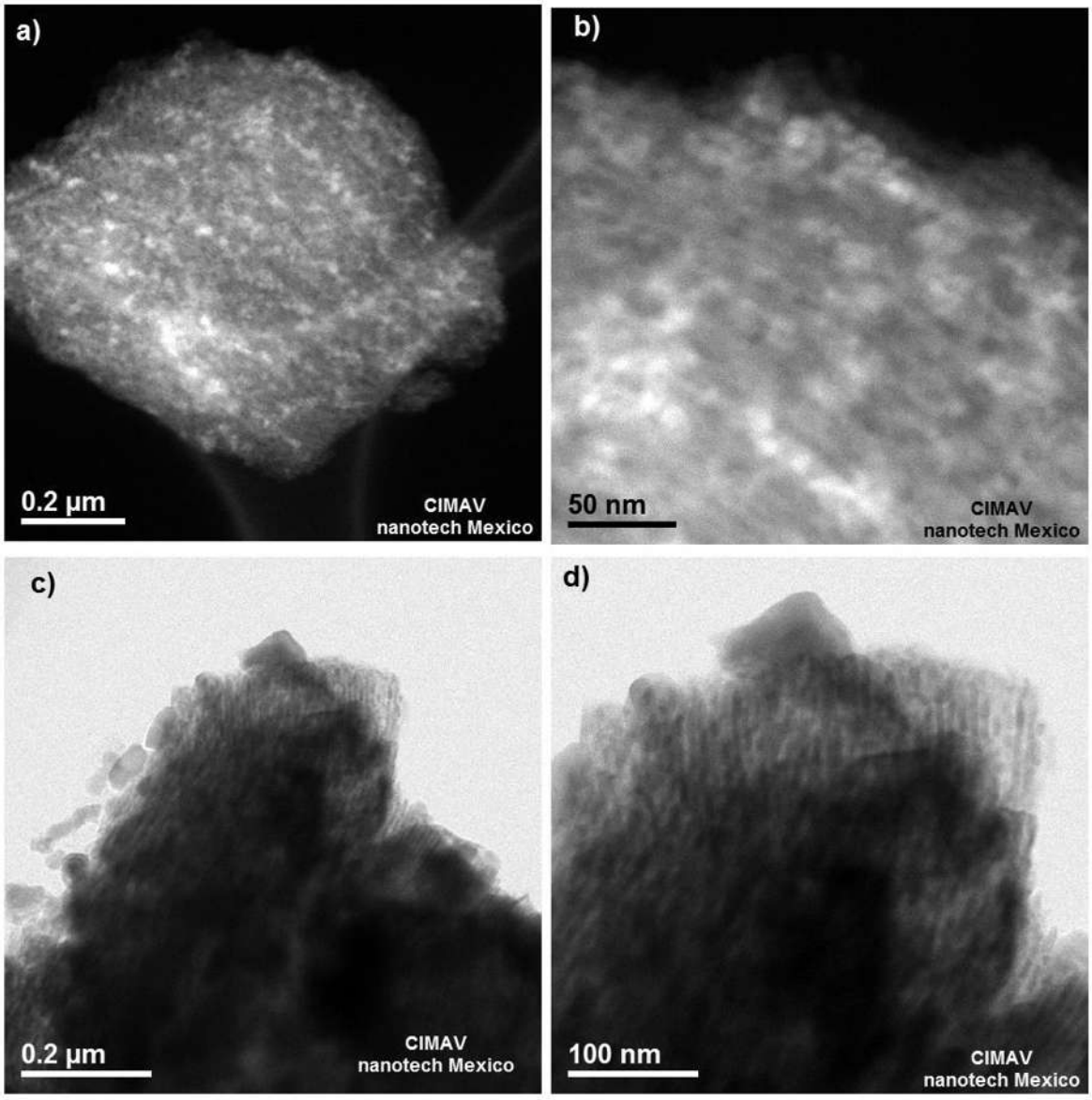


Fig. 4.46. La imagen muestra la buena dispersión de la fase activa metálica de Fe sobre la superficie del soporte. Se puede apreciar que el soporte mantuvo su estructura a la temperatura de 750°C.

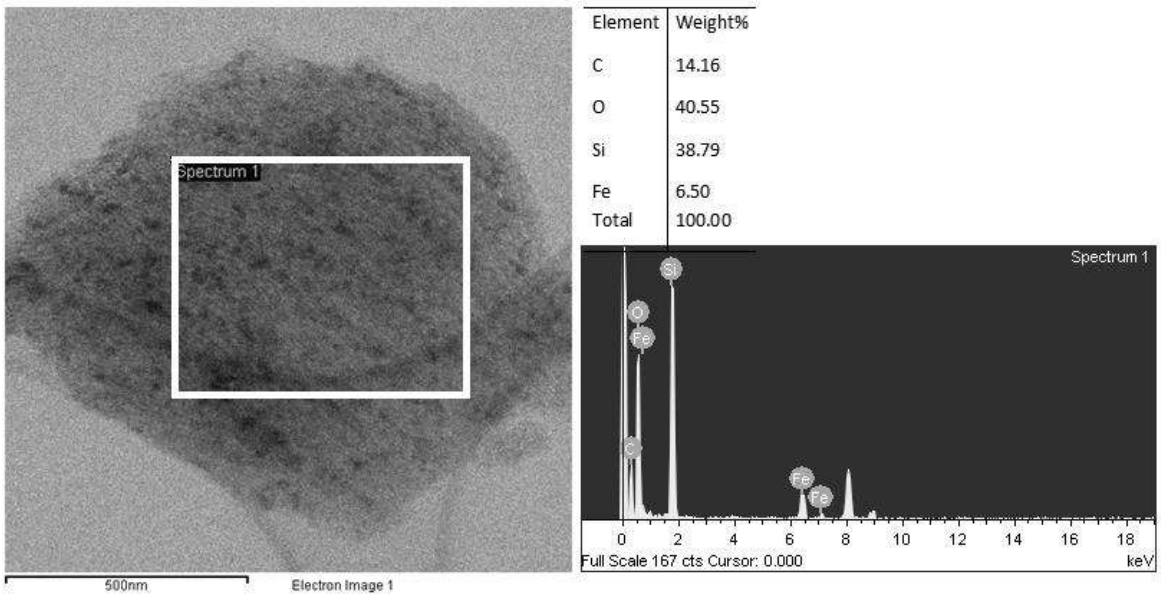


Fig. 4.47. El análisis EDS mostró que hubo depositación de átomos de carbono sobre la superficie del catalizador, sin embargo, en pequeña cantidad y sin un arreglo ordenado.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 750°C sobre el catalizador bimetálico Fe/SBA-15, utilizando metanol como fuente de carbono.

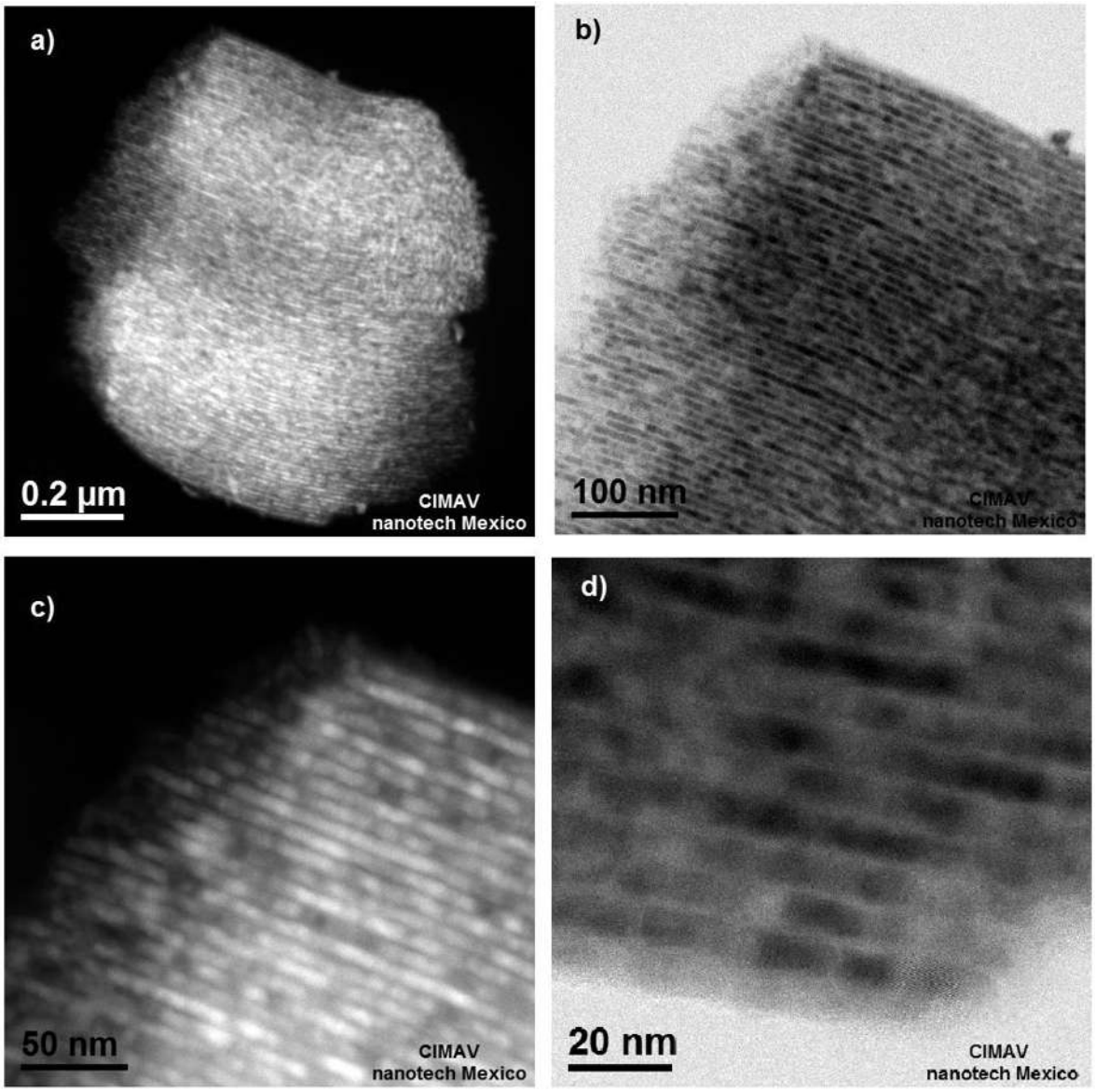


Fig. 4.48. La imagen muestra que las partículas de la fase activa de Fe se dispersaron uniformemente sobre la superficie del soporte. En d) se aprecia que las nanopartículas de Fe penetraron en los canales tubulares de la sílice mesoporosa SBA-15. No se observó crecimiento de nanoestructuras ordenadas de carbono.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 800°C sobre el catalizador bimetálico Fe/SBA-16, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono.

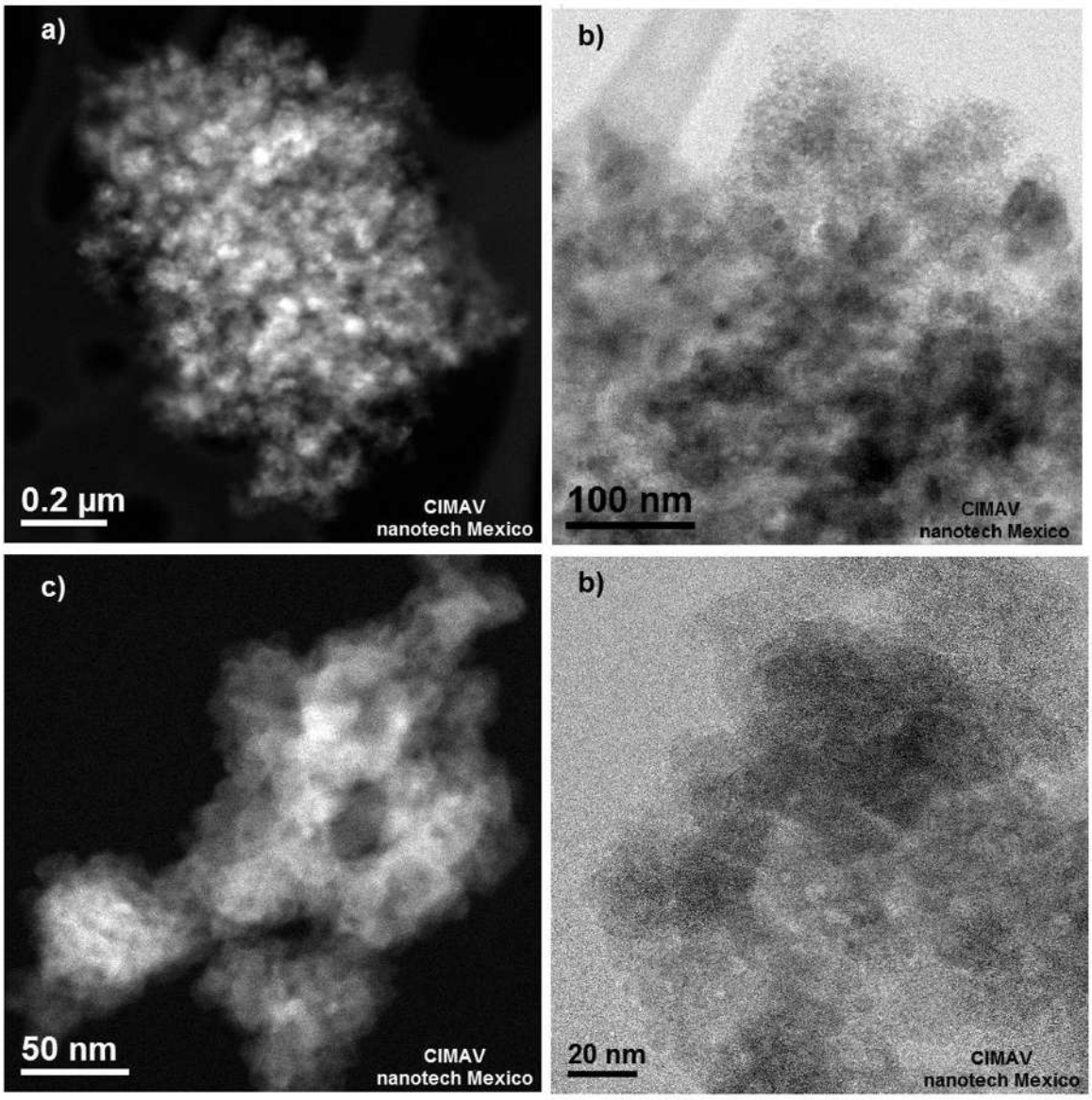


Fig. 4.49. Las partículas metálicas de Fe de la fase activa del catalizador se dispersaron uniformemente sobre la sílice mesoporosa SBA-16.

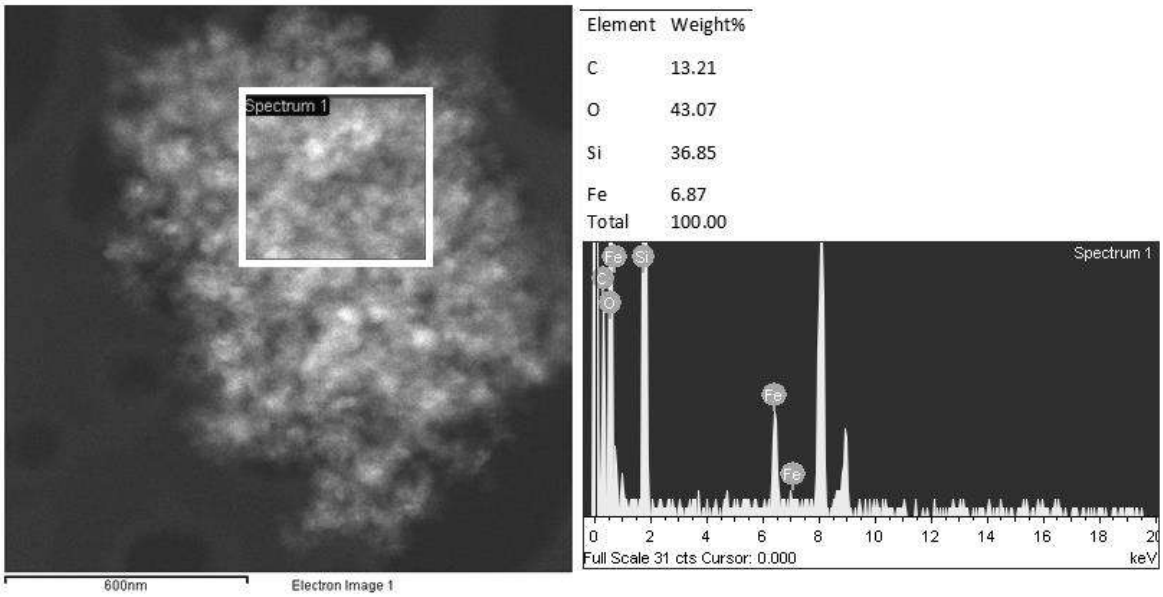


Fig. 4.50. No se observó crecimiento de nanoestructuras de carbono en esta muestra. El análisis EDS mostró que existe depositación de átomos de carbono sobre la superficie del catalizador en pequeñas cantidades.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 750°C sobre el catalizador bimetálico CoMo/SBA-15, utilizando metanol como fuente de carbono.

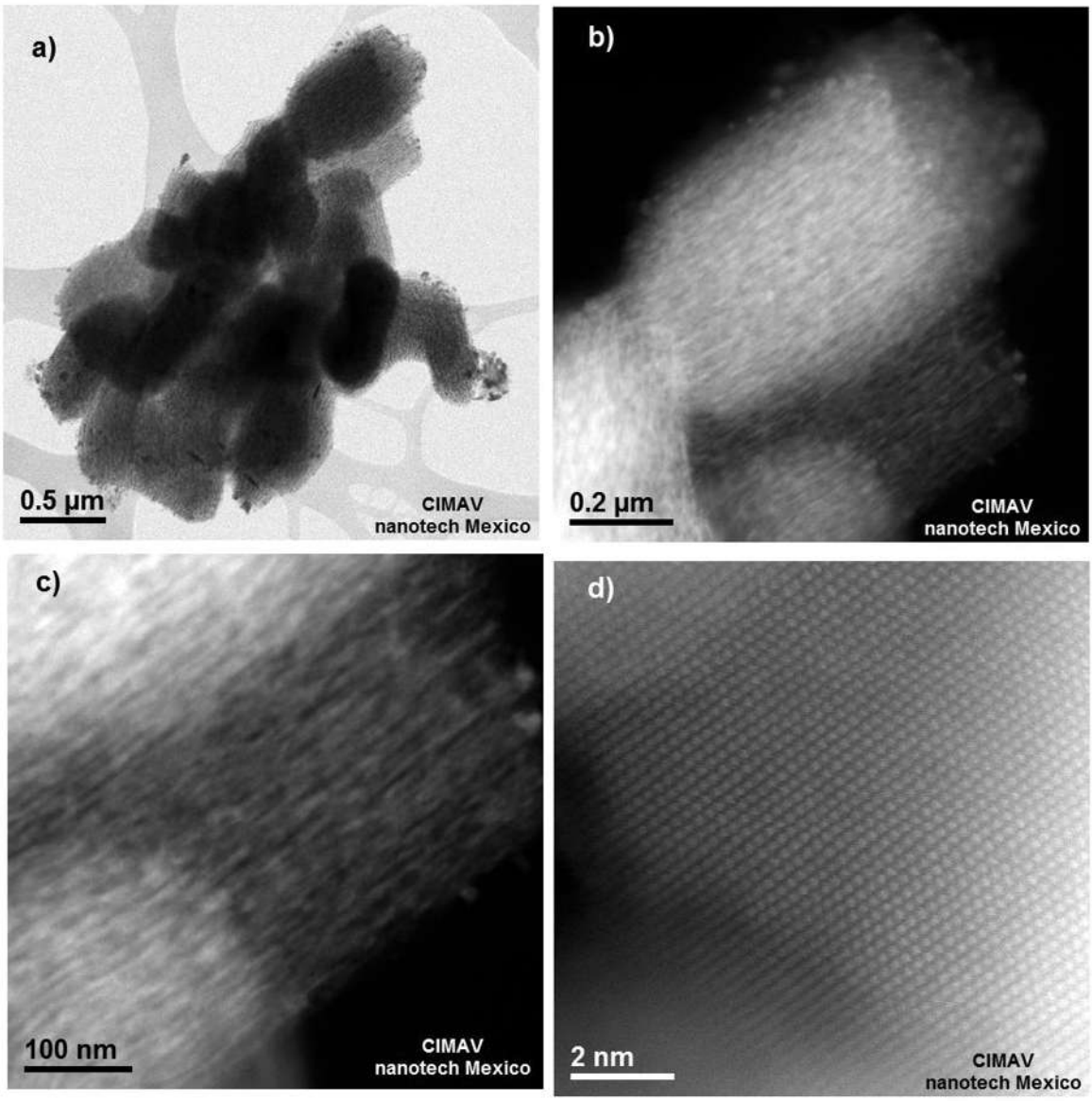


Fig. 4.51. Las partículas de fase activa se dispersaron uniformemente sobre el soporte a pesar de ser un catalizador bimetálico. En d) se observa que el catalizador bimetálico Co-Mo soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 mantuvo su estructura íntegra a la temperatura de 750°C utilizada en el reactor de Depositación Química de Vapor.

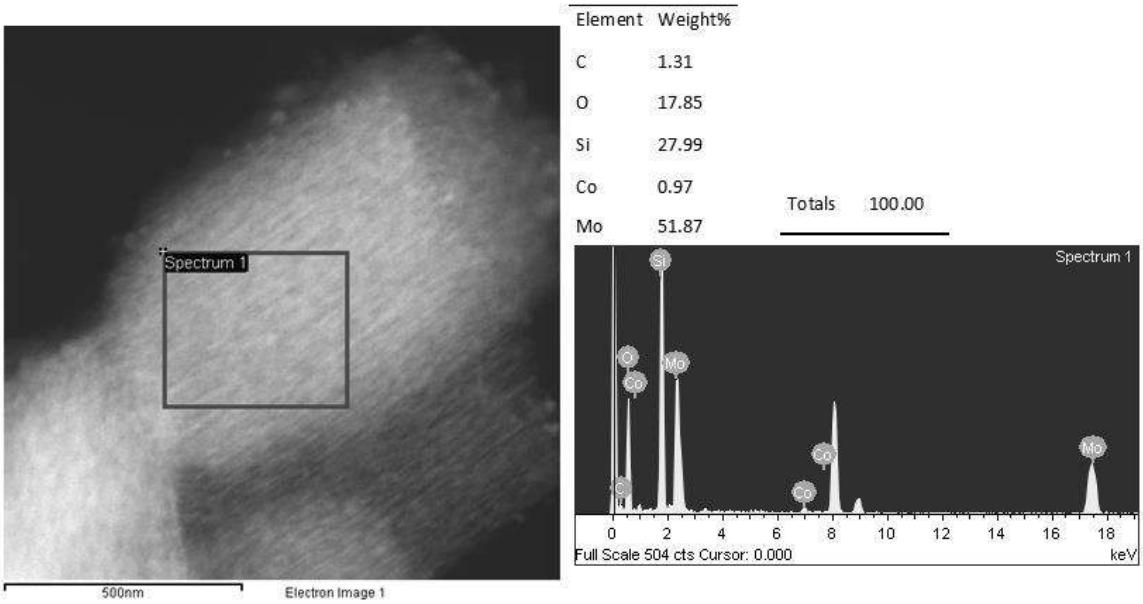


Fig. 4.52. En esta muestra la depositación de átomos de carbono sobre la superficie del catalizador fue prácticamente nula.

Crecimiento de nanoestructuras de carbono a 800°C sobre el catalizador bimetálico CoMo/SBA-15, utilizando metanol como fuente de carbono.

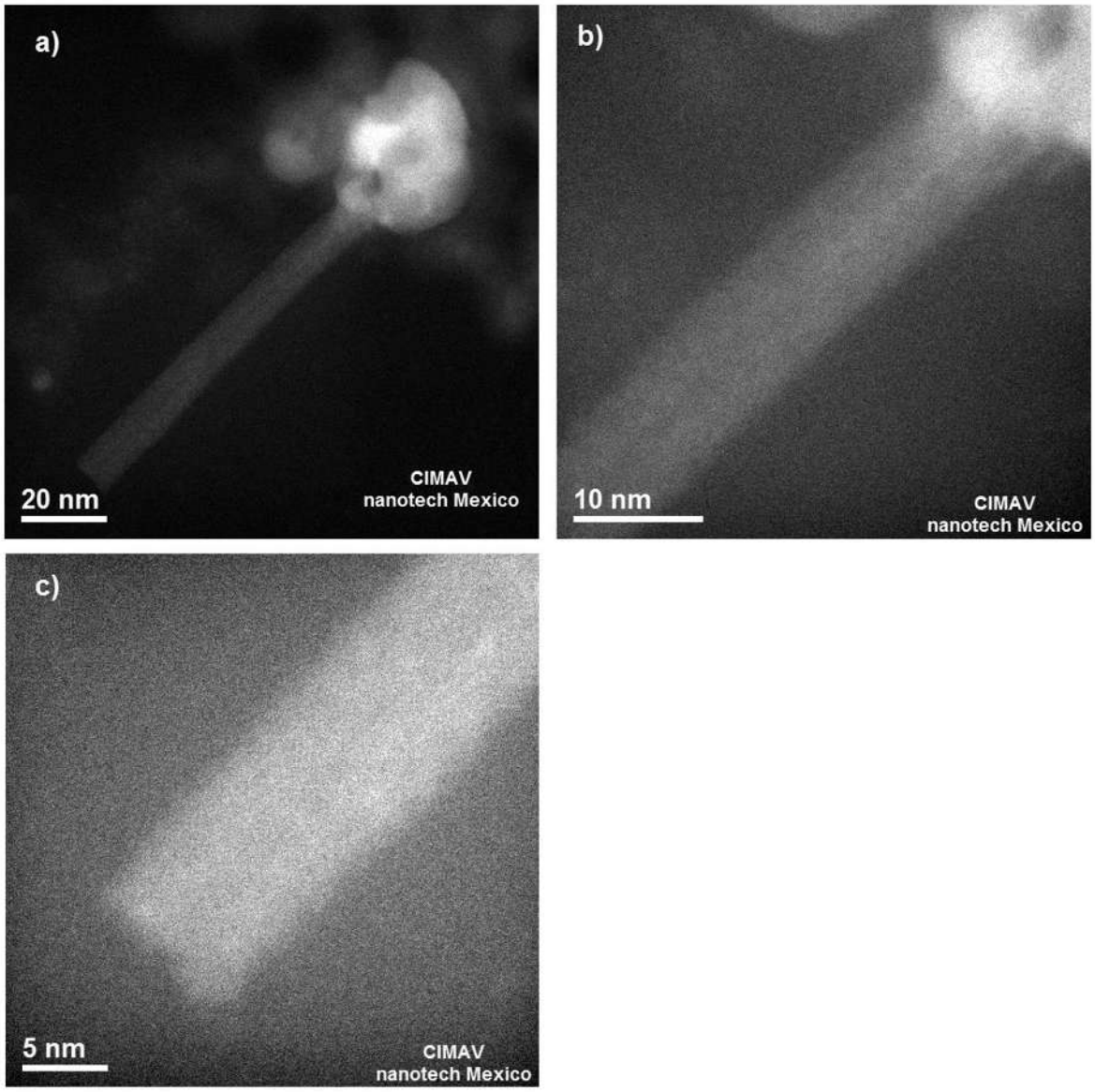


Fig. 4.53. La región clara en la imagen a) corresponde a una aglomeración de partículas del catalizador bimetálico Co-Mo soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15. Se observa el crecimiento de un nanotubo de carbono desde la superficie del catalizador.

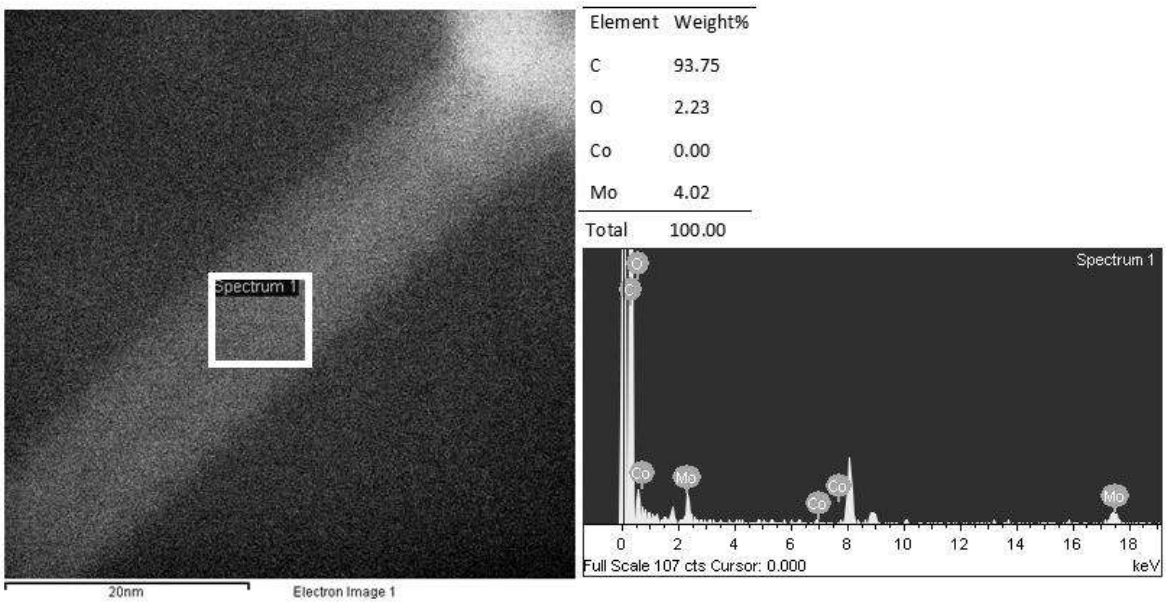


Fig. 4.54. El análisis EDS en la zona indicada por el recuadro mostró que se trata efectivamente de una nanoestructura prácticamente pura de carbono.

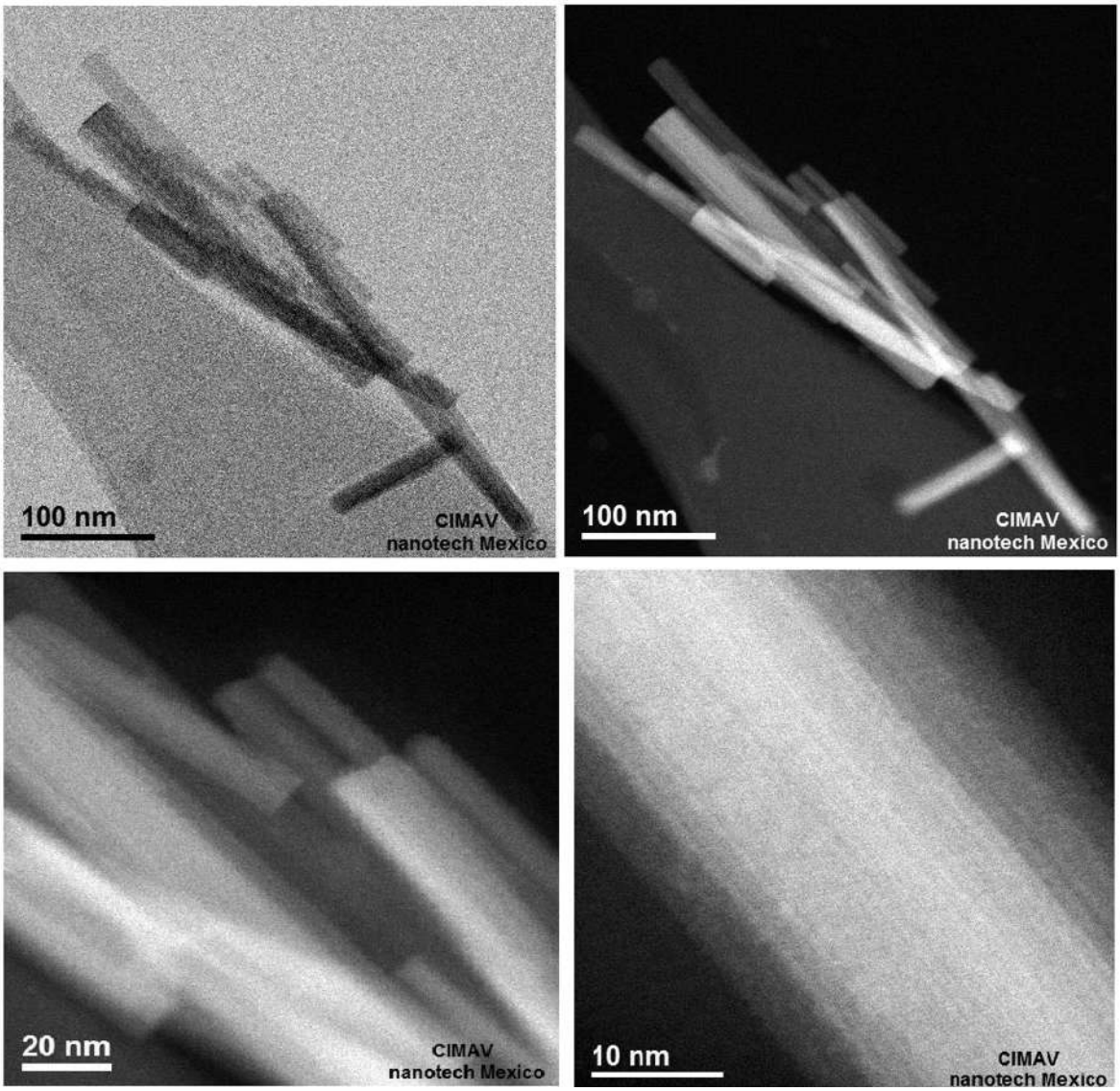


Fig. 4.55. En la imagen se muestra un grupo de nanotubos de carbono formados en la superficie del catalizador.

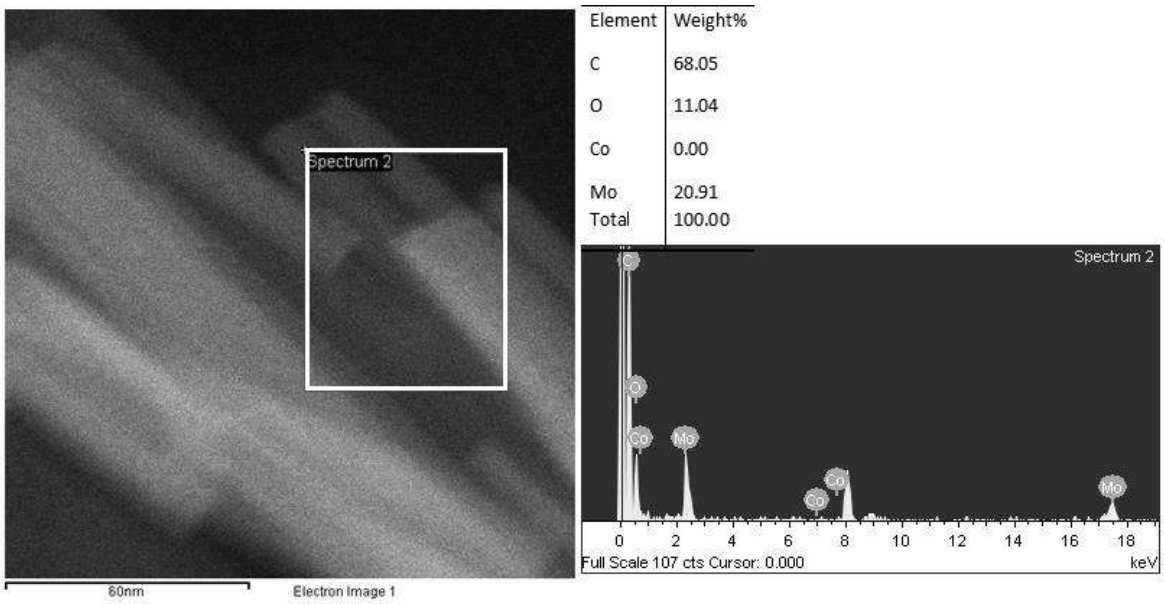


Fig. 4.56. El análisis EDS mostró que hay presencia de molibdeno en la superficie de las nanoestructuras de carbono, proveniente del catalizador.

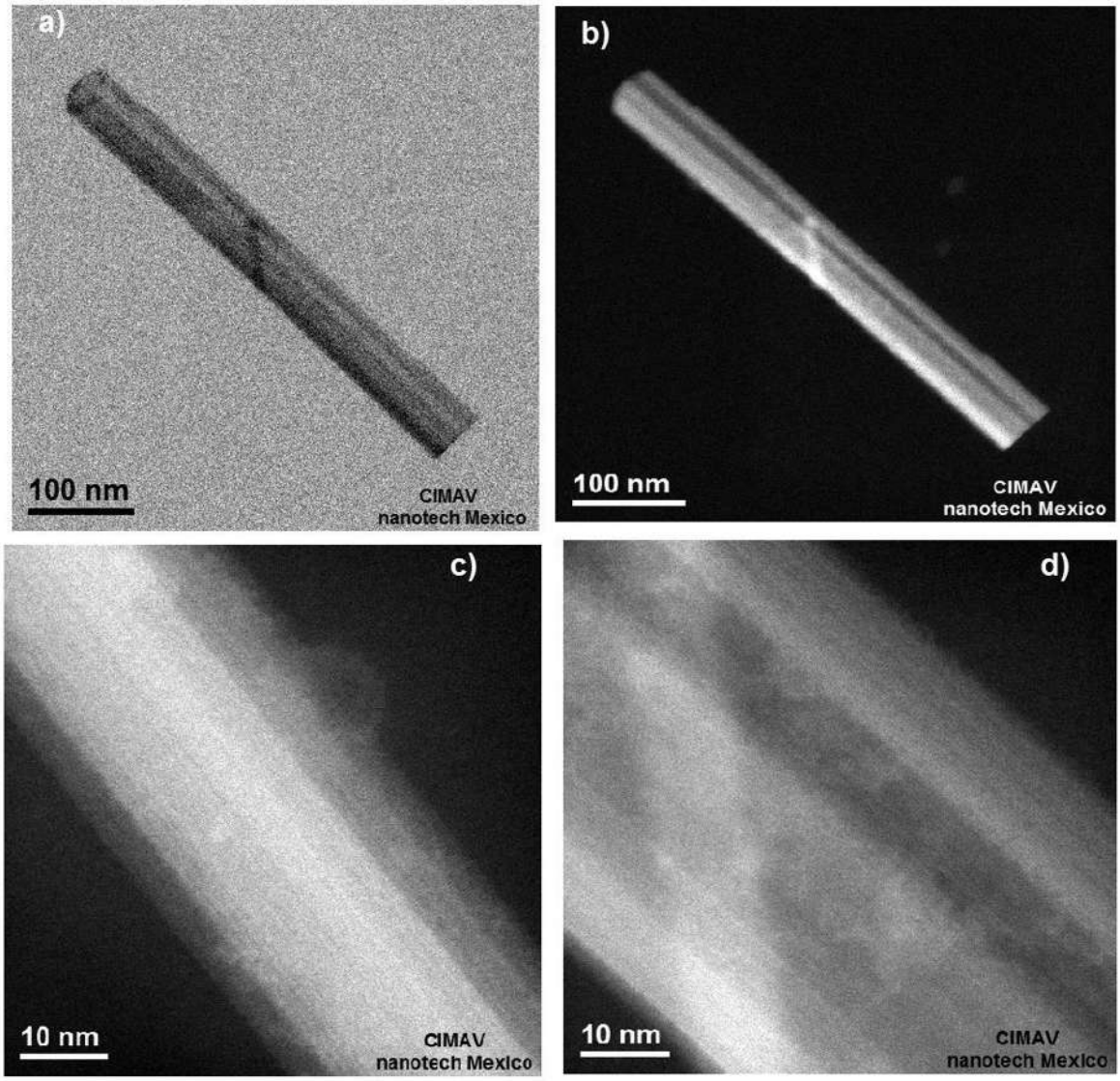


Fig. 4.57. En la imagen se muestra un nanotubo de carbono aislado, en campo claro (a) y campo oscuro (b). En c) y d) se pueden apreciar que las paredes grafíticas de su estructura no poseen defectos significantes y su crecimiento se llevó a cabo completamente recto y vertical.

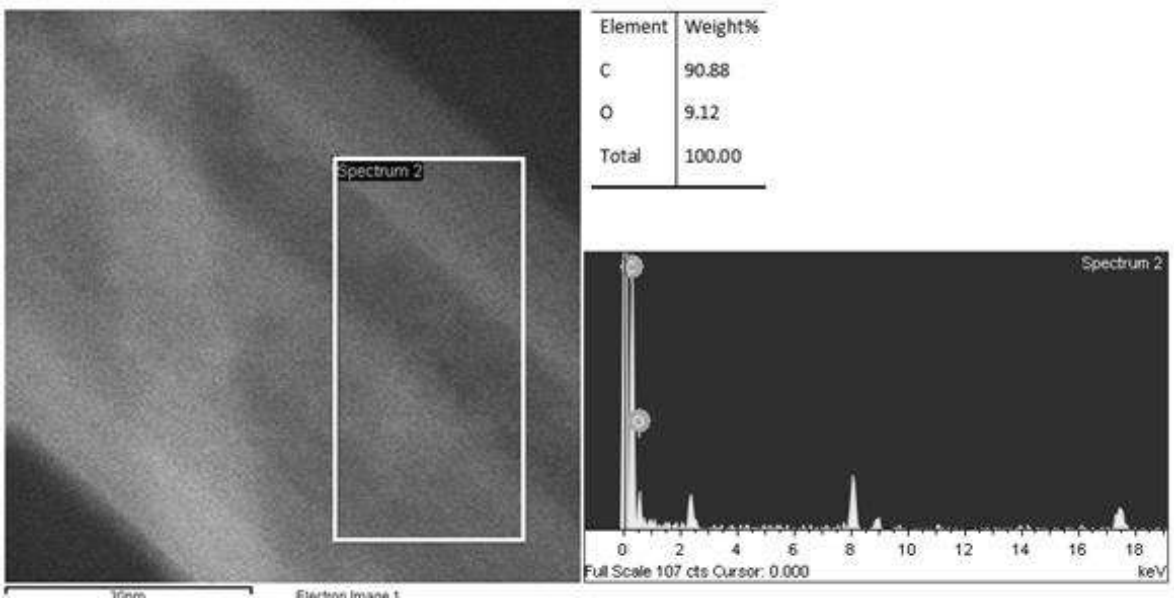


Fig. 4.58. El análisis EDS en la zona marcada de la imagen 4.57d demostró que se trata de una nanotubo de carbono. Se midió su distancia interplanar y se obtuvo un valor de 0.36 nm, muy cercana al valor nominal de 0.34 nm de todos los materiales grafíticos con hibridación sp^2.

4.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

Los análisis termogravimétricos se efectuaron en un equipo TGA Q500. V20.10. Los experimentos se efectuaron con una tasa de calentamiento de 10°C/min, desde la temperatura del cuarto hasta 800°C. Con base en los espectros Raman y en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Se seleccionaron las muestras que generaron crecimiento de nanoestructuras de carbono en su superficie.

Tabla 4.2. Listado de los análisis termogravimétricos realizados.

Muestra	Catalizador	Temperatura de Síntesis (CVD)	Fuente de Carbono	Peso de la muestra para el análisis TGA (mg)
1	Co/SBA-16	800	Alfa pineno	10.783
2	Fe/SBA-16	800	Alfa pineno	11.659
3	Ni/SBA-16	800	Alfa pineno	16.201
4	Ni/SBA-16	750	Alfa pineno	7.134
5	Ni/SBA-15	750	Alfa pineno	4.226
6	SBA-15	750	Alfa pineno	6.112
7	Ni/SBA-15	800	Metanol	17.743
8	CoMo/SBA-15	800	Metanol	7.656
9	CoMo/SBA-15	750	Metanol	11.009

En los termogramas generados los componentes se degradaron en un orden establecido, la primera pérdida de peso apreciable en los gráficos corresponde a la eliminación de humedad de la muestra y ocurre a una temperatura de entre 100 y 110°C

Fig. 4.59. El termograma muestra los materiales que presentaron un crecimiento de nanoestructuras sobre su superficie en una proporción cercana al 10% en peso. Las nanoestructuras de carbono se degradaron a una temperatura de alrededor de 510°C, típico de los materiales grafíticos.

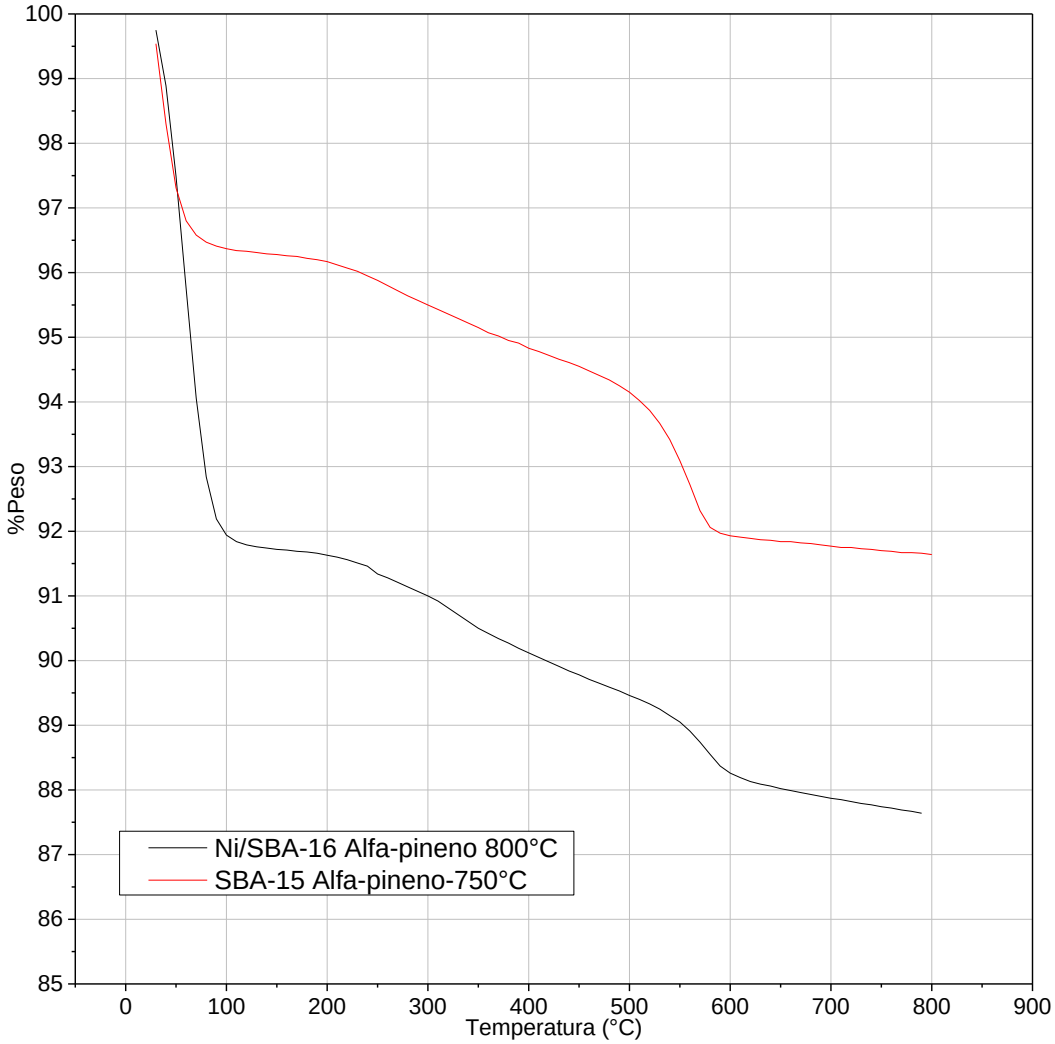


Fig. 4.60. En el siguiente termograma se presentan las muestras que presentaron un crecimiento de nanoestructuras de carbono en una proporción cercana al 3% en peso. Se observa que su degradación comienza a una temperatura cercana a los 500°C.

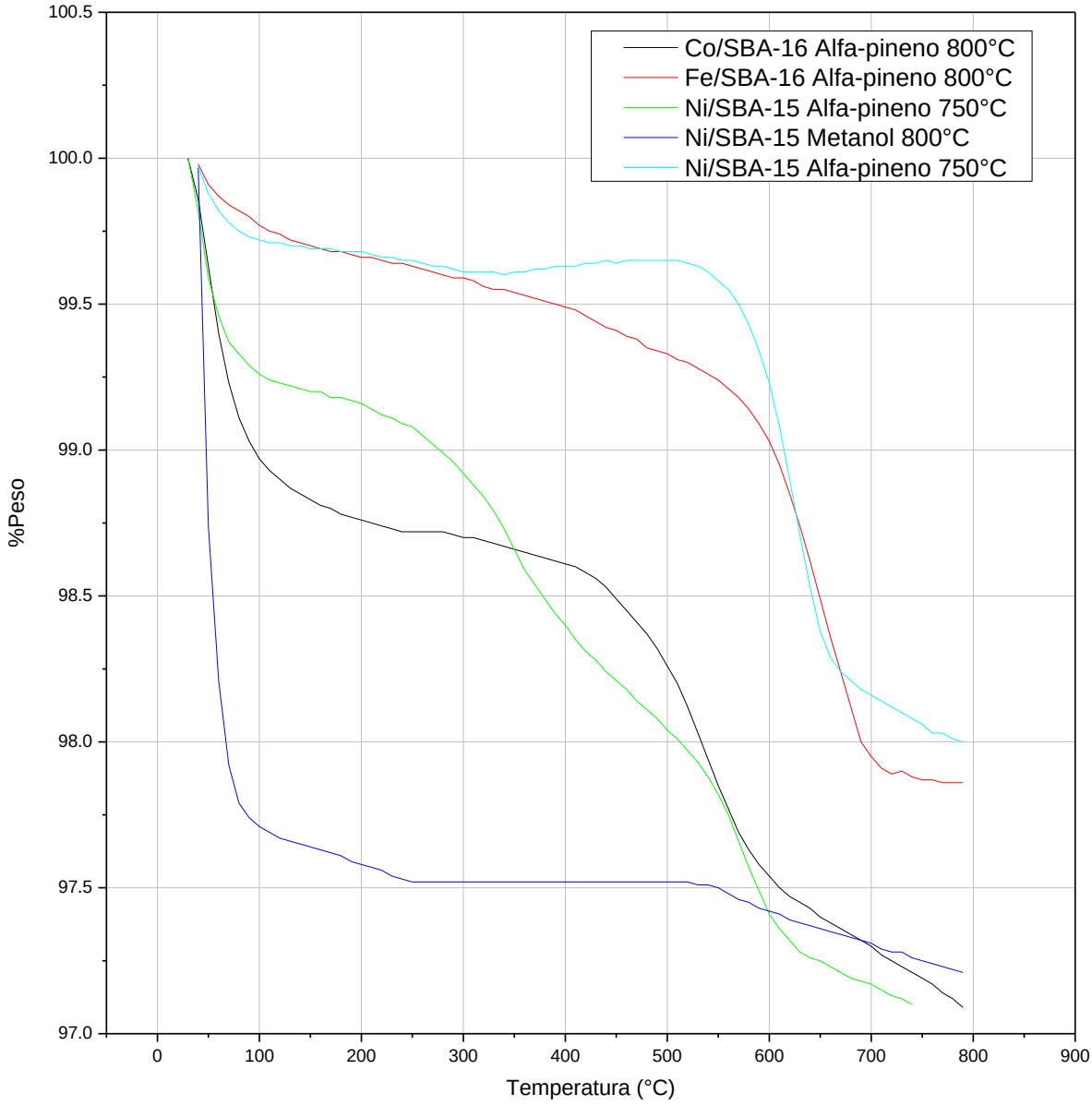
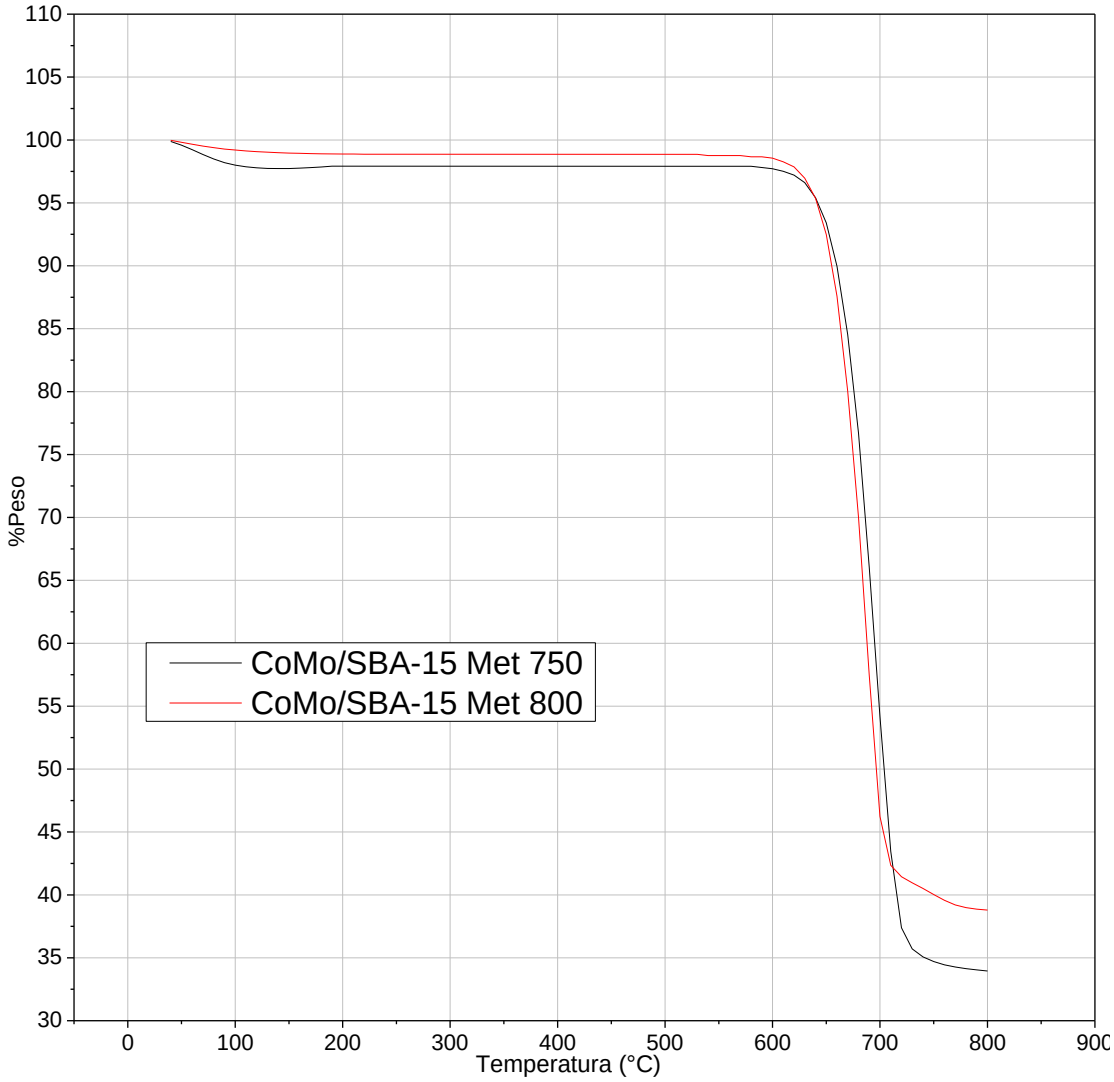


Fig 4.61. En el termograma se presenta el análisis termogravimétrico realizado a los catalizadores bimetálicos con nanoestructuras de carbono sobre su superficie. La tendencia de la línea de degradación térmica presenta la tendencia típica de los de nanotubos de carbono y se obtuvo una pérdida de peso correspondiente a las nanoestructuras de alrededor del 60%. Los nanotubos de carbono son más estables que las nanoestructuras grafíticas de las muestras anteriores y se comenzaron a degradar a una temperatura de aproximadamente 620°C.



CAPÍTULO V.
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 CONCLUSIONES.

1. . Se han preparado materiales mesoporosos (SBA-15 y SBA-16) mediante el proceso Sol-Gel para su uso como soportes catalíticos. Se obtuvieron materiales con muy altas áreas superficiales. Se obtuvo una distribución de tamaño de poro muy estrecha y que, efectivamente, cae dentro de la clasificación de los mesoporos: de 5 a 10 nm para la sílice SBA-15, y de 4 a 8 nm para la sílice SBA-16. Las isotermas de adsorción demostraron que los materiales sintetizados poseen una mesoestructura muy ordenada y regular con poros abiertos como sitios activos.

2. Los catalizadores preparados al adicionar la fase activa sobre los soportes catalíticos mediante el método de impregnación por llenado de poro presentaron una buena dispersión de los metales sobre su superficie, tal como lo demostraron los patrones de difracción de Rayos X.

3. La síntesis de nanotubos de carbono mediante el sistema de depositación química de vapor (CVD) utilizando los catalizadores preparados conduce a una combinación de estructuras grafíticas de carbono, se corroboró su presencia por las técnica de Espectroscopía Micro-Raman, Microscopía Electrónica de Transmisión y por Espectroscopía de Energía Dispersiva.

4. Los catalizadores de sílice mesoporosa SBA-15 mostraron ser los materiales que mayor cantidad de estructuras grafíticas generaron, incluso sin fase metálica.

5. El níquel fue el metal más activo, ya que sobre su superficie se formaron distintos tipos de nanoestructuras de carbono según las condiciones de la reacción, ésto se debe a que este metal presentó una mayor difusión sobre su superficie de los átomos de carbono provenientes de la reacción de pirolisis en el reactor de Depositación Química de Vapor.

6. Ambas sílices mesoporosas mostraron ser muy estables térmicamente aún a las elevadas temperaturas del sistema CVD. Su estructura se mantuvo después de la reacción de crecimiento de nanoestructuras de carbono.

5.2 RECOMENDACIONES.

Para ampliar el estudio de la reacción de síntesis de nanotubos de carbono con alfa pineno como precursor, sería adecuado caracterizar por medio de espectroscopía de masas para elucidar el mecanismo de la reacción más detalladamente y conocer las partes en las que se fragmenta la molécula del precursor orgánico en el momento de la pirolisis.

Se recomienda la utilización de los catalizadores para la síntesis de nanotubos de carbono dentro del sistema de depositación química de vapor con fuentes de carbono en fase gas y de cadena pequeña como el metano o el monóxido de carbono.

Los catalizadores sintetizados poseen propiedades texturales excepcionales: muy alta área superficial, distribución estrecha de poros, arreglo ordenado de su estructura, etc. Así como una excelente estabilidad térmica. Por lo que se recomienda su utilización en aplicaciones tales como adsorción.

APÉNDICES.

Apéndice A. Técnica BET.

La adsorción-desorción de nitrógeno a temperatura de ebullción (77 K) representa la técnica más utilizada para determinar las propiedades texturales y la morfología de un catalizador. Tales como tamaño y volumen de poro, y área superficial. El punto inicial es determinar la isoterma de adsorción, es decir, la gráfica del volumen adsorbido de nitrógeno contra su presión relativa. Analizando los datos con modelos establecidos, la adsorción de nitrógeno a 77 K permite la determinación de: [82]

- Área superficial total del sólido (Método BET)
- Superficie total del sólido.
- Distribución del tamaño de poro.
- Volumen de poro.

En esta técnica, el material será adsorbido se le llama adsorbato, mientras que el sólido es llamado adsorbente. La adsorción se lleva a cabo debido a fuerzas físicas (de dispersión y electrostáticas) que existen entre el sólido y las moléculas del gas. La medición paso a paso de datos la cantidad de nitrógeno a lo largo del rango de presiones relativas (P/Po) se utiliza para construir la isoterma de adsorción, que correlaciona la cantidad acumulada de nitrógeno adsorbido por la superficie del sólido y, eventualmente, por los espacios porosos. Los tipos de isotermas (I-V) fueron propuestos originalmente por Brunaer-Emmet y Teller (BET) [83]. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico. [38] (Fig. A.1)

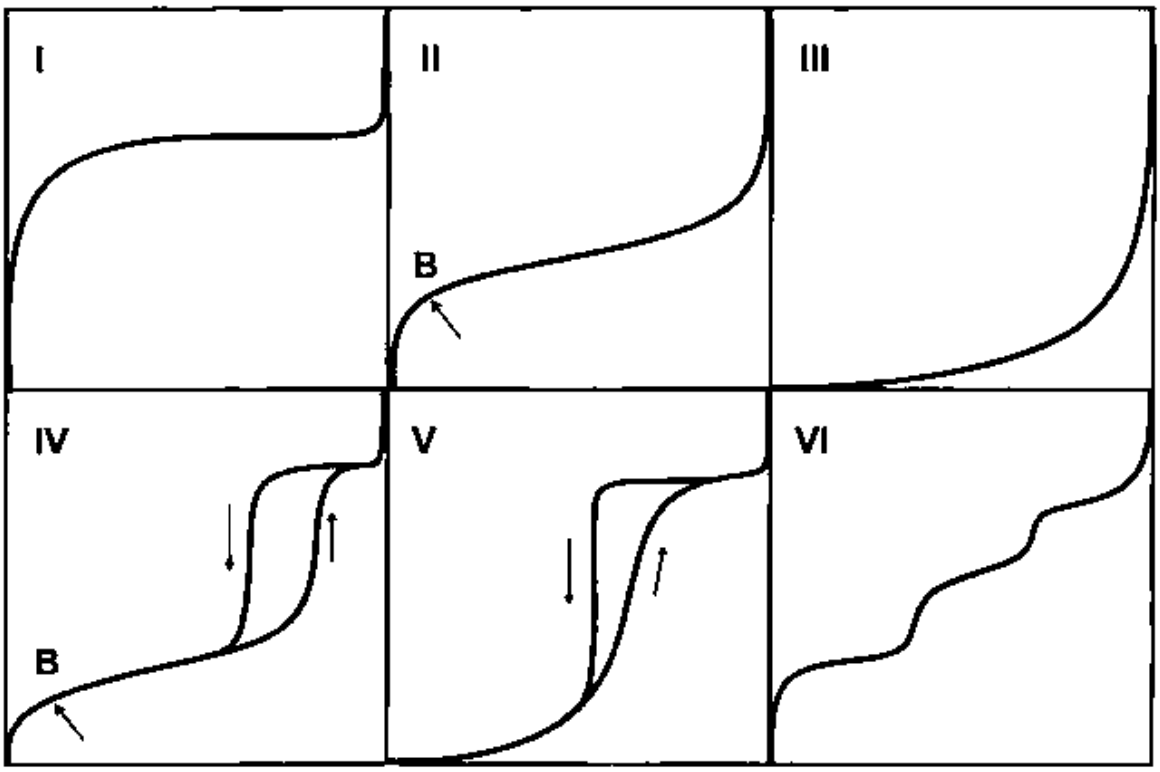


Fig. A.1. Tipos de isotermas de adsorción.

La isoterma de tipo I describe la adsorción de un gas en un sólido microporoso, mientras que el tipo II describe la adsorción en sólido no poroso. Las isotermas de los tipos III y V son indicativo de la adsorción en sólidos que poseen muy poca interacción con el adsorbato gas. Los tipos IV y V describen la adsorción del gas en sólidos mesoporosos y muestran la histéresis característica de estos materiales. Esto debido a que la condensación capilar tiene lugar a valores intermedios de presiones relativas. [84] Los sistemas que presentan histéresis son aquellos en los cuales su comportamiento depende no solamente de la trayectoria de sus parámetros, sino también de cómo ha llegado al estado en el que se encuentra. Los fluidos confinados en materiales mesoporosos (con diámetros de poro de 2 a 50 nm) usualmente exhiben el fenómeno llamado histéresis de adsorción al sufrir una variación en los parámetros externos del sistema, tales como la presión, el potencial químico o la temperatura.

La interpretación de la histéresis típica de los materiales mesoporosos en las isotermas del Tipo IV revela fenómenos interesantes. Roquerol y col. [85] clasificaron la tendencia de la histéresis en cuatro tipos principales. (Fig. A.2).

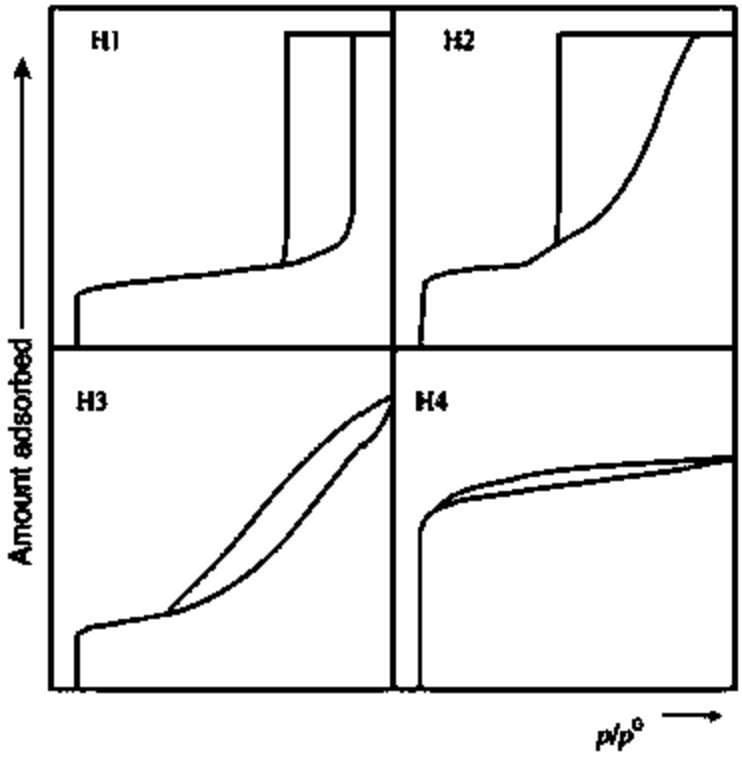


Fig. A.2. Tipos de histéresis en materiales mesoporosos.

La histéresis del tipo H1 es simétrica con líneas de adsorción y desorción casi paralelas, se presenta en materiales con sistemas de poros cilíndricos como MCM-41, MCM-48 o SBA-15. El tipo H2 tiene una tendencia asimétrica y triangular y puede ser asignada a sistemas con una red de poros interconectados y con efecto bloqueo de poros del tipo de cuello de botella. El tipo H3 se presenta en materiales cuyos mesoporos tienen una estructura con forma de placas paralelas (slit-shaped).

Generalmente, la tendencia de la línea de adsorción de la isoterma se relaciona a la ausencia o presencia de conectividad entre los mesoporos de la red. El tipo H1 se asigna usualmente a un material mesoporoso cuyos poros no se encuentran conectados entre sí, mientras que en el tipo H2, se espera que el material tenga una estructura con mesoporos conectados.

Neimark y col. [86] demostraron que existen varios efectos que afectan la tendencia de la histéresis. En particular, los fenómenos de la cavitación y el

bloqueo que se presenta en los poros en la desorción en un punto cercanano al equilibrio.

En materiales como SBA-15, MCM-41 o MCM-48, la desorción se lleva a cabo generalmente cerca del equilibrio, y no existen efectos cinéticos importantes que limiten la desorción.

En materiales con poros bloqueados, como el SBA-16, la cinética de la desorción se ve limitada por el pequeño tamaño que tienen las entradas de los poros. En este material, el proceso de desorción llega a un punto crítico en el cual el líquido cambia de un régimen metaestable a un régimen inestable y se desorbe de inmediato de la superficie de los mesoporos. Los efectos de cavitación al bloqueo de los poros y éste fenómeno también ocurre.

Para calcular el área superficial a partir de los datos de la isoterma se utiliza la ecuación de Brunaer, Emmet y Teller (BET):

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m\, C} - \frac{C-1}{V_m\, C}\left(\frac{P}{P_o}\right)$$

Donde:

V_a= Cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a la presión relativa (P/P_o).

V_m= Cantidad de gas requerida para cubrir una monocapa en el adsorbente.

P_o= Presión de saturación del vapor.

$$C = e^{\frac{\Delta H_A - \Delta H_L}{RT}}$$

ΔH_A= Calor de adsorción.

ΔH_L= Calor de licuefacción.

Si se grafica el primer término de la ecuación BET en función del inverso de la presión relativa, se obtiene una línea recta cuya pendiente e intercepto determina tanto el valor de la monocapa (V_m) como el de la constante *C*.

El área superficial se calcula a partir de V_m como sigue:

$$S = N_m \delta A$$

Donde:

$$N_m = \frac{V_m}{22414} ml/mol$$

A = Número de Avogadro = 6.023 x 10^{23} moléculas/mol

δ = Sección eficaz del adsorbato, para el N_2 = 16.20 x 10^{-20} m^2/molécula

Los cálculos de distribución de tamaño de poro siguen el método descrito por Barret, Joynier y Halenda, conocido como *bjh.* [87] En el cual se visualiza el proceso como una serie de pasos, relacionando la cantidad de adsorbato tanto adsorbido como desorbido dependiendo del proceso hecho. Esto permite la determinación de la distribución de tamaño de poro tomando en cuenta los fenómenos de llenado y vaciado de los mismos en la región de los mesoporos.

Apéndice B. Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina está caracterizada microscópicamente por la agrupación de iones, átomos o moléculas según el modelo de repetición periódica, en tres dimensiones en la denominada red cristalina. La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica ampliamente utilizada para determinar las propiedades cristalográficas y texturales de materiales catalíticos. Incluso en materiales mesoporosos ordenados (como el SBA-15 y SBA-16), que en una rango bajo de ángulos de difracción parecen ser amorfos, en rangos amplios generan distintos patrones de difracción, cuando se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg. ($0° < 2\theta < 5°$).

Difracción de rayos X y Ley de Bragg.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda: del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. A continuación se examinan las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por una disposición ordenada de átomos:

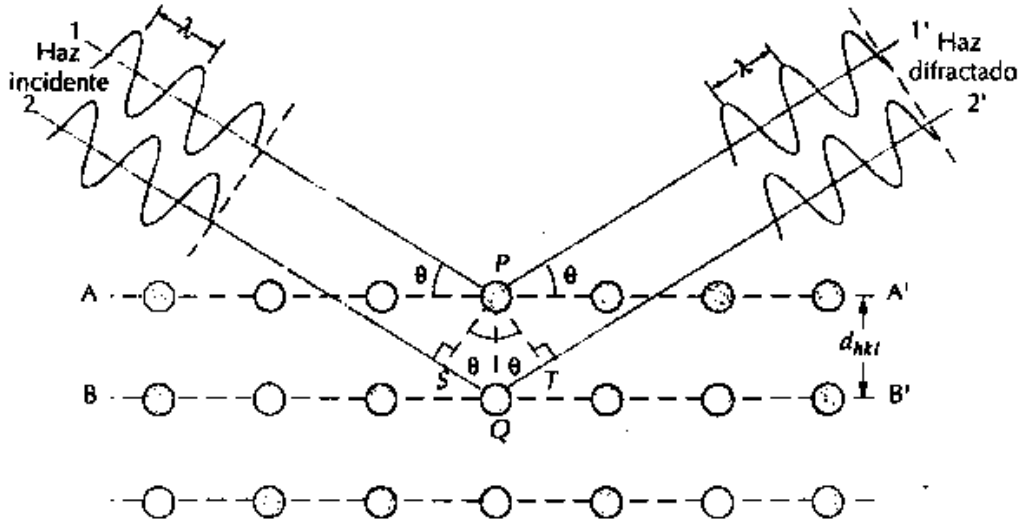


Fig. B.1 Difracción de rayos X por los planos atómicos A-A' y B-B'.

En la Figura B.1 se consideran dos planos paralelos de átomos A -A ' y B-B' que tienen los mismos índices de Miller h, k y l, y están separados por una distancia interplanar dhkl. Se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos según un ángulo θ. Dos rayos de este haz, señalados cómo 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Según un ángulo θ con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2 -Q -2 ' (p.ej. SQ + QT) equivalgan a un número entero, n, de longitud de onda. Es decir, la condición para la difracción es:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

O bien:

$$n\lambda = d_{hkl}\ sin\,\theta + d_{hkl}\,sin\theta = 2\,d_{hkl}\,sin\theta$$

La ecuación anterior es conocida como ley de Bragg; donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3...) siempre que *sin* θ no exceda la unidad. Así, se obtiene una simple expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campó del haz difractado es de muy baja intensidad.

Técnicas de difracción.

La técnica de difracción más común utiliza una muestra pulverizada o policristalina consistente en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a una radiación de rayos X monocromática. Como cada partícula de polvo es un cristal, teniendo gran cantidad de ellos libremente orientados se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción.

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en las muestras pulverizadas. En la Figura B.2 se ha esquematizado el difractómetro. Una muestra S, en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje O, perpendicular al plano del papel. En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C. La muestra, la fuente de rayos X y el contador están en un mismo plano.

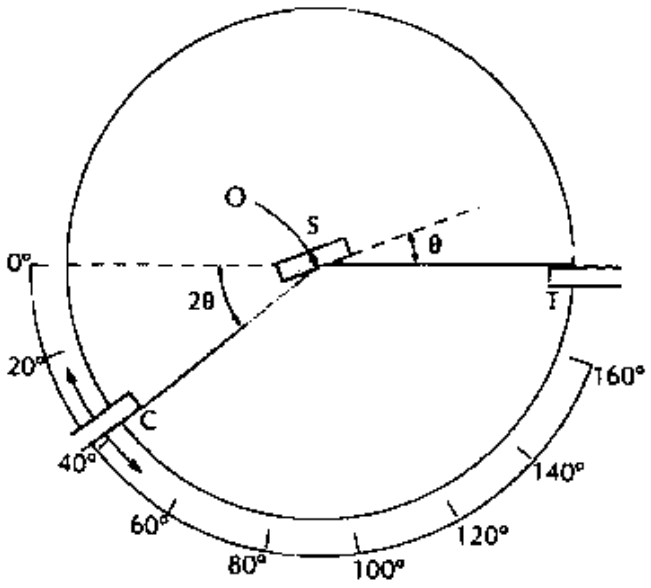


Fig. B.2. Esquema de un difractómetro de rayos X:

T = fuente de rayos X, S = muestra, C = detector, O = eje de giro de la muestra y del detector.

El contador se instala en un lugar que pueda girar en torno al eje O y la posición angular, en función de 2θ, se determina mediante una escala graduada.

La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación 0de la muestra represente un giro 2θ del contador, lo cual ase- gura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado. En el trayecto del haz se incorporan calibradores para delimitarlo y focalizarlo. La utilización de un filtro asegura un haz casi monocromático. El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado (monitorizada por el contador) se registra en función de 2θ. El ángulo 2θ es el denominado ángulo de difracción y se determina experimentalmente. En un espectro de difracción, los picos de alta intensidad aparecen cuando algún conjunto de planos cristalográficos cumple la condición de difracción de Bragg. Estos picos del difractograma corresponden a índices de planos.

Apéndice C. Espectroscopía Micro-Raman.

En 1928, el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión. Raman fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1931 por su descubrimiento y por el estudio sistemático de este fenómeno. [88]

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90°, con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001% de la intensidad de la fuente. Debido a esto podría parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman que las bandas vibracionales en el infrarrojo. Sin embargo, la radiación Raman difundida está en las regiones visible y del infrarrojo cercano, para las cuales ya hay detectores muy sensibles. En la actualidad, las mediciones de los espectros Raman son casi tan fáciles de hacer como las de los espectros en el infrarrojo.

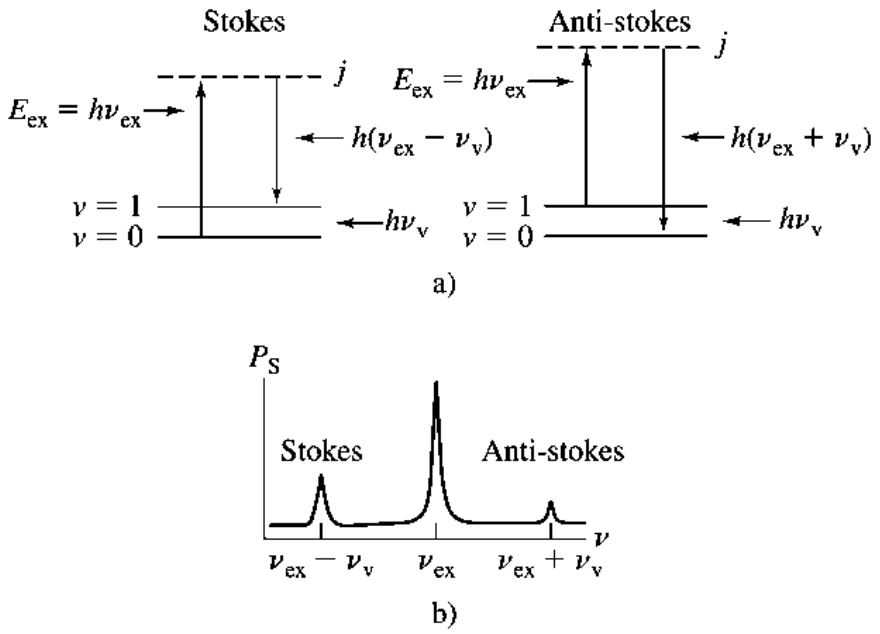


Fig. C.1.Origen de los espectros Raman.

En a) la radiación que procede de una fuente y que incide en la muestra ocasiona dispersión en todas direcciones. La radiación incidente causa excitación, a), hasta un nivel virtual *j* y una reemisión posterior de un fotón de energía baja (izquierda) o alta (a la derecha). El espectro Raman b) consiste en emisiones de baja frecuencia llamada difusión de Stokes y emisiones de frecuencia más alta denominadas difusión anti-stokes. Por lo regular, el nivel vibracional fundamental (*v = 0*) está más altamente poblado que los niveles de vibración excitada, de modo que las líneas de Stokes son más intensas que las líneas anti-stokes. La radiación difundida elásticamente tiene la misma frecuencia que el haz de excitación y se denomina difusión de Rayleigh. [89]

En la figura C.1, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía $h\nu_{ex}$. Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un estado virtual del nivel energético j, indicado mediante la línea discontinua de la figura C.1a. Una molécula en el nivel vibracional fundamental (v = 0) puede absorber un fotón de

energía hv_{ex} y volver a emitir un fotón de energía $h(v_{ex}-v_v)$, como se ilustra a la izquierda en la figura C.1a. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina difusión de Stokes. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ($v = 1$) pueden difundir también radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía $h(v_{ex} + v_v)$.

La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama difusión anti-stokes.

Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación, hvex. La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de difusión de Rayleigh.

Observe que los desplazamientos de la frecuencia de la radiación difundida en forma inelástica $(v_{ex}+ vv) - v_{ex} = v_v$ y $(v_{ex}- v_v) - v_{ex} = -v_v$ corresponden a la frecuencia de vibración, v_v. El espectro Raman simplificado que corresponde a las transiciones mostradas se proporciona en la figura C.1b.

Como es usual en los espectros Raman, la abscisa es el desplazamiento del número de onda Δv, que se define como la diferencia en números de onda, (cm^{-1}) entre la radiación observada y la de la fuente. [90]

Espectros Raman de especies orgánicas.

Los espectros Raman son semejantes a los espectros de infrarrojo en cuanto a que presentan regiones útiles para la detección de grupos funcionales y regiones de "huella dactilar" que permiten identificar compuestos específicos. Daimay y sus colaboradores publicaron un trabajo muy completo sobre las frecuencias Raman de grupos funcionales. [91] Los espectros Raman proporcionan más información acerca de ciertos tipos de compuestos orgánicos

que los correspondientes espectros de infrarrojo. Por ejemplo, la vibración de tensión del doble enlace en las olefinas produce una absorción débil en el infrarrojo y a veces no se puede detectar. Por otra parte, la banda Raman que, como la banda en el infrarrojo, se presenta aproximadamente a 1600 cm^{-1}es intensa y su posición depende de la naturaleza de los sustituyentes y de su forma. Por consiguiente, los estudios de espectroscopía Raman son apropiados para proporcionar información útil acerca de los grupos funcionales olefínicos, los cuales podrían no manifestarse en los espectros de infrarrojo. Lo mismo se puede decir de los derivados cicloparafínicos; estos compuestos tienen una banda Raman característica en la región de 700 a 1200 cm^{-1}que se atribuye a una vibración de respiración en la que los núcleos se mueven de manera simétrica hacia dentro y hacia fuera respecto al centro del anillo. La posición de la banda disminuye en forma continua desde 1190 cm^{-1} para el ciclopropano hasta 700 cm^{-1} para el ciclooctano; por tanto, la espectroscopia Raman constituye una excelente herramienta para estimar el tamaño del anillo en las parafinas cíclicas. La banda en el infrarrojo asociada con esta vibración es débil o inexistente.

Apéndice D. Microscopía electrónica de Transmisión y Espectroscopía Electrónica Dispersiva.

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica sustancialmente cualitativa, tiene como ventaja el poder observar de manera directa la morfología del sólido en estudio. Razón por la cual, microscopía y las técnicas cuantitativas se consideran complementarias. En esta técnica, un rayo de electrones se concentra en la muestra para crear una imagen de su estructura. En contraste a la microscopía óptica clásica, el rayo de electrones interactúa con la muestra de forma mayormente en fenómenos de dispersión, o de difracción y no por absorción. Sin embargo, la intensidad del rayo transmitido se ve afectada por la densidad y el volumen del material a través del cual incide. En ciertos ángulos, el rayo de electrones se difracta fuertemente enviando electrones fuera del rayo incidente, mientras que en otros ángulos, el rayo es transmitido muy intensamente.

La imagen formada en un microscopio electrónico de trasmisión (TEM) está formada por un haz de electrones que atraviesa una probeta. Se observan detalles de la microestructura interna; los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o defecto. Teniendo en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la probeta se debe preparar de forma muy delgada para asegurar, así, la transmisión del haz incidente a través de ella. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen. Con el microscopio de transmisión, frecuentemente utilizado para el estudio de las dislocaciones, se logran aproximadamente 1 000 000 de aumentos.

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un microscopio electrónico de transmisión y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y única que sirve para identificarlo.

Apéndice E. Análisis termogravimétrico (TGA).

Es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica y la fracción de componentes volátiles de un material monitoreando la pérdida de peso cuando la muestra se calienta. La medición se lleva a cabo normalmente con una atmósfera de aire, aunque también se puede hacer en una atmósfera inerte (Ar, He) para prevenir la oxidación del material. La medición genera datos del peso del material con respecto a valores ascendentes de la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. (Ejemplo: Fig. E.1) [89]

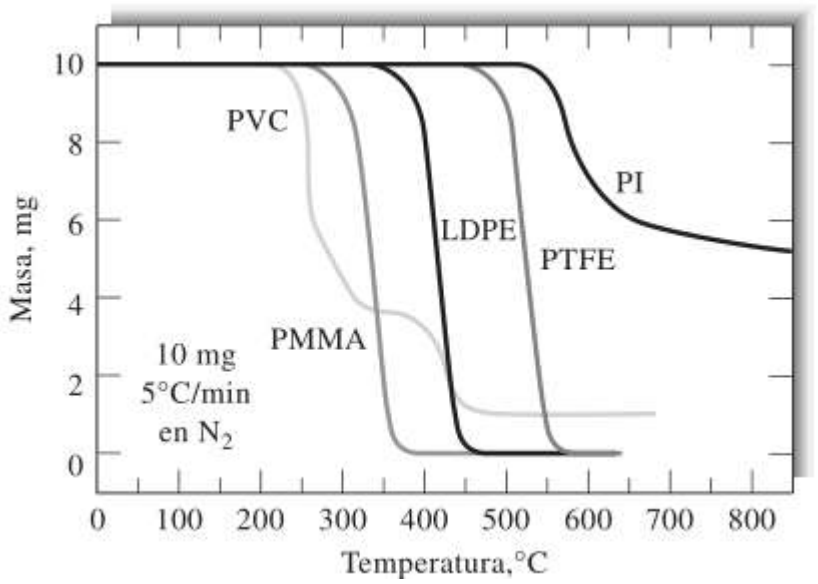


Fig. E.1. Termogramas de algunos materiales poliméricos comunes. PVC = policloruro de vinilo; PMMA = metacrilato de polimetilo; LDPE = polietileno de baja densidad; PTFE = politetrafluoroetileno; PI = polipiromelitimida aromática.

Instrumentos.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; 2) un

horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos. Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento.

Aplicaciones.

Puesto que el análisis termogravimétrico verifica la masa del analito con ayuda de la temperatura, la información que proporciona es cuantitativa, pero limitada a las reacciones de descomposición y de oxidación, y a procesos como vaporización, sublimación y desorción. Entre las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes. La Fig. E.2 ilustra cómo se puede usar un termograma para analizar la composición de un material.

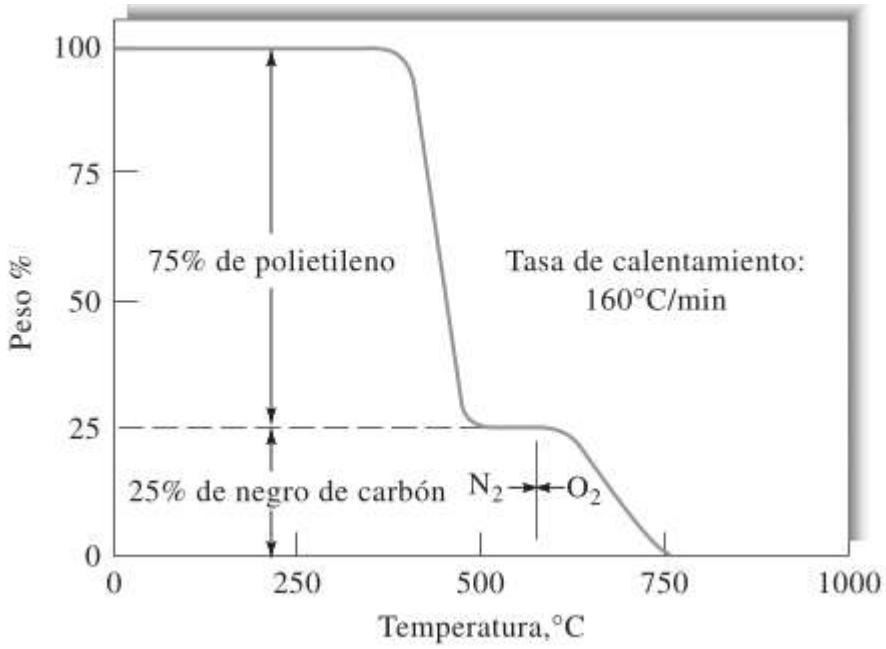


Fig. E.2. Determinación termogravimétrica de negro de carbón en polietileno.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P.J.F. Harris, "On charcoal," *Interdisciplinary Science Reviews*, vol. 24, p. 301, 1999.

[2] G. Collin, "On the history of technical carbon," *CFI-Ceramic Forum Int*, vol. 77, p. 28, 2000.

[3] K. Lonsdale, "Diamonds, natural and artificial," *Nature*, vol. 153, p. 669, 1994.

[4] Antoine Lavoisier, "Premier mémoire sur la destruction du diamant par le feu," in *Histoire de l'Académie royale des sciences. Avec les Mémoires de Mathématique & de Physique*. France, 1772, pp. 564-591.

[5] Antoine Lavoisier, "Second mémoire sur la destruction du diamant par le feu," in *Histoire de l'Académie royale des sciences. Avec les Mémoires de Mathématique & de Physique*. France, 1772, pp. 591-616.

[6] W.H. Bragg and W.L. Bragg, "The structure of diamond," *Proceedings of Royal Society A*, vol. 89, p. 227, 1913.

[7] J.D. Bernal, "The structure of graphite," *Proceedings of Royal Society A*, vol. 106, p. 749, 1924.

[8] J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl, R. E. Smalley. H. W. Kroto, "C-60-Buck-minsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.

[9] R.E.Smalley, "Discovering the fullerenes (Nobel lecture)," *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, p. 723, 1993.

[10] S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, no. 354, p. 354, 1991.

[11] S. Sawada and A. Oshiyama. N. Hamada, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules," *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.

[12] S. Iijima and T. Ichihashi., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.

[13] D.S. Bethune, C.H. Kiang, and M.S. de Vries, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, p. 605, 1993.

[14] P. Schultzenberger and L. Schultzenberger, "Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone," *C.R. Acad. Sci.*, vol. 111, p. 774, 1890.

[15] Lukyanovich V.M. and L.V. Radushkevich, "On the carbon structure formed during thermal decomposition of carbon monoxide in the presence of iron," *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 26, p. 88, 1952.

[16] M. Endo, "Grow carbon fibres in the vapour phase," *Chemtech*, vol. 18, p. 568, 1988.

[17] W.Z. Li, S. Xie, and L.X. Qian, "Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes," *Science*, vol. 274, p. 1701, 1996.

[18] N. Grobert, J. Olivares et al. M. Terrones, "Controlled production of aligned-nanotube bundles," *Nature*, vol. 388, p. 52, 1997.

[19] Christian Deck Vecchio and Kenneth S., "Prediction of Carbon Nanotube Growth Success by the Analysis of Carbon-Catalyst Binary Phase Diagrams," *Carbon*, vol. 44, pp. 267-275, 2006.

[20] Nikolaey P., Dai H.J., A.G. Rinzler, and Smalley R.E., "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.

[21] H. Dai, P. Nikolaev, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 260, pp. 471-475, 1996.

[22] J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, and H.J. Dai, "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers," *Nature*, vol. 395, pp. 878-881, 1998.

[23] J. Kong, A.M. Cassell, and H.J. Dai, "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 292, pp. 567- 574, 1998.

[24] A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, and H.J. Dai, "Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999.

[25] M.J. Bronikowski, R.K. Bradley et al P. Nikolaev, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide," *Chemical Phisycal Letters*, vol. 91, p. 313, 1999.

[26] R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, and V.E. Curtis, "Flame synthesis of metal-catalyzed SWNT," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, p. 7209, 2000.

[27] B., Alvarez, W.E., Harwell, J.H., and Resasco, D.E. Kitiyanan, "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts," *Chemical Physics Letters*, vol. 317, pp. 497–503, 2000.

[28] Y.M. Li, W. Kim, Y.G. Zhang, D.W. Wang, and H.J. Dai, "Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 11242-11431, 2001.

[29] A. Ural, Y.M. Li, and H.J. Dai, "Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3464-3466, 2002.

[30] S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., and Kohno, M. Maruyama, "Low temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol," *Chemical Physics Letters* , vol. 360, pp. 229-234, 2002.

[31] W. Kim, M. Shim, Y.M. Li, D.W. Wang, and H.J Dai, "Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon

nanotubes," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 703-708, 2002.

[32] S.M. Huang, Cai X.Y., and J. Liu, "Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 5637-5637, 2003.

[33] T., Jeong, G., Hirata, T., Hatakeyama, R., Tohji, K., and Motomiya, K. Kato, "Single-walled carbon nanotubes produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Chemical Physics Letters*, vol. 381, pp. 422-426, 2003.

[34] Y.M. Li, M. Kim, W. Rolandi, and H.J. Dai, "Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method," *Nanoletters*, vol. 4, pp. 317-312, 2004.

[35] Y. Murakami, Miyauchi, Okubo, T. M., and S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy," *Chemical Physics Letters*, vol. 385, pp. 298-303, 2004.

[36] Futaba, Mizuno D.N., Namai, T. K., M. Yumura, and S. Iijima, "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 306, pp. 1362-1364, 2004.

[37] Daniel E. Resasco, Boonyarach Kitiyanan, Walter Alvarez, and Leandro Balzano, "Method and apparatus for producing carbon nanotubes," US patent 7585482 B2 2009.

[38] IUPAC, "Porosity and pore size distribution of materials. Method of evaluation by gas adsorption," British Standard 7591, 1992.

[39] Joseph M. Fedeyko, Dionisios G. Vlachos, and Raul F. Lobo, "Understanding the differences between microporous and mesoporous synthesis through the phase behavior of silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 90, pp. 102-111, 2006.

[40] T. Yanagisawa, K. Kuroda T. Shimizu, and C. Kato, "Silica-Based Mesoporous Molecular Sieves Derived from a Layered Polysilicate Kanemite," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, p. 988, 1990.

[41] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C Vartuli, and J. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.

[42] Dongyuan Zhao. et al., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, vol. 548, p. 5350, 1997.

[43] M. Urban, D. Mehn, Z. Konya, and I Kiricsi, "Production of carbon nanotubes inside the pores of mesoporous silicates," *Chemical Physics Letters*, vol. 359, no. 1, pp. 95-100, 2002.

[44] Liang Feng Zheng, Yufei Gao, Johanes H. Sukamto, and Christopher L. Aardahl, "Carbon Nanotube Synthesis Using Mesoporous Silica Templates," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 729-732, 2002.

[45] Limin Huang, Shalom J. Wind, and Stephen P. O'Brien, "Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from an Ordered Mesoporous Silica Template," *Nano Letters*, vol. 3, no. 3, pp. 299-303, 2003.

[46] Y. J. Yoon et al., "Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst," *Chemical Physics Letters*, vol. 366, pp. 109-114, 2002.

[47] Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, and S. Maruyama, "Single-walled carbon nanotubes catalytically grown from mesoporous silica thin film," *Chemical Physics Letter*, vol. 375, pp. 393-398, 2003.

[48] K.-Y. Shi, C.-Y. Ji, B.-F. Xin, M. Xu, and H.-G. Fu, "Carbon nanotubes filled with Fe in SBA-16 thin film of mesoporous silica.," *Acta Chim. Sinica* , vol. 62, pp. 2270-2272, 2004.

[49] K. Shi, Y. Chi, H. Yu, B. Xin, and H. Fu, "Controlled growth of mesostructured crystalline iron oxide nanowires and Fe-filled carbon nanotube arrays templated by mesoporous silica SBA-16 film," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 2546-2551, 2005.

[50] K.-Y. Shi, L. Li, Y. Yang, S.-Z. Shao, and H.-Y Wang, "PEI chemical modified multi-walled carbon nanotubes and NO adsorption behavior.," *J. Harbin Inst. Technol.*, vol. 38, pp. 2199-2202, 2006.

[51] Chuan Wang et al., "Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Highly Dispersed Co-SBA-15," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 113, pp. 14863-14871, 2009.

[52] Raymond Chang, *Química*, 11th ed., Williams College, Ed.: McGraw Hill, 2013.

[53] Peter J. F. Harris, *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*. UK: Cambridge University press, 2009.

[54] Michael J. O'Donnell, *Carbon Nanotube, Properties and Aplications*.: Taylor & Francis Group, 2006.

[55] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley., "Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy," *Nature*, vol. 384, pp. 147-150, 1996.

[56] J.G. Huber, J.M. Romero, Rosolen. J.D, and Luengo C.A., "Síntese de Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Sublimacao de Grafite em Atmosfera de Hélio," *Quím. Nova*, vol. 25, pp. 59-61, 2002.

[57] H.J. Dai, "Carbon nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, pp. 1035-1044, 2002.

[58] P. M. Ajayan and T. W. Ebbesen, "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes," *Nature*, vol. 358, no. 6358, pp. 220-222, 1992.

[59] P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley T. Guo, "Catalytic

growth of single-walled nanotubes by laser vaporization.," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.

[60] Endo M., Takeuchi K., Kobori K. Igarashi S., and Kroto H.W., "The production and Structure of pyrolitic carbon nanotubes (PCNTs)," *Journal of The Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, pp. 1841-1848, 1993.

[61] Alan M. Cassell, Jeffrey A. Raymakers, Jing Kong, and Hongjie Dai, "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999.

[62] Bronikowski M.J., Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A., and Smalley R.E., "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HIPco process: a parametric study.," *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, vol. 19, pp. 1800-1802, 2001.

[63] J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, S. Jiménez-Sandoval, and M. Avalos-Borja, "Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Nebulized Spray Pyrolysis of a Natural Precursor: Alpha-Pinene," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, pp. 6509-6512, 2008.

[64] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.

[65] K.B.K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, and H.S. Nalwa, "Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibres," *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, p. 665, 2004.

[66] R.T.K. Baker, P.S.Harris, and R.B. Thomas, "Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalysed decomposition of acetylene," *Journal of Catalyst*, vol. 30, p. 86, 1973.

[67] A. Moisala, A.G. Nasibulin, and E.I. Kauppinen, "The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes

– a review," *J. Phys. Cond. Matter*, vol. 15, p. S3011, 2003.

[68] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, and C. Ducati, "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, p. 5308, 2001.

[69] C. Papadopoulos, J.M. Xu et al J. Li, "Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications," *Applied Physics Letters*, vol. 75, p. 367, 1999.

[70] C. Bower, O. Zhou, and W. Zhu, "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition," *Applied Phisics Letters*, vol. 77, p. 2767, 2000.

[71] S.B. Sinnott, R. Andrews, and D. Qian, "Model of carbon nanotube growth through," *Chemical Physics Letters*, vol. 25, p. 315, 1999.

[72] M. Lin, J.P.Y. Tan, and C.B. Boothroyd, "Dynamical observation of bamboo-like carbon," *Nano Letters*, vol. 7, p. 2234, 2007.

[73] G. Bister, A. Fonseca et al. J.B. Nagy, "On the growth mechanism of single-walled carbon nanotubes by catalytic carbon vapor deposition on supported metal catalysts," *Jo. Nanosci. Nanotech*, vol. 4, p. 326, 2004.

[74] Smalley R.E., J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, and B.R. Azamian, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles," *Chemical Physics Letters*, vol. 296, p. 195, 1998.

[75] E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, "Nonionic Surfactant Assembly of Mesoporous Silica Molecular Sieves with Worm Hole Motifs: Control of Framework Pore Size by Choice of Temperature.," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 36a, pp. 516-518, 1997.

[76] Louis Mercier and Thomas J. Pinnavaia, "Direct Synthesis of Hybrid Organic−Inorganic Nanoporous Silica by a Neutral Amine Assembly Route: Structure−Function Control by Stoichiometric Incorporation of Organosiloxane Molecules," *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 188-196,

2000.

[77] Avetik Harutyunyan, Elena Mora Fernandez, Toshio Tokune, and John Pigos, "Methods for synthesis of high quality carbon single-walled nanotubes," Patent WO 2007035241 A2 2007.

[78] B. Pawelec E. Rivera-Munñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro R. Huirache-Acuña, "Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalystssupported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 92, pp. 168-184, 2009.

[79] Raúl Horacio López., "Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos de Transporte," Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina, Tesis para optar al Grado de Doctor en Física 2004.

[80] Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus, and Riichiro Saito, "Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy," *Nanoletters*, 2005.

[81] G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito M.S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 40, pp. 2043-2061, 2002.

[82] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrin, and S. Bordiga , "Catalyst characterization: characterization techniques," *Catalysis Today*, vol. 34, pp. 307-327, 1997.

[83] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.

[84] Sergej Naumov, "Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials," Universität Leipzig, Dissertation 2009.

[85] R. Roquerol, D. Fairbridge Avnir, Everett C.W., Haynes D.H., and Pernicone J.H., "Recommendations for the characterization of porous

solids," *Pure Applied Chemistry*, vol. 66, pp. 1739-1758, 1994.

[86] PI Ravikovitch, S Domhnaill, AV Neimark, F Schüth, and KK Unger, "Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41," *Langmuir(American Chemical Society)*, vol. 11, no. 12, pp. 4765-4772, 1995.

[87] Elliot P. Barret, Leslie G. Joynier, and Paul P. Halenda, "Thedetermination of pore volume and area distributions in porous subtances. Computation from nitrogen isotherms.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.

[88] K. Nakamoto y C. W. Brown J. R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed.: San Diego: Academic Press, 2003.

[89] Douglas Skoug, James Holler, and Stanley Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, 6th ed. Estados Unidos: CENGAGE Learning, 2008.

[90] K. Nakamoto, y C. W. Brown J. R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed.: San Diego: Academic Press, 2003.

[91] L. Daimay, N. B. Colthup, W. G. Fately, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*.: Nueva York: Academic Press, 1991.

[92] María Luisa Cosme Huertas, María Jesús Rivas Martínez, and José Madrid Román Ganzer, *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono.*, Fundación madri+d para el Conocimiento, Ed.: CEIM Confederación Empresarial de Madrid - CEOE, 2008.

[93] Eric M. Rivera-Muñoz and Rafael Huirache-Acuña, "Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, pp. 3069-3086, 2010.

[94] Dragos Ciuparu, Peter Haider, Marcos Fernandez-García, Yuan Chen, and Sangyun Lim, "X-ray absorption spectroscopic investigation of partially reduced cobalt species in Co-MCM-41 catalysts during synthesis of single-wall carbon nanotubes.," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 34, p.

109, 2005.

[95] D.E. Resasco, W.E. Alvarez, and F. Pompeo, "A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst," *J. Nanoparticle Res*, vol. 4, p. 131, 2002.