



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO  
A PARTIR DE PRECURSORES BIO-RENOVABLES  
EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS EN SBA-15.**

**TESIS PRESENTADA POR:**

**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:**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**EN**

**INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor:**

**Co-Asesor**

**Evaluador Externo**

**Vocal 1**

**Vocal 2**

**Dr. Rafael Huirache Acuña**

**Dr. Javier Lara Romero**

**Dr. Manuel Arroyo Albiter**

**Dr. Horacio González Rodríguez**

**Dr. José Apolinar Cortés**

**Morelia, Mich. Noviembre del 2018.**

---

## ÍNDICE

RESUMEN. ....	1
I. INTRODUCCIÓN. ....	4
II. ANTECEDENTES. ....	8
2.1 Desarrollo de la ciencia del carbono.....	8
2.2 Descubrimiento de los nanotubos de carbono. ....	9
2.3 Producción de nanotubos de carbono mediante vías catalíticas. ....	10
2.4 Materiales Mesoporosos. ....	13
III. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN. ....	15
IV. OBJETIVOS.....	15
4.1. Objetivo General.....	15
4.2. Objetivos Particulares.....	15
V. MARCO TEÓRICO. ....	17
5.1 CIENCIA DEL CARBONO.....	17
5.1.1 Hibridación del carbono. ....	17
5.1.2 Alótropos del carbono. ....	17
5.2 Los nanotubos de carbono. ....	18
5.2.1 Estructura y clasificación de los nanotubos de carbono. ....	19
5.3 Propiedades de los nanotubos de carbono. ....	20
5.3.1 Propiedades electrónicas.....	20
5.3.2 Propiedades mecánicas. ....	20
5.3.3 Propiedades elásticas. ....	20
5.3.4 Propiedades térmicas. ....	20
5.4 Métodos de Síntesis de Nanotubos de Carbono. ....	21
5.4.1 Cámara de descarga de arco eléctrico [3]:.....	22
5.4.2 Ablación láser [33]: .....	23
5.4.3 CVD (Chemical Vapor Deposition): .....	23
5.4.4 Método de alta presión (HIPCO) [65]. ....	24
5.4.5 Método de spray pirolisis. ....	24
5.4.6 Comparación de Métodos de Síntesis de nanoestructuras de carbono. ....	25

---

5.5	Mecanismo de la Depósito Químico de Vapor por vías catalíticas. ....	25
5.6	Síntesis catalítica de SWNT. ....	27
5.7	Materiales Mesoporosos como soportes catalíticos.....	27
5.7.1	Mallas Moleculares Mesoporosas .....	27
5.7.2	El proceso sol-gel. ....	31
VI.	HIPÓTESIS.....	34
VII.	METODOLOGÍA.....	35
7.1	Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.....	35
7.2	Preparación de los catalizadores.....	36
7.3	Activación del catalizador. ....	37
7.4	Síntesis de Nanoestructuras de Carbono. ....	38
7.4.1.	Elección de las variables de la reacción. ....	38
7.5	Diseño de experimentos propuesto.....	40
7.6	Sistema de reducción y de reacción.....	41
7.7	Caracterización de los catalizadores y de los nanotubos de carbono .....	43
7.8	Configuraciones para el Sistema CVD.....	44
VIII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES. ....	47
8.1.	Propiedades texturales. ....	47
8.2.	Morfología. ....	48
	Catalizador CoMo/SBA-15 .....	50
	Catalizador FeMo/SBA-15.....	51
8.3.	Fases presentes. ....	53
	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.....	62
8.4	Espectroscopía Micro-Raman.....	62
8.4.1	Banda G. ....	63
8.4.2	Banda G'.....	63
8.4.3	Modo de respiración radial. (Radial Breathing Mode, RMB).....	63
8.4.4	Bandas de Defectos D y D'. ....	63
8.5	Morfología de las nanoestructuras de carbono sintetizadas. ....	66
8.6	Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)....	68

---

9. CONCLUSIONES.....	71
X. BIBLIOGRAFÍA. ....	72
XII. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN. ....	79

---

## RESUMEN.

Entre los métodos más utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono, se encuentra el de Depósito Químico de Vapor (CVD), el cual ha demostrado ser más controlable y eficiente que los métodos de descarga de arco o evaporación láser para la síntesis de nanoestructuras de carbono. El diseño del catalizador para este proceso es el aspecto más importante de la síntesis. Se prefiere el uso de un catalizador soportado, el soporte catalítico debe ser muy poroso, muy estable térmicamente, y poseer un área superficial muy alta. En el método de CVD, se han utilizado de precursores de carbono tales como hidrocarburos, alcoholes, y compuestos aromáticos, que además de ser compuestos peligrosos a la salud y al medio ambiente, son compuestos no renovables. Otro gran problema ha sido que los compuestos secundarios de la síntesis, tales como radicales libres, llegan a ser muy contaminantes o atacan contra la capa de ozono. Uno de los precursores orgánicos que se proponen para ser utilizados como fuente de carbono, es el biogás, que contiene grandes cantidades de metano, además de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico en menor cantidad. El biogás se obtiene a partir de desechos, ya sean industriales, agrícolas y domésticos, lo que lo hace un precursor muy prometedor debido a su fácil obtención, a su costo muy bajo, y a que es un compuesto altamente bio-renovable.

Con base en investigaciones anteriores y siguiendo la línea en la dirección de síntesis de nanotubos de carbono, en el presente proyecto se prepararon catalizadores de Co-Mo y Fe-Mo, soportados en sílice mesoporosa SBA-15 y se estudió su aplicación como precursores en el crecimiento de nanotubos de utilizando un sistema CVD.

Palabras clave: Sílice mesoporosa, SBA-15, nanotubos de carbono, catalizadores, biogás, depósito químico de vapor, CVD.

---

## ABSTRACT.

Chemical Vapor Deposition (CVD) 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 mesoporous silica has been used as a catalyst support due to its morphology and other specific properties. This material 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<sup>2</sup>/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 to be used as catalytic support in a wide variety of active catalysts for many chemical reactions. Typically, in the CVD Method, oil-derived carbon sources have been used such as alcohols, aromatic compounds and hydrocarbons. These compounds are not renewable sources and dangerous to the environment. According with this, in this work, the use of bio-renewable carbon sources for the synthesis of carbon nanostructures is proposed. Such as biogas, which is a highly bio-renewable carbon source, obtainable from the decomposition of biomass.

The main purpose of this project is to prepare bimetallic supported catalysts and to study its application as substrate precursors for the synthesis of carbon nanostructures using bio-renewable carbon sources using a CVD reactor.

Keywords: mesoporous silica, carbon nanostructures, nanotubes, catalysis, biogas

## 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 Móvil no. 41)
MCM-48	Mobil Composition of Matter no. 48 (Composición de Materia Móvil no. 48)
MCM-50	Mobil Composition of Matter no. 48 (Composición de Materia Móvil 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	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión.)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico)
XRD	Difracción de Rayos X.

## I. INTRODUCCIÓN.

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. [1] Los fullerenos son moléculas huecas de carbono que poseen anillos pentagonales y hexagonales.

En 1991, poco después del descubrimiento de los fullerenos, Sumio Iijima 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. [2] Iijima inicialmente observó solamente nanotubos de pared múltiple (MWNT), es decir, estructuras formadas por varias láminas de grafeno.

Dos años después de su descubrimiento, el propio Iijima [3] y, de forma independiente, Donald Bethune y colaboradores de IBM [4] descubrieron los nanotubos de carbono de pared única (SWNT), su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) 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.

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

Después de la publicación de Iijima, en 1991 [2], el interés en la producción de nanotubos de carbono producidos por vías catalíticas aumentó considerablemente. La producción de nanotubos por esta vía es 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. Los procesos catalíticos permiten controlar el crecimiento de estructuras tubulares sobre la superficie de un sustrato.

Morinubo Endo, de la Universidad de Nagano, introdujo en la fabricación de nanotubos de carbono, el método de Depósito Químico de Vapor (CVD), que produce

nanoestructuras estructuralmente superiores a aquellas sintetizadas por las técnicas de descarga de arco o ablación láser. (1993) [5]

Consiste en colocar, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico, que se calienta hasta aproximadamente 700-800 °C. 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.

En 1996, Li y col. reportaron por primera vez el crecimiento alineado de NTC. [6]. 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. [7]

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 [8]. 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.

En el método CVD, los catalizadores soportados son muy utilizados debido a su alta porosidad y a la gran cantidad de sitios activos que ofrecen para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. Un nuevo material que ofrece propiedades muy favorables para ser utilizado como soporte catalítico es la sílice mesoporosa SBA-15, tales como alta área superficial, alta estabilidad térmica debido al espesor de poros de su mesoestructura.

Fue sintetizada por primera vez en 1997, utilizando copolímeros tribloque en medio ácido, por Zhao y sus colaboradores de la Universidad de Santa Bárbara. Ellos sintetizaron obtuvieron una mesoestructura altamente ordenada con tamaño de poro de hasta 300 angstrom. Este material tiene paredes de poro más gruesas, lo que lo hace más estable térmicamente que sus predecesores (MCM-41 y HMS).

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 adsorptiva.

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. [9]

En 2002, Zheng y col. del Pacific Northwest National Laboratory, consiguieron el crecimiento de NTC alineados, sobre una película de sílice mesoporosa. [10] 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 cetiltriethyl 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. [11] 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. [12] 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. [13], [14], [15]. Las propiedades de la sílice mesoporosa SBA-15 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-15, cuya estructura le provee una capacidad volumétrica mayor para albergar en su superficie nanopartículas catalíticas metálicas.

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. [16]

Baker y sus colaboradores, demostraron que el crecimiento de filamentos de carbono sobre un sustrato involucra directamente la deposición de átomos de carbono detrás de una molécula metálica que se ve desplazada por esta deposición, y su cara delantera permaneciendo aparentemente limpia. [17] 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.

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 [8]. 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.

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. [18] 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 pirólisis 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<sub>4</sub> como fuente de carbono, debido a que poseen una estabilidad térmica relativamente alta. [19]. La adición de H<sub>2</sub> 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. [20] 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).

El objetivo de este proyecto es el de obtener nanoestructuras de carbono dentro de un sistema CVD y encontrar la relación que existe entre las variables del proceso y el tipo de nanoestructuras que se obtengan. 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 la sílice mesoporosa puede generar sitios activos apropiados para el crecimiento de nanoestructuras de carbono dentro de un sistema de Depósito Químico de Vapor.

## II. ANTECEDENTES.

### 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. [21]

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. [22]

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. [23]

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  $\text{CO}_2$ . [24] [25]

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). [26] Nueve años después John D. Bernal determinó las propiedades estructurales del grafito. [27]

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. [1] 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.

## 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. [1] 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). [28]

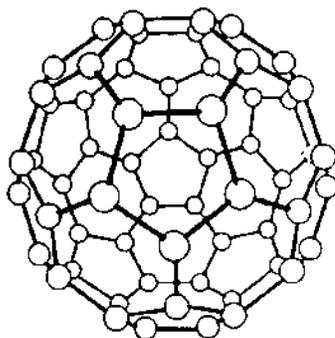


Fig. 1.1 Estructura del Buckminsterfullereno (C<sub>60</sub>)

En 1991, poco después del descubrimiento de los fullerenos, Sumio Iijima 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. [2] Iijima 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. [29]

Dos años después de su descubrimiento, el propio Iijima [3] y, de forma independiente, Donald Bethune y colaboradores de IBM [4] descubrieron los nanotubos de carbono de pared única (SWNT). 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.

## 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. [2] 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. [30] 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. [31] 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. [32]

Después de la publicación de en 1991 [2], 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. [6]. 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. [7]

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 [8]. 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 en un sistema CVD:

Fecha	Autores	Método	Condiciones	T (°C)	Catalizador	Comentarios
1993	Iijima, Bethune. [2], [4]	Descarga de Arco	50–500 Torr CH <sub>4</sub> /Ar o He	>2500	Fe/Co en carbono	Primera síntesis reportada de SWNT
1996	Smalley et al. [33]	Ablación Láser	500 Torr Ar	Horno a 1200, Sustrato > 2500	Ni/Co en carbono	Primera ablación láser reportada, alto rendimiento
1996	Dai et al. [34]	CVD	CO a 1.1 atm	1200	Mo, Co/Ni	Primer crecimiento de SWNT en CVD
1998	Kong et al. [35], [36]	CVD	CH <sub>4</sub> a 1.25 atm	1000	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Primer crecimiento controlado sobre un sustrato
1999	Cassel et al. [37]	CVD	CH <sub>4</sub> a 1.25 atm	900-1000	Fe/Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Primera síntesis a gran escala de SWNT en CVD
1999	Nikolaev et al. [38]	CVD (HiPco)	CO a 10 atm	1200	Fe(CO) <sub>5</sub> vapor	Demostración de la síntesis de SWNT con HiPco
2000	Vander Wal et al. [39]	Flama	N <sub>2</sub> /Ar/aire + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> o C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	900-1400 en la flama	Metaloceno	Primera síntesis de SWNT por flama
2000	Kitiyanan et al. [40]	CVD	CO a 1 atm	700	Co/Mo/SiO <sub>2</sub>	Demostración del control del diámetro con catalizador en bulto
2001	Li et al. [41]	CVD	CH <sub>4</sub> 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. [42]	CVD	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> a 1 atm	900	Fe/Mo/SiO <sub>2</sub>	Primer crecimiento alineado de SWNT
2002	Maruyama et al. [43]	CVD	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH o CH <sub>3</sub> OH a 5–10 Torr	550-900	Fe/Co (Co/Mo)	Primer crecimiento a partir de un alcohol
2002	Kim et al. [44]	CVD	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a 1 atm	900	Fe/ferritina	Primera síntesis de SWNT ultralargos (longitud > 400 μm)
2003	Huang et al. [45]	CVD	CO + H <sub>2</sub> a 1 atm	900	Fe/Mo	SWNT alineados al flujo del gas
2003	Kato et al. [46]	PECVD	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> a 500 mT	550-850	Fe/Co/zeolitas	Primera síntesis de SWNT en PECVD
2004	Li et al. [47]	CVD	CH <sub>4</sub> + Ar en plasma a 500 mT	550-750	Fe	Crecimiento a baja T de SWNT semiconductores en PECVD
2004	Murakami et al. [48]	CVD	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH in Ar/H <sub>2</sub>	800	Co/Mo	Primer crecimiento vertical de SWNT (altura <15 μm)
2004	Hata et al. [49]	CVD	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Ar + H <sub>2</sub> O 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. [50]	CVD	CO/CO <sub>2</sub> de 1 a 7 atm	700-800	CoMo/SiO <sub>2</sub>	Control selectivo sobre el diámetro de los SWNT

## 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. [51]. 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. [52] 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. [53], y después fue producida en los laboratorios de Mobil Oil Corporation en 1992 [54] 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) [55]. 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. [9]

En 2002, Zheng y col. del Pacific Northwest National Laboratory, consiguieron el crecimiento de NTC alineados, sobre una película de sílice mesoporosa. [10] 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 cetiltriethyl 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. [11] 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. [12] 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. [13], [14], [15]. También se han sintetizado MWNT por medio del método de Depósito Químico de Vapor, utilizando catalizadores de Fe soportado sobre SBA-16 [56].

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. [16]

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.

### III. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

Los nanotubos de carbono de pared única o simple (*SWNT*, por sus siglas en inglés: *Single Walled Carbon Nanotubes*) son una muy importante variedad de nanotubos de carbono, ya que presentan importantes propiedades eléctricas que no se muestran en las diversas variaciones de tubos multicapa de carbono (*MWNT*, por sus siglas en inglés: *Multi Walled Carbon Nanotubes*). De la variedad de métodos de síntesis de nanotubos de carbono, el método de CVD ha demostrado ser más eficiente que los métodos de descarga de arco o evaporación laser. Sin embargo, los nanotubos sintetizados de esta manera suelen ser de pared múltiple y presentan gran cantidad de defectos. A este respecto, la búsqueda de nuevos materiales catalíticos para sintetizar nanotubos de carbono de pared simple es de gran importancia en este campo. De acuerdo a la literatura, los sólidos mesoporosos de sílice SBA-15 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, fuente de carbono), así como la incorporación de metales de transición en la superficie de la sílice mesoporosa puede generar sitios activos apropiados para el crecimiento de los SWNT.

Por lo anterior, el presente proyecto está enfocado en estudiar la aplicación de catalizadores de Fe, Co asociados con Mo soportados sobre sílice SBA-15 en la obtención de nanotubos de carbono, en el que se espera que la propiedades texturales, estructurales y la interacción metal-soporte del catalizador provean sitios activos que favorezcan la formación de los SWNT.

### IV. OBJETIVOS.

#### 4.1. Objetivo General.

Sintetizar nanotubos de carbono a partir de recursos bio-renovables usando catalizadores bimetalicos soportados en sílice mesoporosa SBA-15 haciendo uso del método de Depósito Químico de Vapor.

#### 4.2. Objetivos Particulares.

a) Sintetizar la sílice mesoporosa SBA-15, un material de alta área superficial y alta estabilidad térmica con las propiedades adecuadas para ser utilizado como soporte catalítico de la fase activa metálica de los catalizadores en el Sistema de Depósito Químico de Vapor.

- b) Sintetizar los catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Fe-Mo/SBA-15 mediante el método de impregnación por llenado de poro usando como soporte sílice mesoporosa del tipo SBA-15.
- c) 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, acidez, sitios activos, interacción metal-soporte etc. Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes caracterizaciones: isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub>), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía micro-Raman, Microscopía de Barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).
- d) Analizar las condiciones y variables de reacción (temperatura, flujo, catalizador, fuente de carbono) más favorables para la síntesis de nanotubos de carbono de una sola pared mediante el método de CVD.
- e) Caracterizar los productos de la reacción de CVD mediante espectroscopía micro-Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM), difracción de rayos X, y análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) con la finalidad de obtener información de su tipo, morfología, estructura, longitud, diámetro promedio y estabilidad térmica.
- f) Analizar e investigar la relación entre el tipo de nanotubos de carbono que se generen y las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, con base en los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.

## V. MARCO TEÓRICO.

### 5.1 CIENCIA DEL CARBONO.

#### 5.1.1 Hibridación del carbono.

El carbono es uno de los elementos más versátiles en la tabla periódica, esto 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  $180^\circ$ . 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  $120^\circ$ . 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  $109.5^\circ$ . La hibridación  $sp^3$  origina arreglos tetraédricos en la molécula. [57]

Al formar una molécula, el carbono puede unirse mediante enlaces sigma ( $\sigma$ ) y enlaces pi ( $\pi$ ), 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  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ . Un átomo con hibridación  $sp^2$  forma tres enlaces  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ . Finalmente, un átomo con hibridación  $sp^3$  puede formar cuatro enlaces  $\sigma$ . El número y la naturaleza de sus enlaces determinan la geometría y las propiedades de los alótropos del carbono. (Fig. 5.1).

#### 5.1.2 Alótropos del carbono.

El carbono en fase sólida existe en tres formas alotrópicas: grafito, diamante y fullerenos. A su vez, los nano tubos 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. [58], [59]

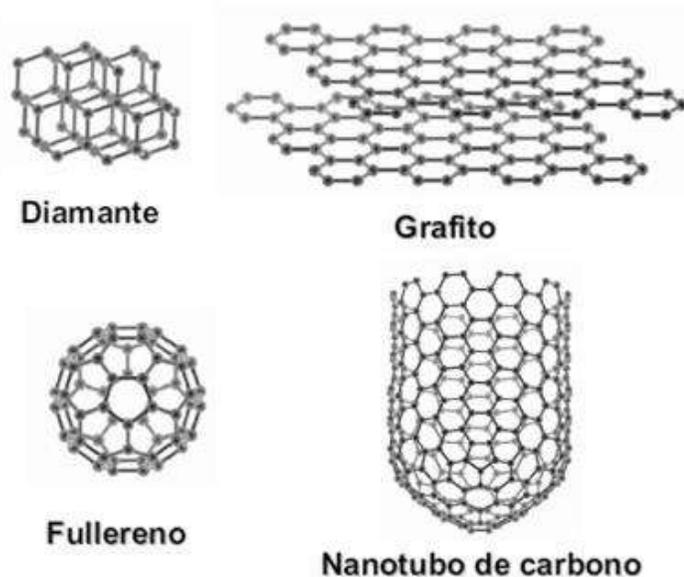


Fig. 5.1 Formas alotrópicas del carbono.

## 5.2 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. [2] 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 [29]. 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. [60]

### **5.2.1 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 5.2)

Además de la técnica de microscopía 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.

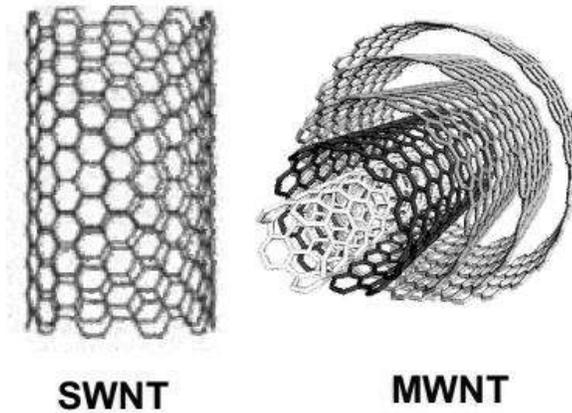


Figura 5.2 Tipos de nanotubos de carbono de acuerdo al número de capas.

### **5.3 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.

#### **5.3.1 Propiedades electrónicas.**

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

#### **5.3.2 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.

#### **5.3.3 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.

#### **5.3.4 Propiedades térmicas.**

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

Tabla 5.1. 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 <sup>3</sup>	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm <sup>3</sup>
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 Depósito Químico de Vapor favoreciendo su crecimiento sobre catalizadores metálicos soportados en sílice mesoporosa SBA-15.

#### 5.4 Métodos de Síntesis de Nanotubos de Carbono.

Los principales métodos de obtención de nanotubos de carbono son los siguientes:  
[61]

### 5.4.1 Cámara de descarga de arco eléctrico [3]:

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. [62]

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. 5.3). Debido a que los nanotubos de carbono fueron descubiertos utilizando esta técnica, es la más 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.

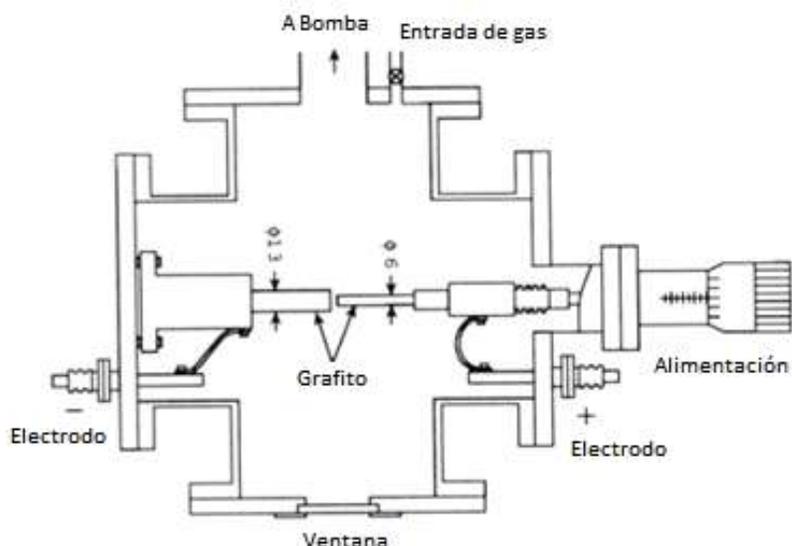


Fig 5.3. Diagrama de Síntesis de Nanotubos de Carbono por el Método de Descarga de Arco Eléctrico.

Se obtiene un rendimiento de hasta el 30 por ciento en peso. Las altas temperaturas los catalizadores metálicos añadidos a las barras pueden 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.

### 5.4.2 Ablación láser [33]:

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. 5.4).

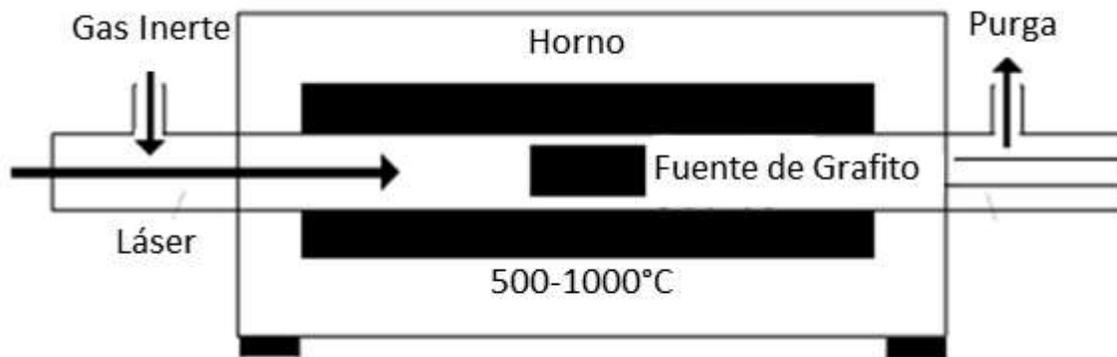


Fig. 5.4 Método de Ablación Láser.

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. [63]

### 5.4.3 CVD (Chemical Vapor Deposition):

Morinubo Endo, de la Universidad de Nagano, introdujo en la fabricación de nanotubos de carbono, el método de Depósito Químico en fase vapor. (CVD). [5]

Consiste en colocar, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico, que se calienta hasta aproximadamente 700-800 °C. 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.

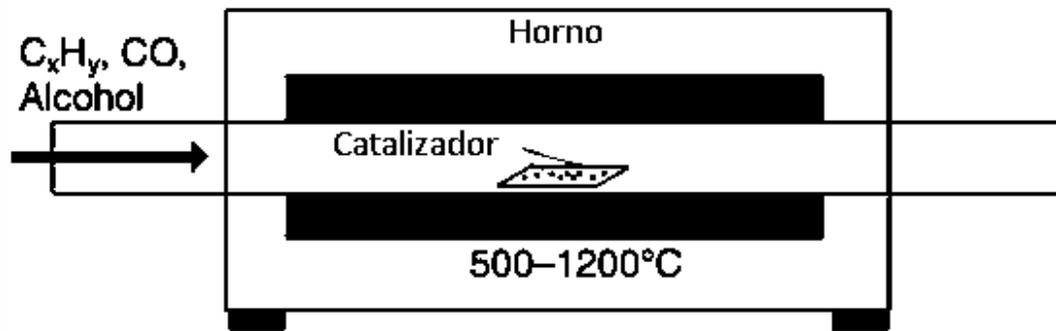


Fig.5.5 Sistema de Depósito Químico de Vapor.

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. [64]

#### 5.4.4 Método de alta presión (HIPCO) [65].

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.

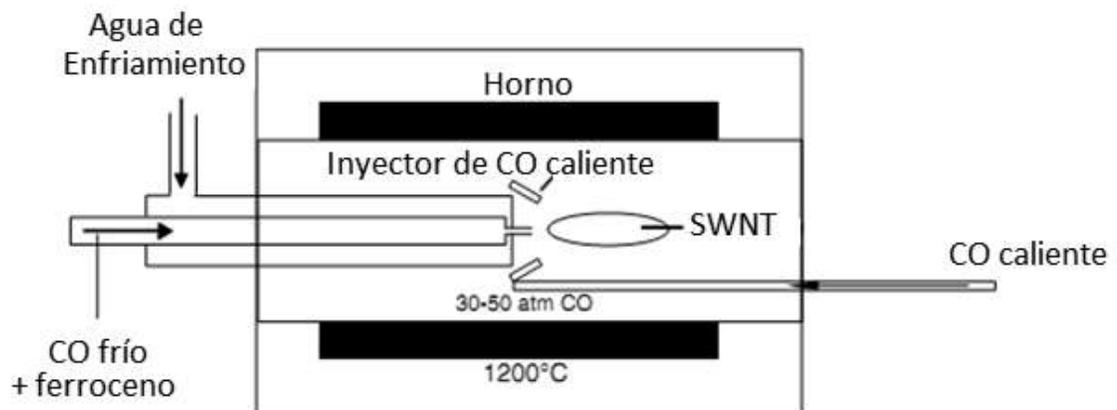


Fig. 5.6 Método de alta presión.

#### 5.4.5 Método de spray pirolisis.

Consiste en inyectar una mezcla metaloceno-solución a través de un vaporizador en un horno de reacción (Fig. 5.7). 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.

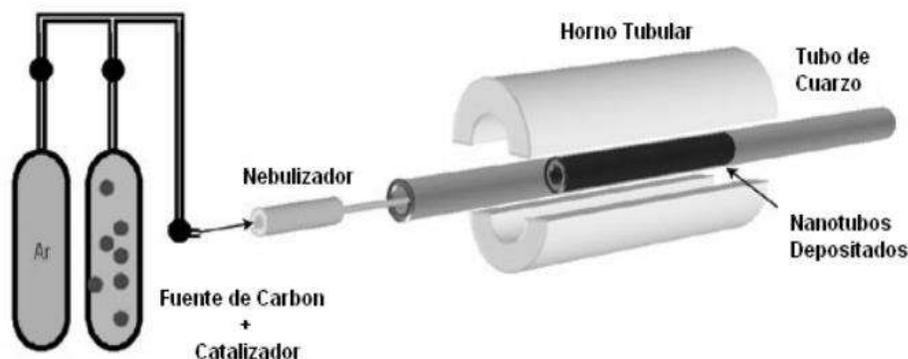


Fig. 5.7 Diagrama del Método de spray pirolisis. [66]

#### 5.4.6 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 5.2. Comparación de los principales métodos de síntesis de NTC.

Método de Descarga de Arco [62]	Método CVD [5]	Método de Ablación Láser [67]
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.

### 5.5 Mecanismo de la Depósito Químico 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 Depósito Químico (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. [68]

Baker y sus colaboradores, demostraron que el crecimiento de filamentos de carbono sobre un sustrato involucra directamente la deposición de átomos de carbono detrás de una molécula metálica que se ve desplazada por esta deposición, y su cara delantera permaneciendo aparentemente limpia. [17] 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 descomposición 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. 5.8a). 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. 5.8b). [18]

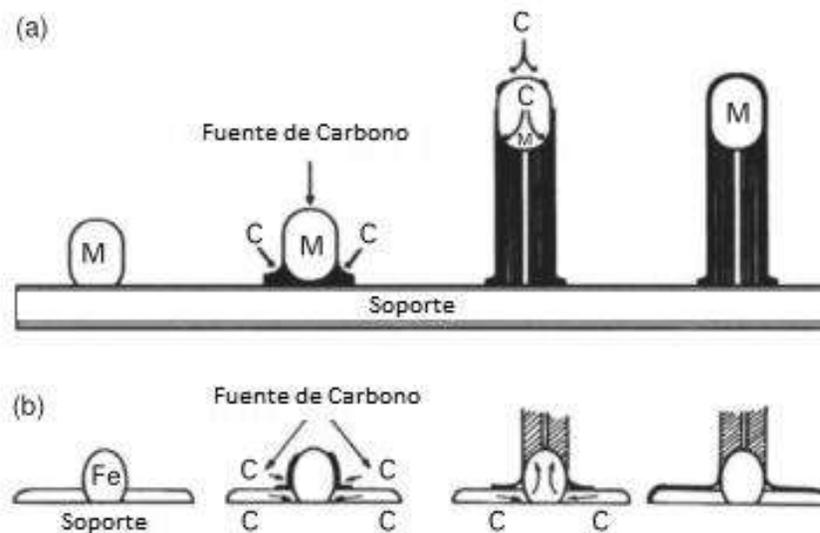


Fig. 5.8. Mecanismos de crecimiento catalítico de NTC.

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. [69] 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. [70], [71] El diámetro de los NTC producidos depende firmemente del tamaño de las partículas catalíticas metálicas, como fue discutido por Susan Sinott y col. [72]

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 [8]. 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.

## **5.6 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. [18] 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<sub>4</sub> como fuente de carbono, debido a que poseen una estabilidad térmica relativamente alta. [19]. La adición de H<sub>2</sub> 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. [20] 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).

## **5.7 Materiales Mesoporosos como soportes catalíticos.**

### **5.7.1 Mallas Moleculares Mesoporosas**

Por definición de la IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases de acuerdo al diámetro de poro que presentan. [51]

Tabla 5.3 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 adsorptiva. 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  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , volúmenes de poro mayores a  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y un diámetro muy uniforme y fácilmente ajustable entre 1.5-10 nm, aunque típicamente en torno a 4 nm. [54] Las paredes sin embargo se parecen a la sílice amorfa. La novedad en esta síntesis fue el uso de ensamblajes 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. [53] 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 [73] 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. [74] 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 [54]. 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 de dos y tres bloques como agentes directores de la estructura, generalmente conocidos por su nombre comercial: Pluronic. [55] 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. (Fig. 5.9).

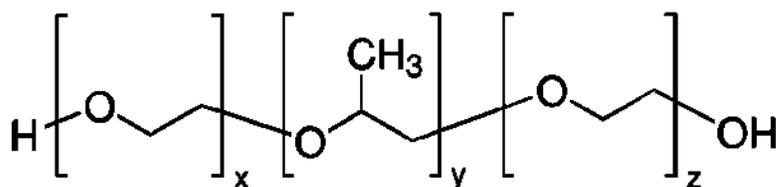


Fig. 5.9. Estructura de un surfactante anfifílico Pluronic, utilizado como agente director de la estructura en la síntesis de la sílice mesoporosa.

$$\text{P123: } x=20, y=70, z=20$$

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. 5.10). 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 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) como agente director de la estructura. [55] 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 ( $\text{pH} \sim 1$ ) 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. 5.10 Estructura de la sílice mesoporosa SBA-15.

La sílice mesoporosa SBA-15 posee paredes de poro gruesas, una gran cantidad de sitios activos y una alta área superficial, lo que le confiere una alta estabilidad térmica y mecánica, ideal para ser usada como soporte para el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono en el sistema de Depósito Químico 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.

### 5.7.2 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 5.11 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).

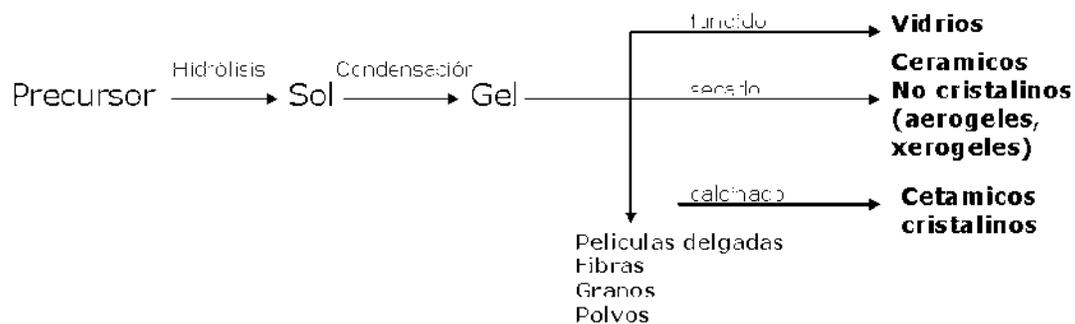


Figura 5.11. Diagrama del proceso sol-gel

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,  $\text{Si(OH)-Si(OH)}$ ) y la fase hidrofóbica (grupos silano,  $\text{Si-O-Si}$ ), formando una micela (Figura 5.12). Las micelas se forman porque las cadenas orgánicas repelentes al agua (grupos tetraetilortosilanos,  $\text{Si(OEt)}_4$ ) 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.

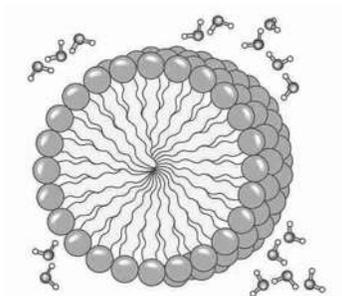


Figura 5.12. Estructura de una micela

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 °C a 140 °C) 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 5.13). 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.

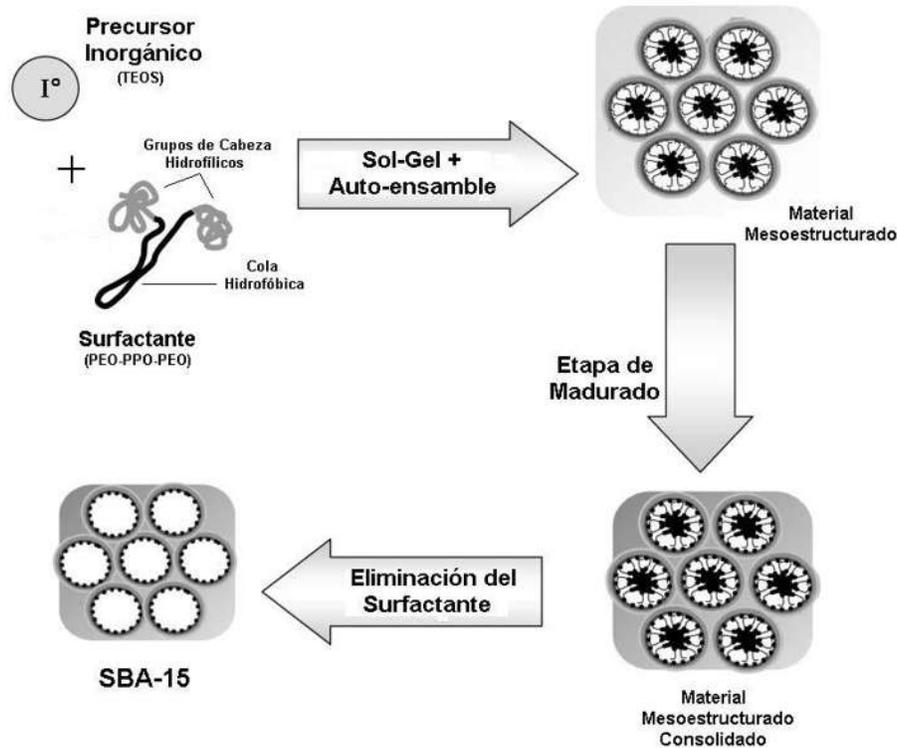


Figura 5.13. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.

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  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 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. [13]

Sus propiedades las convierten en el sustrato ideal para ser utilizado en el sistema de Depósito Químico 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.

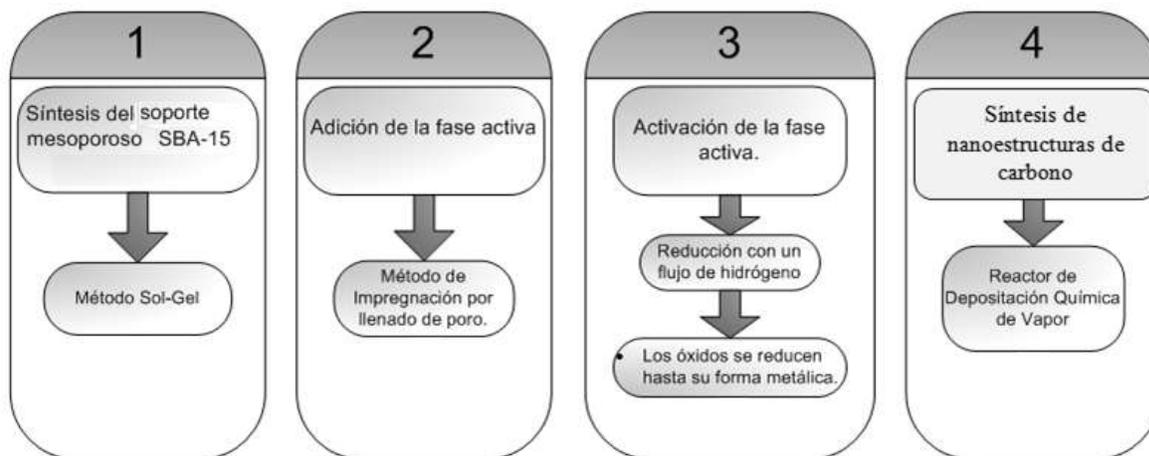
## **VI. HIPÓTESIS.**

Los propiedades fisicoquímicas (texturales, estructurales, acidez, interacción-metal soporte) de los catalizadores bimetálicos soportados en sílice mesoporosa SBA-15, así como la apropiada selección de las condiciones de reacción (temperatura, flujo, precursor orgánico) favorecerán la selectividad hacia el crecimiento de nanotubos de carbono de pared sencilla a partir de precursores bio-renovables utilizando el método de Depósito Químico de Vapor.

## VII. METODOLOGÍA.

El desarrollo experimental del presente proyecto se desarrolla en cuatro etapas sucesivas, las cuales se resumen en la siguiente figura:

Fig. 7.1 Resumen de la metodología.



### 7.1 Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.

El soporte mesoporoso SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel empleando un copolímero anfifílico de tres bloques como agente director de la estructura (Pluronic P-123) y tetraetil ortosilicato como fuente de sílice.

Se mezclan el surfactante Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) 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<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 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. Posteriormente, el material se seca a 110 °C por 18 h y se calcina a 500 °C por 6 h. Finalmente, el sólido se tritura en un mortero. (Fig. 7.1).



**Fig. 7.1.** Síntesis del soporte SBA-15.

## 7.2 Preparación de los catalizadores

La fase activa metálica será incorporada en la superficie del soporte puro mediante el método de impregnación incipiente, con un 10% en peso de la fase activa bimetálica y con una relación molar de Mo/M de 2:1 (M = Fe, Co). Para lo anterior se prepara una solución acuosa de la sal precursora respectiva en forma de nitrato y se mezcla con la solución de sal precursora de molibdeno (heptamolibdato de amonio) utilizando las cantidades necesarias para obtener dicha relación. La solución preparada se adiciona gota a gota al soporte mesoporoso SBA-15, asegurando que moje por completo el polvo para asegurar una adecuada dispersión de la fase activa.

Posteriormente, las muestras se secan a 110°C durante 4 hrs para asegurar la completa eliminación del agua y se calcinan a 500 °C por 5 h, en esta etapa la fase activa ha sido transformada a los óxidos respectivos de los dos metales. (Fig. 7.2).



Fig. 7.2. Adición de la fase activa bimetalica por medio del método de impregnación incipiente.

### 7.3 Activación del catalizador.

En esta 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 para que sean activos en la reacción de depósito químico de vapor.

La reducción se lleva 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.

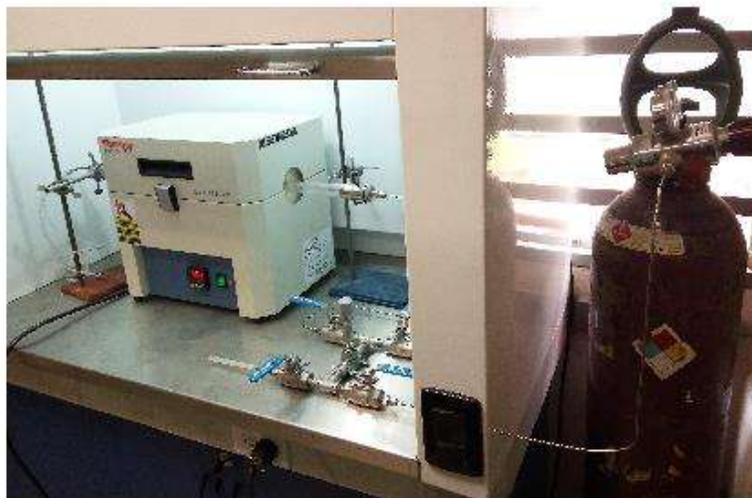


Fig. 7.3. Reducción de los catalizadores.

## 7.4 Síntesis de Nanoestructuras de Carbono.

El sistema para producir nanotubos de carbono es el sistema de Depósito Químico 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 sintetizarán 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 las nanoestructuras de carbono.

Una vez consumida la mezcla de la fuente de carbono, el horno se enfriará bajo flujo del argón hasta alcanzar la temperatura ambiente y se extraerá el catalizador en cuya superficie estarán depositadas las nanoestructuras de carbono. La elección de las variables del método (Temperatura, flujo, precursor orgánico etc.) se presenta a continuación:

### 7.4.1. Elección de las variables de la reacción.

Las variables que intervienen en el sistema de Depósito Químico 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:

#### *Selección de la fuente de carbono.*

Se ha reportado que moléculas de cadena pequeña conducen selectivamente a la formación de nanotubos de carbono de pared sencilla en el sistema de Depósito Químico de Vapor. [58] , [59]

Se utilizarán como fuente de carbono, moléculas de cadena pequeña en fase gaseosa, tales como metano. Cabe destacar que un factor muy importante es que las fuentes de carbono que se utilizarán, son compuestos altamente biorenovables.

Se utilizará biogás para aprovechar su alto contenido de metano. Es un precursor de carbono muy atractivo debido a que proviene de fuentes orgánicas naturales, tales como de desechos agrícolas y ganaderos, desechos urbanos, desechos industriales, etc. Su composición típica es la siguiente.

Componente	Composición (%)
Metano	45-55
Dióxido de Carbono	40-50
Ácido sulfhídrico	1-2
Vapor de agua	Trazas

El biogás que se utilizó proviene de un proceso de endulzado en un reactor de burbujeo para purificar el metano, que es el componente que se transforma en nanoestructuras de carbono dentro del sistema CVD. La siguiente tabla resume las composiciones del biogás sin tratar (A) y el biogás que se obtiene después de la purificación del metano dentro de un reactor de burbujeo (B). Este estudio fue parte de la tesis de Maestría Titulada: “Estudio De La Remoción De Sulfuro De Hidrógeno Y De Dióxido De Carbono Presente En El Biogás, Por Medio De Un Reactor De Columna De Burbujeo Operado A Baja Presión.” [75]. Se observa que la corriente que se alimentó al reactor de CVD es muy rica en metano, con trazas de oxígeno provenientes de la columna del aire que se forma en el reactor de burbujeo. (B).

Tabla 7.1. Composición del Biogás antes y después del tratamiento de purificación del metano.

	Biogás antes del tratamiento (A)	Biogás después del Tratamiento (B)
Componente	Composición (%vol/vol)	Composición (%vol/vol)
CH <sub>4</sub>	70%	60.8%
CO <sub>2</sub>	28%	0
H <sub>2</sub> S	2%	0
O <sub>2</sub>		4.8%

### ***Selección de la temperatura de reacción.***

Se utilizarán dos temperaturas distintas de síntesis, 750° y 800°C, basándose en las condiciones óptimas reportadas en las patentes: [50] y [75]. La temperatura óptima reportada para el crecimiento de nanotubos de carbono de pared sencilla en un sistema CVD utilizando un catalizador soportado con un metal de transición como fase activa, es 750°C.

### **Selección del flujo del gas de arrastre.**

Se prefiere una velocidad pequeña para la crecimiento de nanoestructuras de carbono en el método CVD, esto debido a que un flujo pequeño del reactivo aumenta su tiempo de residencia dentro del reactor, lo que aumenta el rendimiento del producto [59], por lo que se seleccionó una velocidad fija para todos los experimentos de 10 ml/min. El gas de arrastre utilizado fue argón (Ar, INFRA, 99.99% de pureza).

## **7.5 Diseño de experimentos propuesto**

Tabla 7.2. Niveles de las variables del sistema.

<b>Variable</b>	<b>Niveles a utilizar</b>
<b>Temperatura.</b>	750°C , 800°C, 850°C
<b>Fase activa.</b>	Co-Mo, Fe-Mo
<b>Fuente de Carbono</b>	Biogás, Camphor, Turpentine, alfa-pineno

Tabla 7.3. Diseño de experimentos.

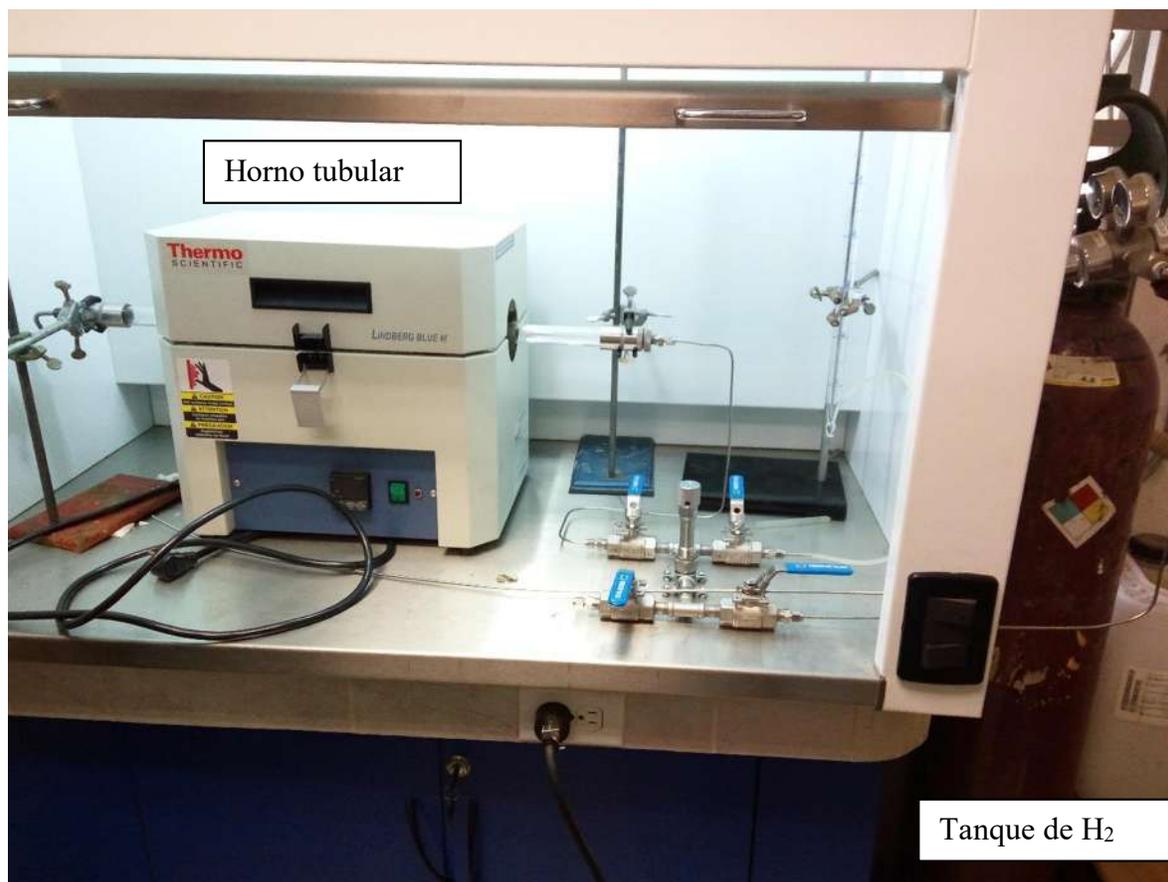
	<b>Precursor</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>1</b>	Camphor	CoMo/SBA-15	750
<b>2</b>	Camphor	CoMo/SBA-15	800
<b>3</b>	Turpentine	CoMo/SBA-15	800
<b>4</b>	alfa pineno	CoMo/SBA-15	750
<b>5</b>	alfa pineno	CoMo/SBA-15	800
<b>6</b>	Biogás tratado	CoMo/SBA-15	850
<b>7</b>	Biogás tratado	CoMo/SBA-15	800
<b>8</b>	Camphor	FeMo/SBA-15	750
<b>9</b>	Camphor	FeMo/SBA-15	800
<b>10</b>	Turpentine	FeMo/SBA-15	800
<b>11</b>	alfa pineno	FeMo/SBA-15	750
<b>12</b>	alfa pineno	FeMo/SBA-15	800
<b>13</b>	Biogás tratado	FeMo/SBA-15	850
<b>14</b>	Biogás tratado	FeMo/SBA-15	800

## 7.6 Sistema de reducción y de reacción.

A continuación se describe la instalación del sistema de reducción de catalizadores por medio de hidrógeno, así como el sistema de Depósito Químico de Vapor.

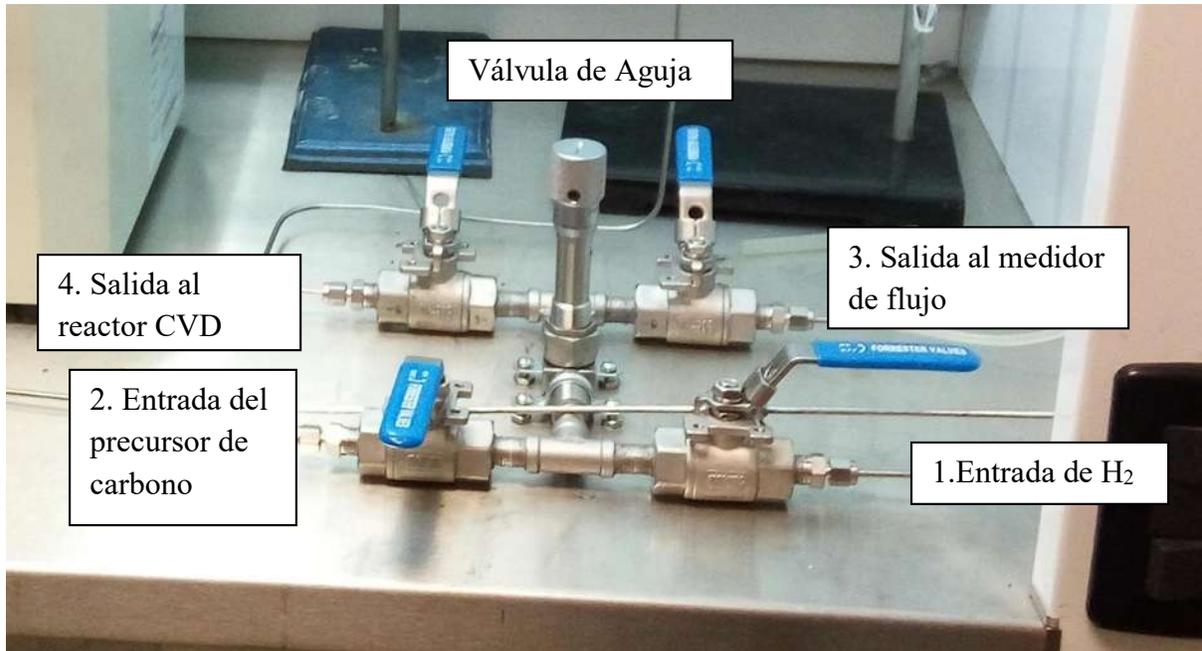
El sistema consta de un horno tubular Lindberg/Blue modelo MTF55035A-1, dentro del cual se coloca un tubo de cuarzo de 1 in de diámetro, dentro del tubo de cuarzo se coloca el catalizador en una canaleta de calcinación hecha de alúmina. (Fig. 7.3).

El horno se utiliza para reducir la fase activa del catalizador a su estado metálico con un flujo de hidrógeno en exceso de 50 ml/min a 500°C. También se utiliza para el crecimiento de nanoestructuras de carbono cambiando el gas de alimentación a temperaturas de 750 a 800°C.



**Figura 7.3.** Sistema de Reducción de catalizadores y de Depósito Químico de Vapor.

El sistema cuenta con válvulas de acero inoxidable para evitar la corrosión, debido a que se alimentarán gases corrosivos como  $H_2$  y  $H_2S$ . Su configuración y disposición se explica a continuación:



**Figura 7.4.** Sistema de Válvulas para cambiar el gas de alimentación dentro del sistema.

El sistema cuenta con cuatro válvulas de tipo On/Off (dos de entrada y dos de salida), y una válvula de aguja de micromedición para regular el flujo de entrada del gas. (Ver Fig. 7.4 arriba).

Las entradas de gases son:

1. Entrada de gas hidrógeno, para la reducción de los catalizadores.
2. Entrada de la fuente de carbono para el sistema de Depósito Químico de Vapor (CVD). Es posible alimentar diferentes gases al reactor de CVD para utilizarlos como fuente de carbono para la síntesis de nanoestructuras de carbono, ya sea precursores gaseosos o líquidos (cuando se alimenta un líquido al reactor, se utiliza argón como gas de arrastre a través de un nebulizador).
  - Como fuente de carbono se utilizaron:  
Biogás rico en metano (60%  $CH_4$ ), que proviene de un proceso de endulzado y purificación en un reactor de burbujeo.  
Camphor, alfa-pineno y aguarrás de grado analítico, como fuentes de carbono líquidas, que serán alimentadas al reactor utilizando un flujo de argón como gas de arrastre.

Las salidas del sistema son:

3. Salida a un medidor de flujo de tipo burbuja para medir la cantidad de gas que se alimentará al reactor. El flujo se regula por medio de una válvula de aguja de micromedición, se comprobó que es capaz de regular y medir un flujo mínimo de 7 ml/min.
4. Salida al reactor, que se puede utilizar para reducir el catalizador (si la alimentación es hidrógeno) y para alimentar el precursor de carbono para el sistema de Depósito Químico de Vapor.

## **7.7 Caracterización de los catalizadores y de los nanotubos de carbono**

Para los catalizadores, se utilizarán las técnicas de isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub>), difracción de rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), además del análisis atómico por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

Para la caracterización de las nanoestructuras de carbono, se empleará inicialmente Microscopía Micro-Raman, un análisis cualitativo rápido que indentifica qué muestras presentaron crecimiento de nanoestructuras de carbono. Posteriormente, a éstas muestras, se les efectuarán análisis por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (TEM), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). **Ver Figura 7.4.**

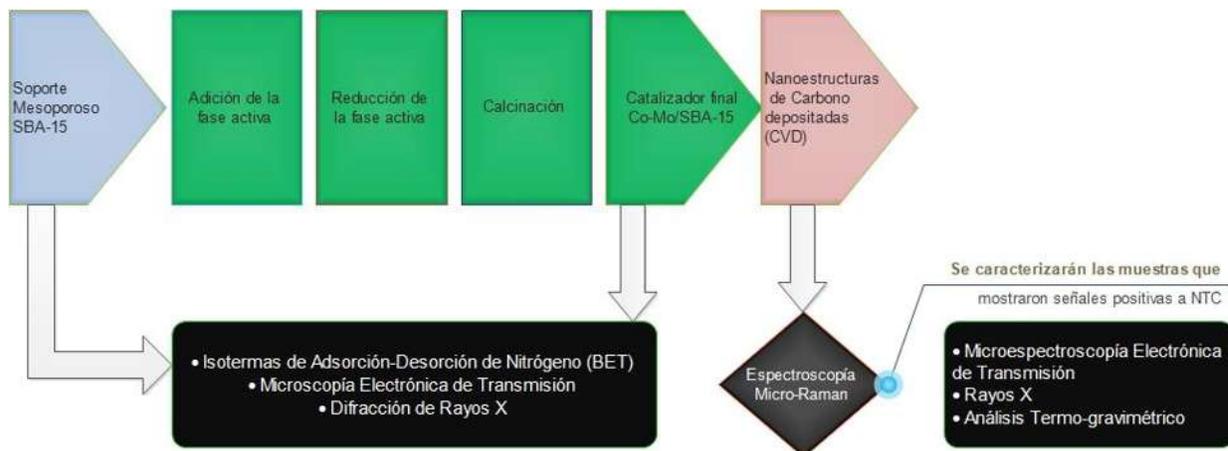


Fig. 7.4. Secuencia de Caracterización de las nanoestructuras de carbono obtenidas.

## 7.8 Configuraciones para el Sistema CVD.

Cada experimento se realizó colocando 0.15 g de catalizador bimetálico en una canaleta de calcinación, que se coloca dentro del tubo de cuarzo. Posteriormente, se precalienta el horno bajo flujo de Argón hasta llegar a la temperatura del experimento, al alcanzar la temperatura, se comienza a bombear a flujo constante el precursor de carbono. La reacción se mantiene durante 30 min. Al finalizar, el catalizador se colecta para su posterior caracterización. (Ver Fig. 7.5).

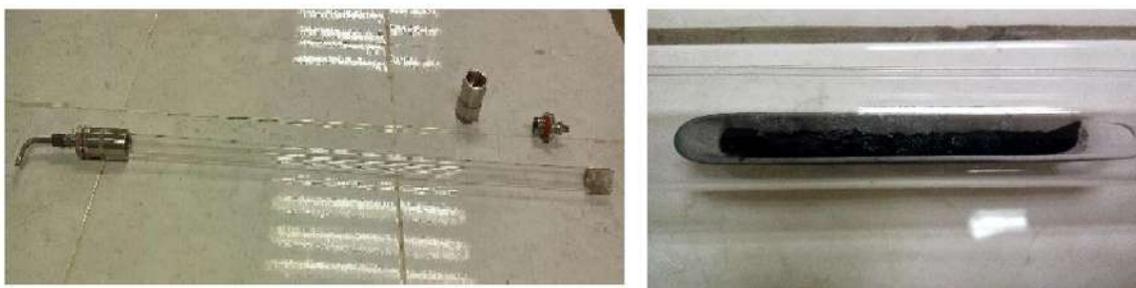


Fig. 7.5. Uso del catalizador en el sistema CVD.

Las diferentes fuentes de carbono se alimentaron hacia el reactor de la siguiente forma:

**Precusores líquidos (Turpentine y alfa pineno):** Mediante flujo de Ar como gas de arrastre a través de un nebulizador. (Fig. 7.6).



Fig. 7.6. Sistema de alimentación de precursores líquidos hacia el reactor CVD.

**Biogás.** Mediante bombeo directo de un recipiente conteniendo biogás endulzado, que proviene de un reactor de burbujeo. (Fig. 7.7 y 7.8).



Fig. 7.7. Reactor de burbujeo para la purificación del metano del biogás.



Fig. 7.8. Alimentación de biogás al reactor CVD.

**Precursor sólido. Camphor.** Se precalienta en un matraz kitasato inmerso en un baño de aceite para volatilizarlo y el vapor rico en camphor se alimenta al reactor CVD mediante Ar como gas de arrastre. (Fig. 7.9).



Fig. 7.9. Alimentación de camphor al reactor CVD.

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

#### 8.1. Propiedades texturales.

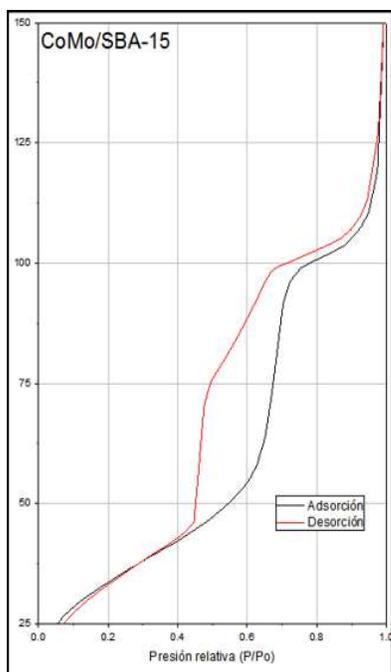
La caracterización del soporte mesoporoso SBA-15 para conocer sus propiedades texturales se realizó por medio de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (método BET).

Las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores fueron determinadas mediante las isothermas 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.

La sílice mesoporosa SBA-15 se analizó mediante isothermas de adsorción para evaluar sus propiedades texturales, los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 8.1. Propiedades texturales de la sílice mesoporosa SBA-15 obtenida.

<b>Catalizador</b>	<b>Área superficial específica S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen total de Poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro Promedio de Poro (nm)</b>
SBA-15	742.0	0.80	4.4
CoMo/SBA-15	119.0	0.2330	7.840



Se observó que el área superficial específica del soporte disminuyó en gran medida con la adición de la fase activa, sin embargo, los metales depositados en el SBA-15 formarán ahora los sitios activos para el crecimiento de nanoestructura de carbono.

La morfología del soporte mesoporoso se ha analizado mediante microscopía electrónica de transmisión (Fig. 8.1, 8.2). Se observa la red hexagonal de canales tubulares de su estructura, con poros abiertos en sus extremos, tal como lo comprueba la tendencia de la histéresis de adsorción.

Fig. 8.2. Isotherma de adsorción-desorción para el catalizador Co-Mo/SBA-15.

La isoterma es 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.

## 8.2. Morfología.

Los catalizadores se analizaron utilizando técnicas de microscopía de alta resolución en un microscopio JEOL 2200F (High Angular Dark Field, HAADF con corrección de aberración esférica) y un JEOL 2010F de emisión de campo (HR-TEM). También se analizaron utilizando Microscopía Electrónica de Barrido en un microscopio SEM Hitachi 5500 en modo STEM, equipado con detectores de electrones secundarios (SE), electrones transmitidos (TE) y electrones restrodispersados (BSE)..

Las Fig. 8.2 y 8.2 muestran la morfología hexagonal obtenida del soporte mesoporoso SBA-15.

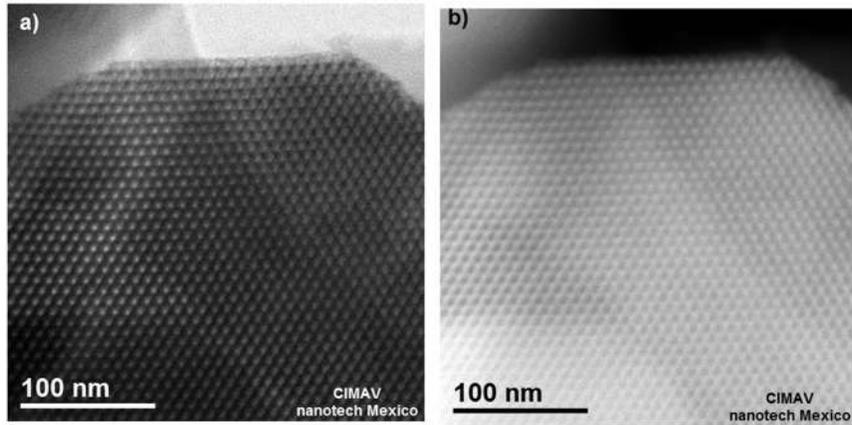


Figura 8.2. Micrografía TEM de la SBA-15.

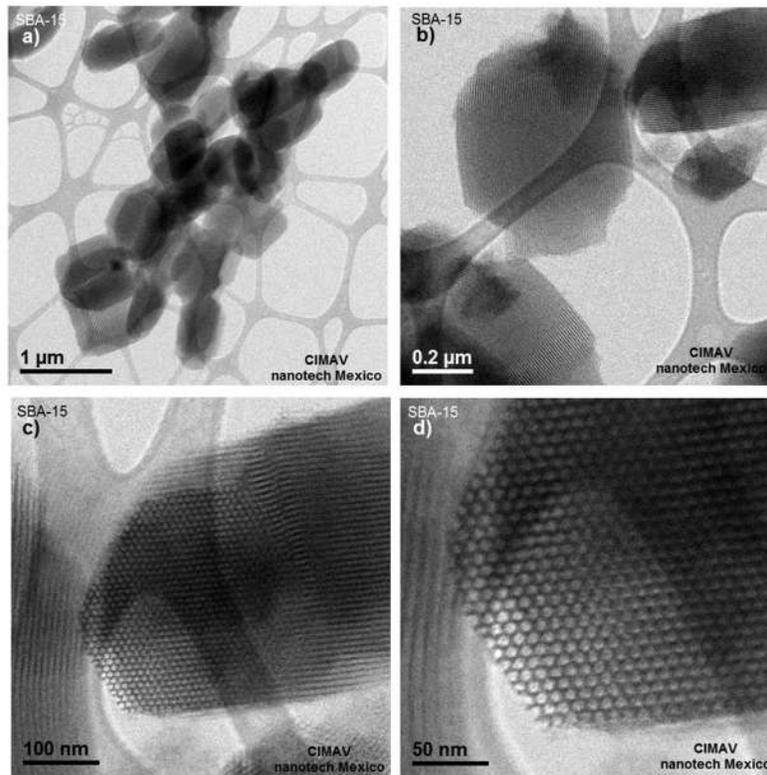


Fig. 8.2 Imágenes TEM de la Sílice mesoporosa SBA-15.

La Fig. 8.3 muestra la morfología superficial del SBA-15. Se observan las paredes altamente porosas del material.

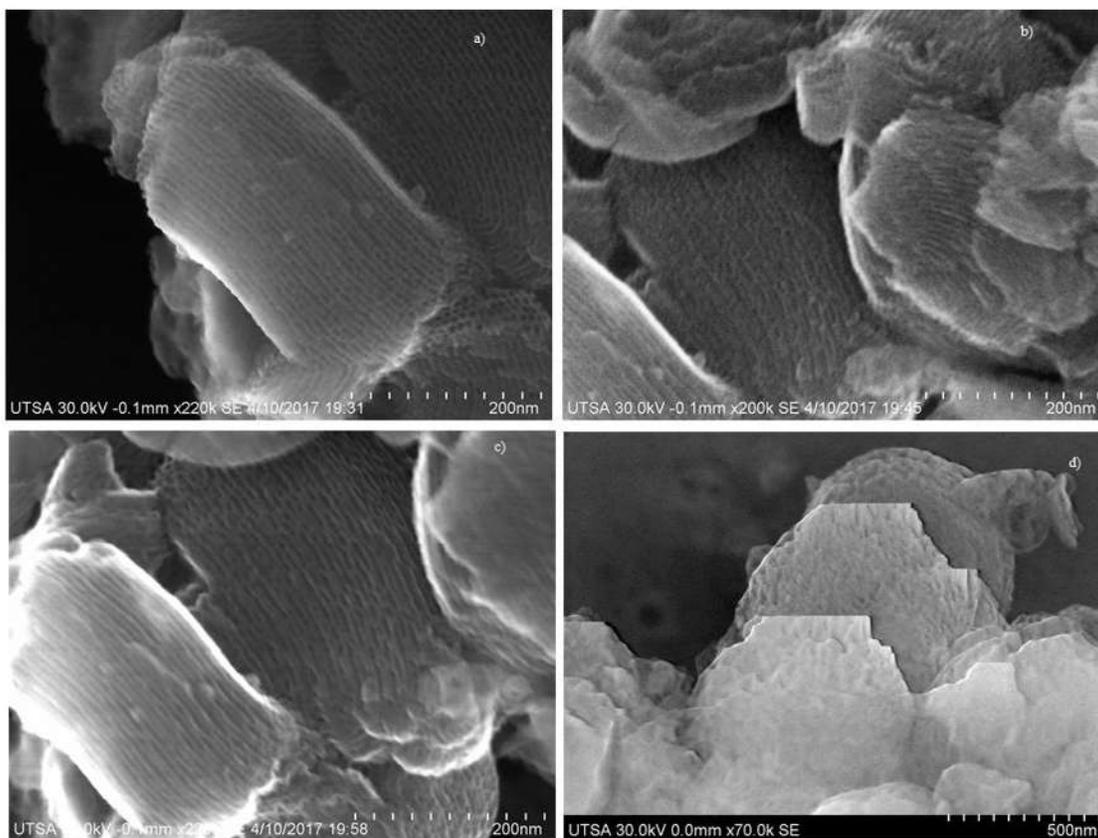
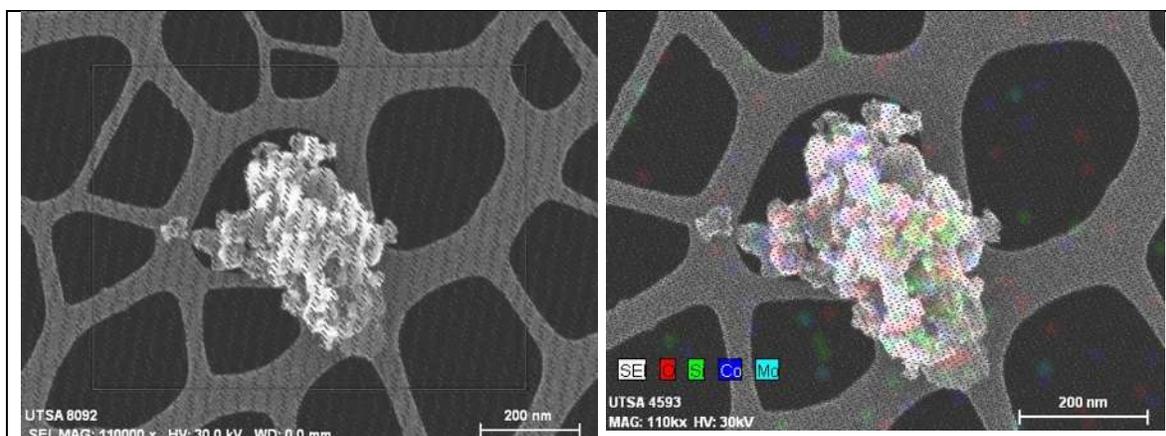


Fig. 8.3. Micrografías SEM de la sílice mesoporosa SBA-15.

### Catalizador CoMo/SBA-15

La Fig. 8.4 muestra un mapeo elemental para el catalizador, se observa la presencia de la fase activa CoMo sobre el soporte.



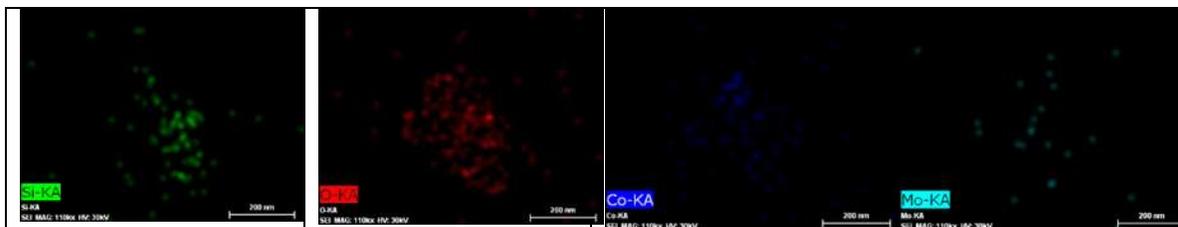


Fig. 8.4. Mapeo del catalizador CoMo/SBA-15.

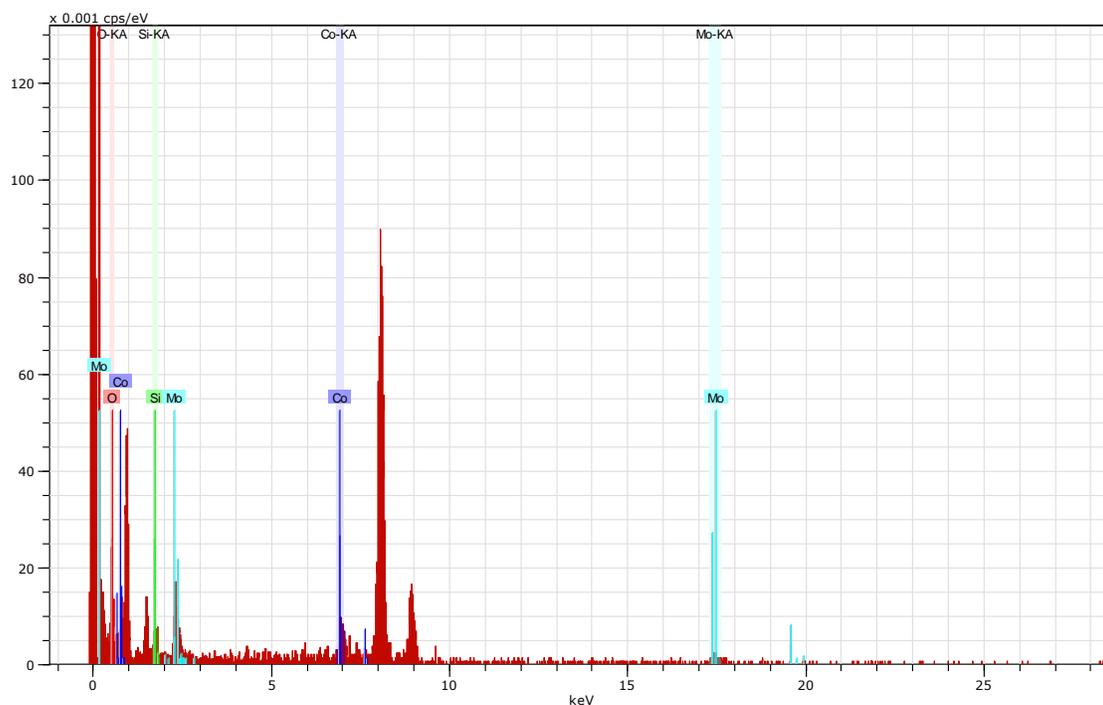


Fig. 8.5. Espectro EDS de la figura anterior.

### Catalizador FeMo/SBA-15

La figura siguiente (Fig. 8.6) muestra la morfología superficial del soporte mesoporoso SBA-15 y se muestra un mapeo elemental de una partícula del catalizador realizada sobre una imagen en electrones secundarios, se observa la presencia de la fase activa FeMo sobre el soporte.

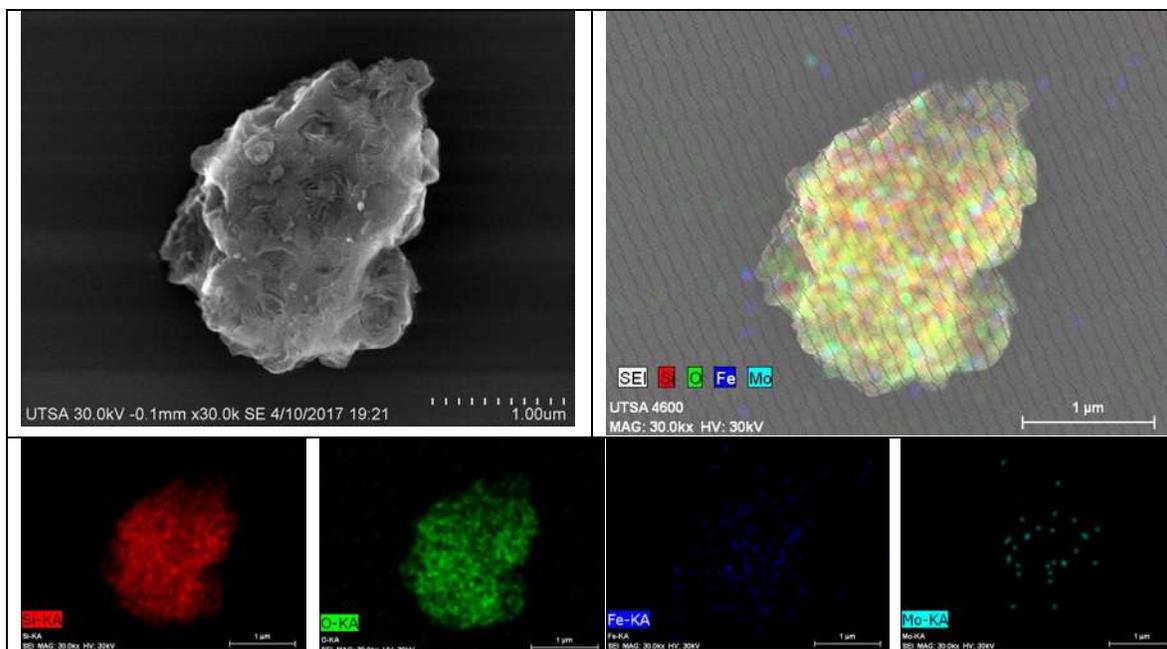
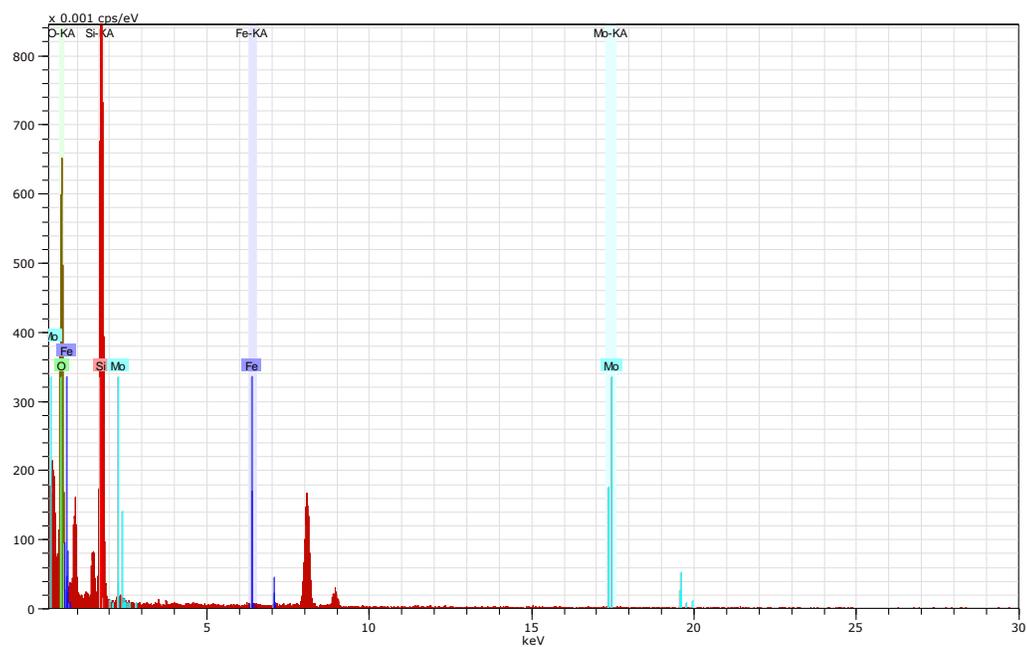


Fig. 8.6. Mapeo elemental del catalizador FeMo/SBA-15



Element	Series	unn. C norm.	C	Atom. C	Error (1 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Oxygen	K-series	107.04	77.64	86.19	19.27

Silicon	K-series	29.71	21.55	13.63	1.55
Iron	K-series	0.35	0.25	0.08	0.10
Molybdenum	K-series	0.78	0.56	0.10	0.37
-----					
Total:		137.88	100.00	100.00	

Fig. 8.7. Espectro EDS de la figura anterior y su composición.

### 8.3. Fases presentes.

Los catalizadores se analizaron por difracción de Rayos X utilizando un difractómetro Empyrean de Panalytical, utilizando la línea de excitación del Cu (1.54 Angstrom), la Fig. 8.8 muestra los difractogramas. Se obtuvieron las fases beta-CoMoO<sub>4</sub> y beta-FeMoO<sub>4</sub>, ambas con estructura monoclinica.

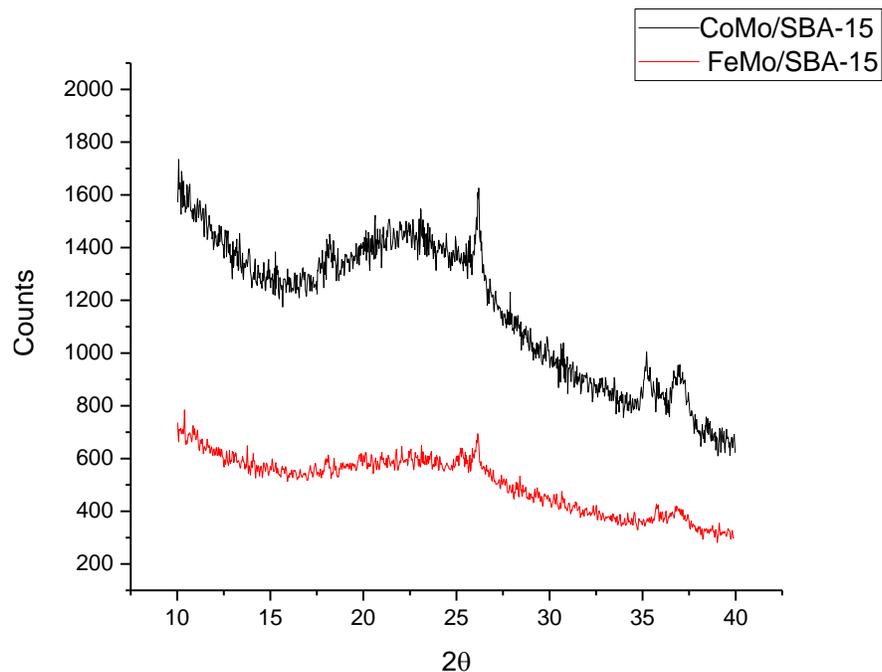


Fig. 8.8. Patrón de difracción de Rayos X de los catalizadores.

A continuación se presentan las cartas cristalográficas asociadas a las fases identificadas dentro de los catalizadores:

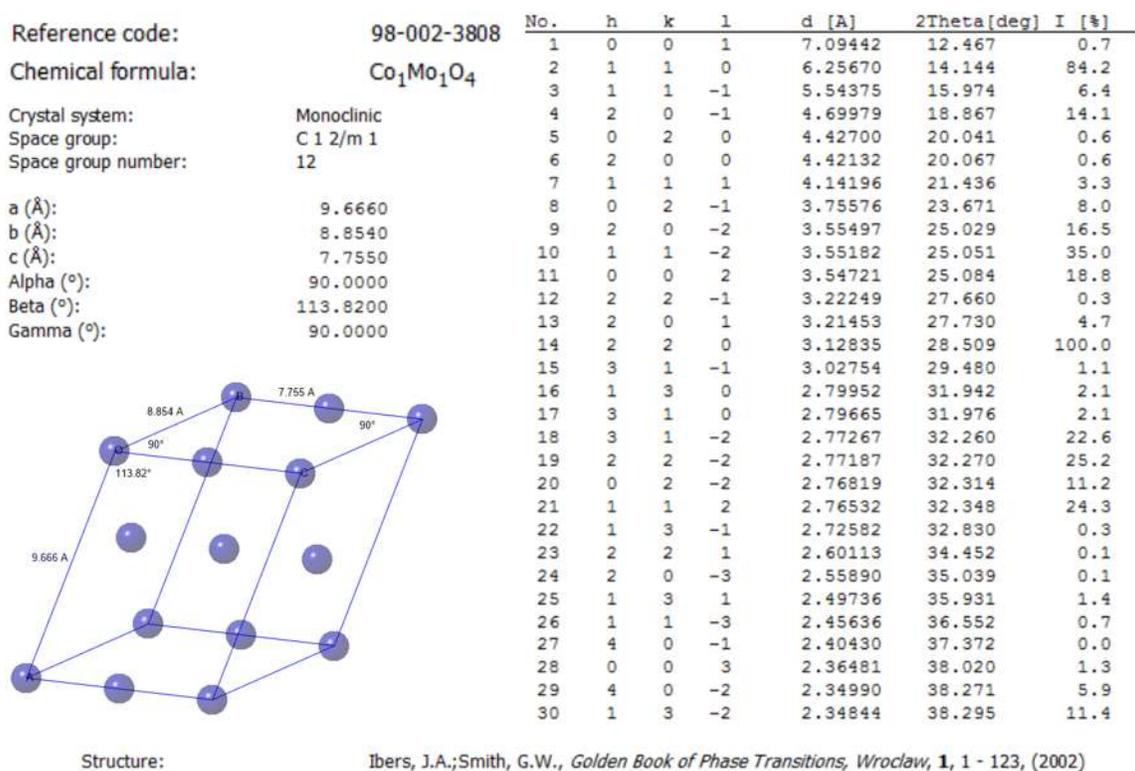


Fig. 8.9. Tamaño de cristal y picos de Difracción de la fase  $\beta\text{-CoMoO}_4$

En la imagen se muestran los parámetros de red para la celda monoclinica de  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , correspondiente al grupo espacial C12/m1 obtenidos de la carta cristalográfica. El modelo del cristal fue creado con el software *Crystal Maker*.

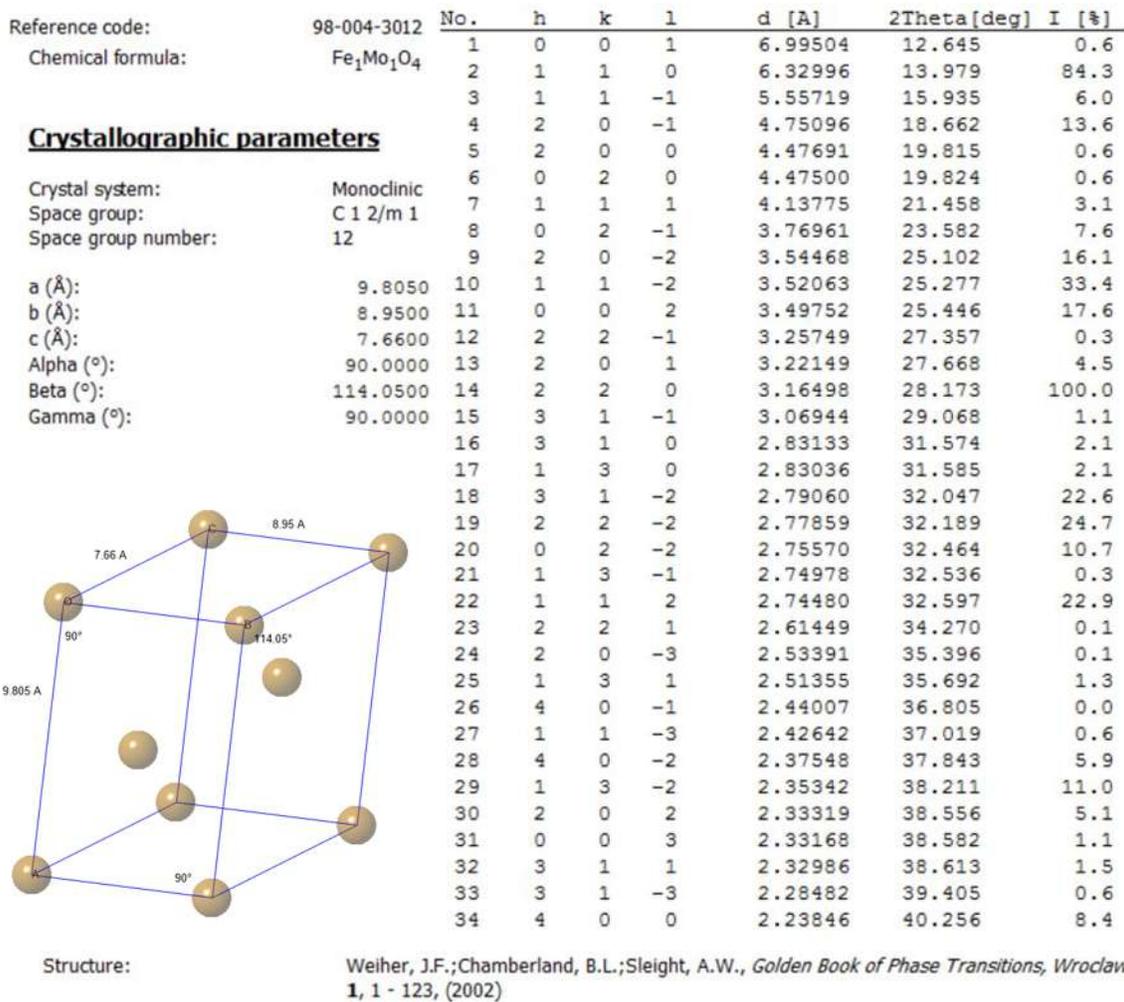


Fig. 8.10 Tamaño de cristal y picos de Difracción de la fase  $\beta$ -FeMoO<sub>4</sub>

En la imagen se muestran los parámetros de red para la celda monoclinica de la fase  $\beta$ -FeMoO<sub>4</sub>, correspondiente al grupo espacial C12/m1 obtenidos de la carta cristalográfica. El modelo del cristal fue creado con el software *Crystal Maker*.

La dispersión de la fase activa en la superficie del catalizador se evaluó a partir de micrografías tomadas en un microscopio Hitachi 5500, trabajando en modo STEM, utilizando los diferentes detectores con los que cuenta el equipo: electrones transmitidos (SE) en modo *Bright Field* o campo claro (BF), *Dark Field* o campo oscuro (DF), y electrones retrodispersados (BSE). Las micrografías obtenidas para cada uno de los catalizadores se muestran a continuación:

Para el catalizador CoMo/SBA-15:

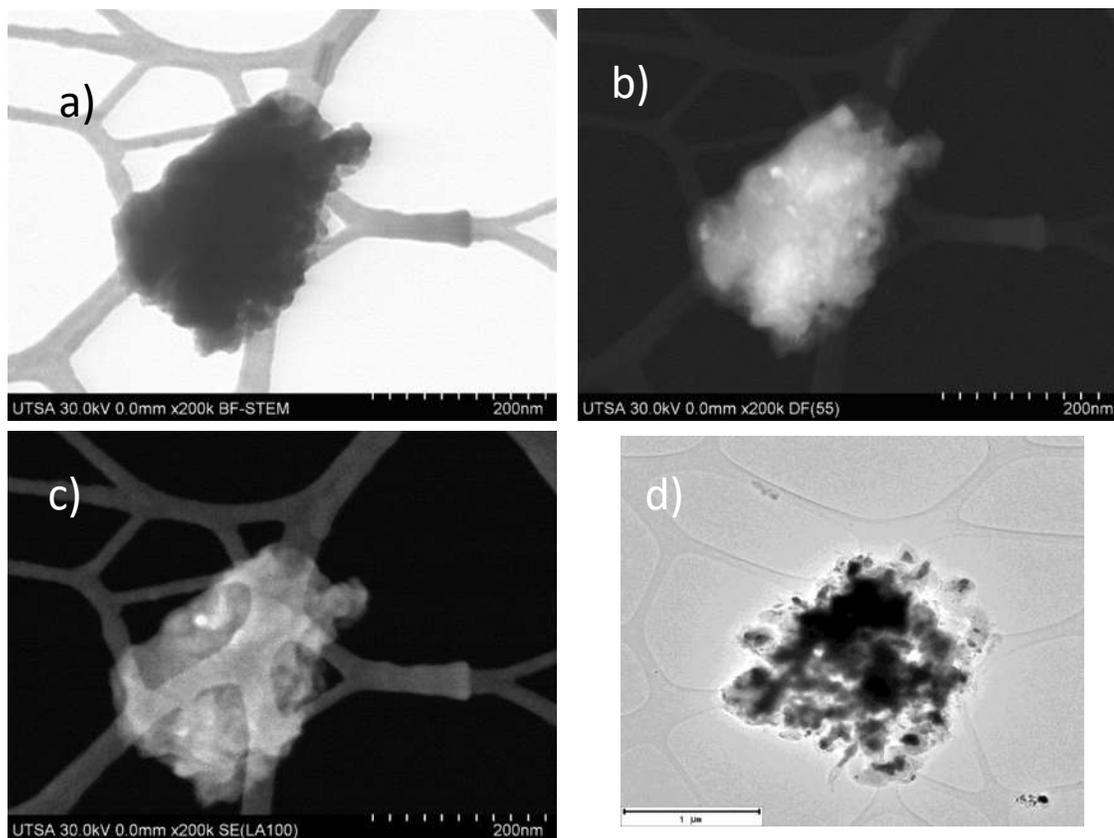


Fig. 8.11 Micrografías en modo STEM para el catalizador CoMo/SBA-15.

Las micrografías a, b y c, muestran la misma zona de la muestra con los detectores de campo claro (a) , campo oscuro (b) y en electrones retrodispersados (c). Se observa en las imágenes b y c que la dispersión de las nanopartículas metálicas es muy buena, en este caso las zonas más brillantes corresponden a los elementos de mayor peso molecular.

No se observó la formación de clusters en la superficie del catalizador, lo cual es una buena señal debido a que indica que posee sitios activos libres aptos para la nucleación de nanoestructuras de carbono correspondientes a las nanopartículas metálicas.

La imagen d muestra una menor magnificación de la muestra analizada en un microscopio JEOL 2010F.

### Para el catalizador FeMo/SBA-15

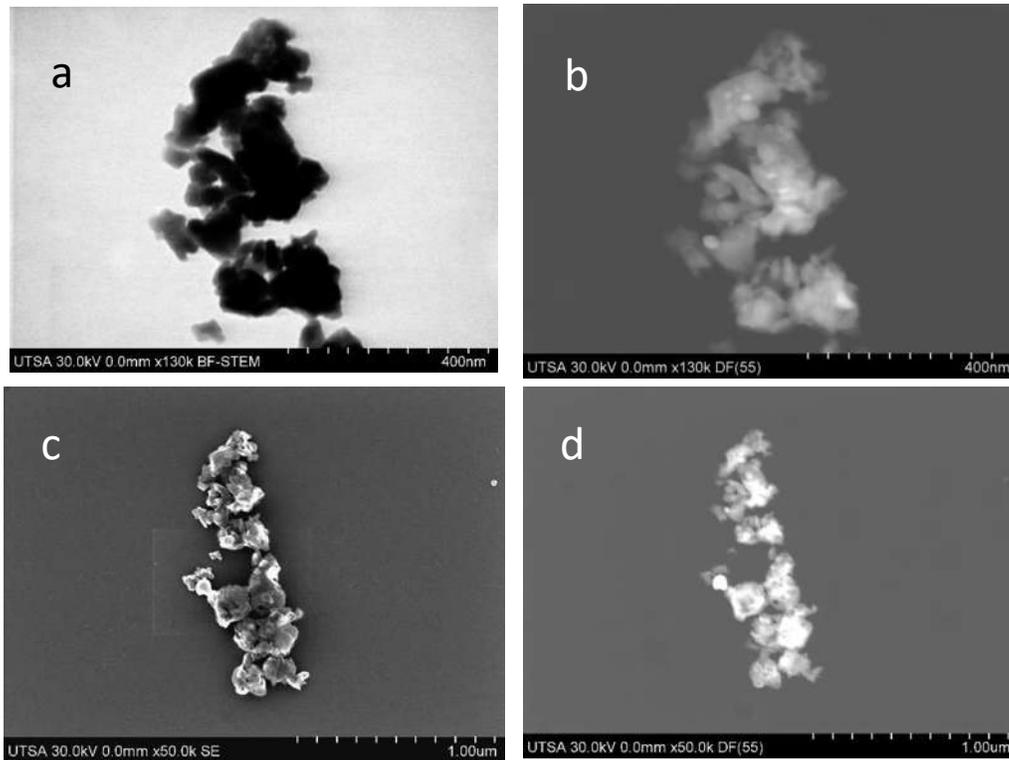


Fig. 8.12 Micrografías en modo STEM para el catalizador FeMo/SBA-15

Las micrografía 8.12 muestra la misma zona de la muestra con los detectores de campo claro (a) , campo oscuro (b), electrones secundarios (c), y en electrones retrodispersados (d). Se observa en las imágenes b y d que la dispersión de las nanopartículas metálicas es muy buena, en este caso las zonas más brillantes corresponden a los elementos de mayor peso molecular.

No se observó la formación de clusters en la superficie del catalizador, lo cual es una buena señal debido a que indica que posee sitios activos libres, aptos para la nucleación de nanoestructuras de carbono correspondientes a las nanopartículas metálicas.

Las fases cristalinas presentes también se corroboraron por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión utilizando un microscopio JEOL 2010F de emisión de campo, las imágenes obtenidas se muestran a continuación:

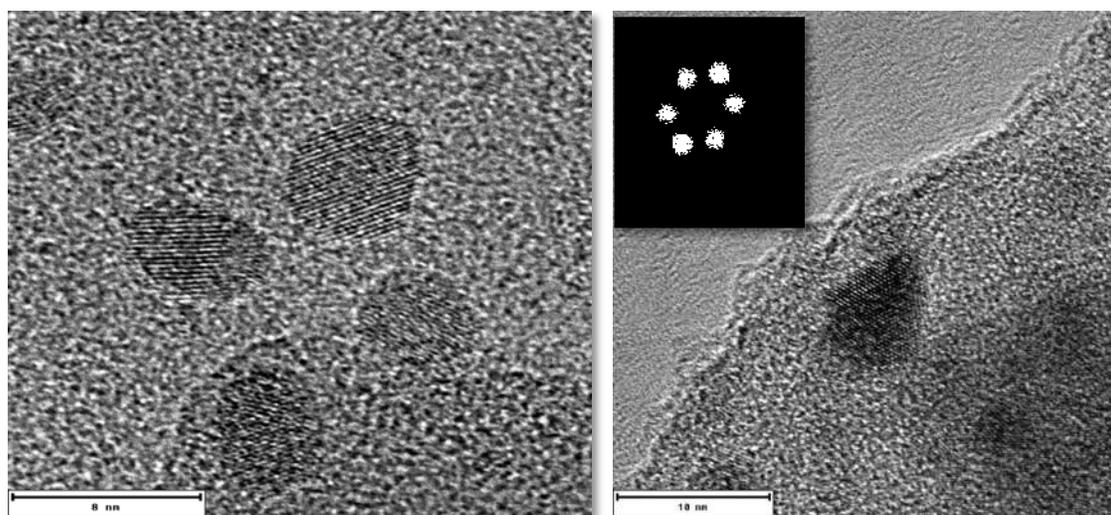


Fig. 8.13 Micrografía de Transmisión para el catalizador CoMo/SBA-15.

En la parte izquierda se observan cuatro partículas cristalinas con un tamaño muy uniforme menor a 10 nm, soportadas en la superficie del SBA-15 que es amorfo. A la derecha, se observa una partícula de fase activa con tamaño de 8.4 nm soportada sobre la superficie de la sílice mesoporosa. Se puede notar la periodicidad de planos de la partícula cristalina en el campo de Fourier. La transformada de Fourier de la zona marcada fue hecha con el software *Digital Micrograph*.

A partir de la micrografía de la partícula cristalina de la figura anterior (Fig. 8.13), se realizó el análisis de la estructura cristalina de la partícula metálica, La medición de la distancia interplanar de los átomos de la celda unitaria se realizó con el software *Digital Micrograph* a partir del histograma (imagen derecha inferior), generado a partir de la imagen de la izquierda. La indexación de los planos mostrado en la figura de la derecha superior se realizó mediante la medición de distancias y ángulos de la imagen dentro del campo de *Fourier*. Las distancias interplanares se tomaron de la carta cristalográfica mostrada en la fig. 8.9.

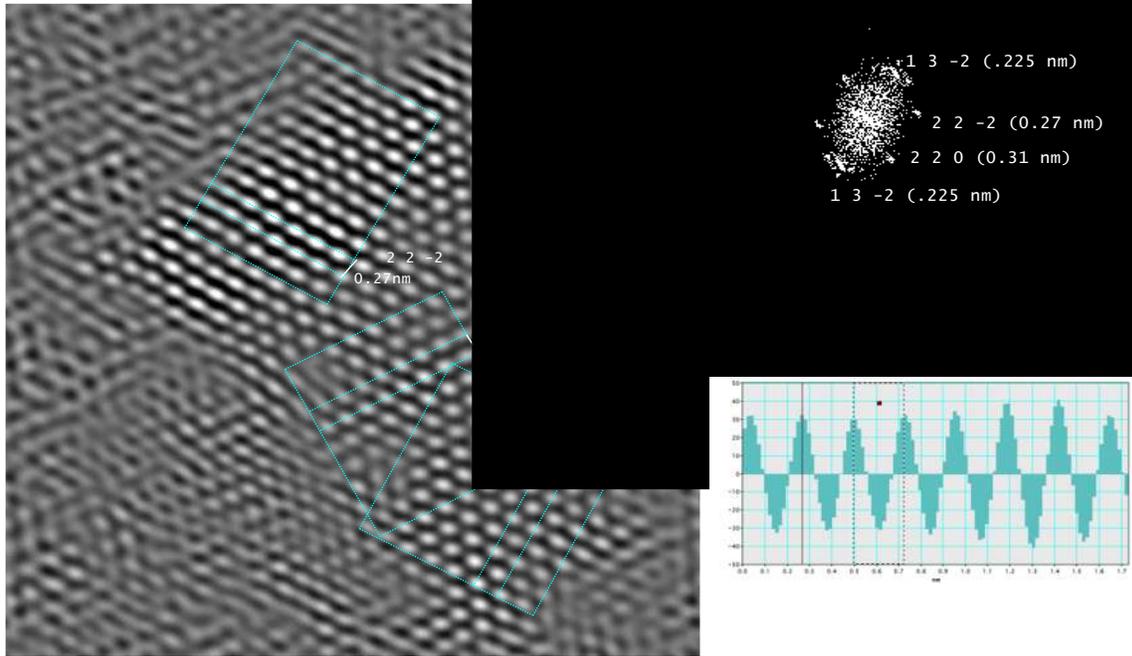


Fig.8.14 Distancias Interplanares de la fase CoMoO<sub>4</sub> presentes en el catalizador y su indexación planar.

Se realizó el mismo análisis para la fase  $\text{FeMoO}_4$ , las imágenes se muestran a continuación:

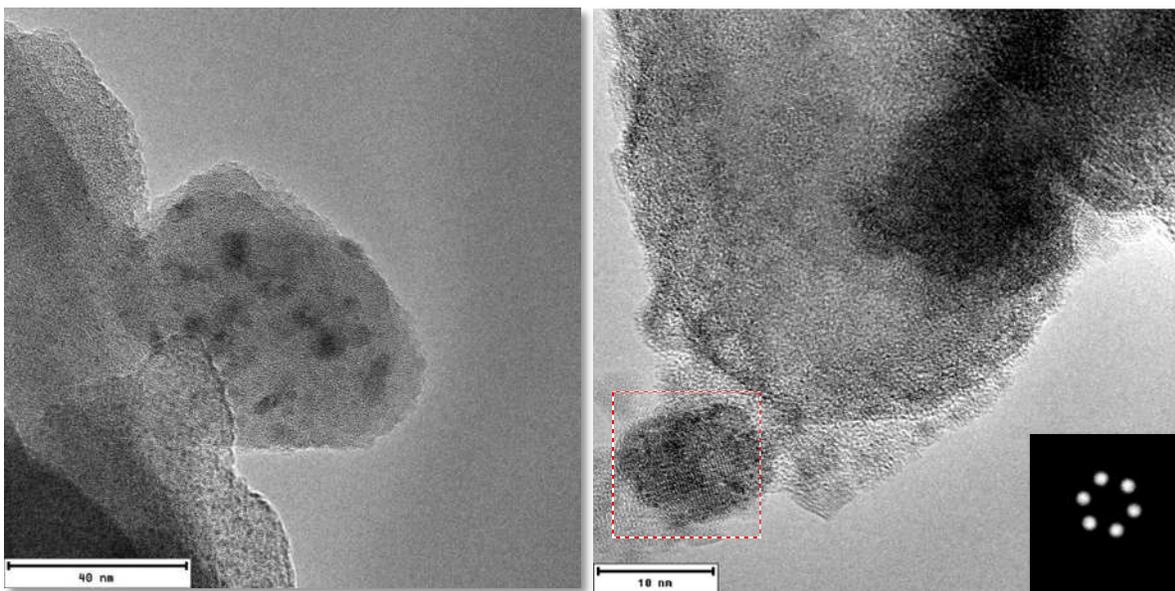


Fig. 8.15 Micrografía de Transmisión para el catalizador FeMo/SBA-15.

A la izquierda, se observan partículas de fase activa dispersas sobre el soporte, con un tamaño uniforme menor a 10 nm. En la parte derecha inferior se puede notar la periodicidad de planos de la partícula cristalina en el campo de Fourier, la estructura cristalina fue indexada y se muestra en la imagen 8.16. La transformada de Fourier de la zona marcada fue hecha con el software *Digital Micrograph*.

A partir de la micrografía de la partícula cristalina de la figura anterior (Fig. 8.15), se realizó el análisis de la estructura cristalina de la partícula metálica, La medición de la distancia interplanar de los átomos de la celda unitaria se realizó con el software *Digital Micrograph* a partir del histograma (imagen derecha inferior), generado a partir de la imagen de la izquierda. La indexación de los planos mostrado en la figura de la derecha superior se realizó mediante la medición de distancias y ángulos de la imagen dentro del campo de *Fourier*. Las distancias interplanares se tomaron de la carta cristalográfica mostrada en la fig. 8.10.



Fig.8.16 Distancias Interplanares de la fase  $\text{CoMoO}_4$  presentes en el catalizador y su indexación planar.

## CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

### 8.4 Espectroscopía Micro-Raman.

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 [76]. 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 [77]:

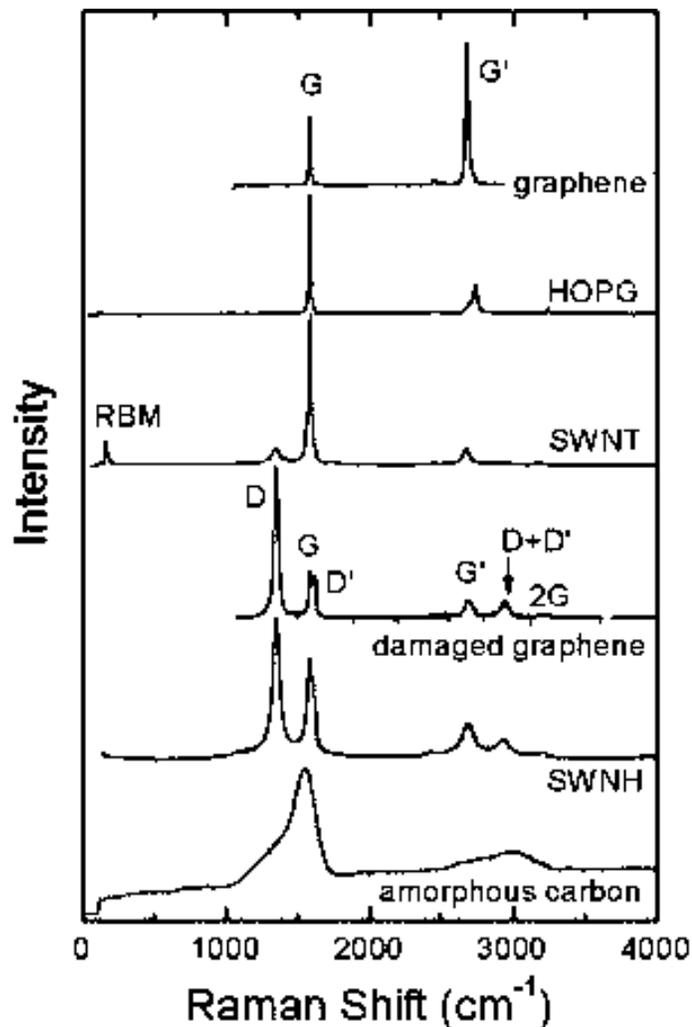


Fig. 8.17 Espectros Raman de materiales nanoestructurados de carbono con hibridación  $sp^2$ .

Destacan las siguientes señales en el espectro:

#### **8.4.1 Banda G.**

El estiramiento de los enlaces C-C en materiales grafiticos, da lugar a esta señal, la cual es común en todos los materiales carbonados con hibridación  $sp^2$ . Se presenta en  $1582\text{ cm}^{-1}$ .

#### **8.4.2 Banda G'.**

Todos los materiales de carbono con hibridación  $sp^2$  exhiben una fuerte banda Raman en el rango de  $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ , como se muestra en la figura 4.4, las líneas G y G' son la huella dactilar distintiva de los materiales de carbono grafiticos con hibridación  $sp^2$ .

#### **8.4.3 Modo de respiración radial. (Radial Breathing Mode, RMB)**

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

#### **8.4.4 Bandas de Defectos D y D'.**

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

### **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 ( $\sim 22\text{ }^\circ\text{C}$ ).

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

Resolución espacial (definido por el diámetro mínimo del spot del laser alcanzable con el microscopio):  $1\text{ micrómetro}$ .

En la Fig. 8.18 se presentan los espectros Raman del catalizador Co-Mo/SBA-15 después de la reacción. Se observan claramente las líneas D y G para las muestras de biogás, lo que indica la formación de nanoestructuras de carbono.

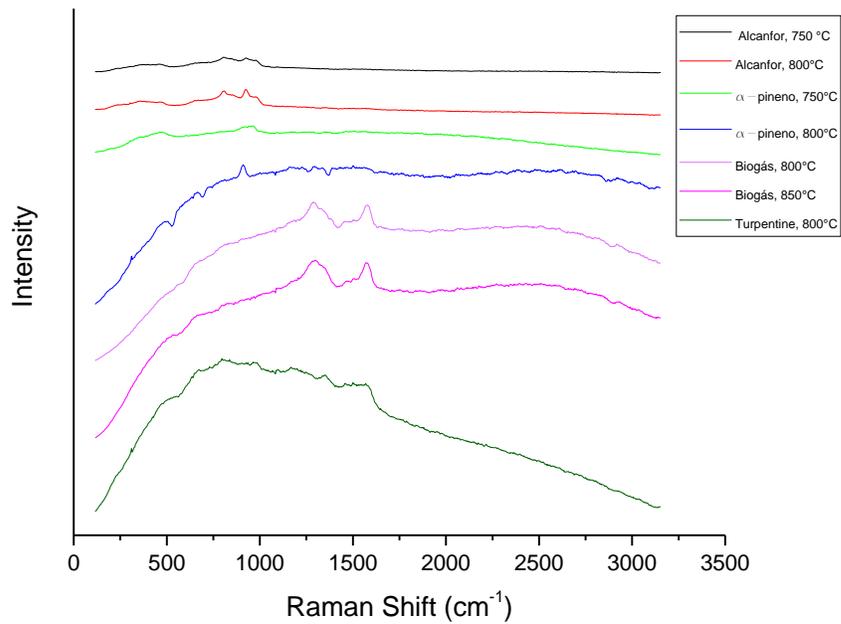


Fig. 8.18. Espectros Raman del catalizador Co-Mo/SBA-15 después de la reacción.

La Fig.8.19 muestra los catalizadores Fe-Mo/SBA-15 después de la reacción, se observa que únicamente la muestra de biogás a 850°C presenta las líneas D y G de nanoestructuras de carbono.

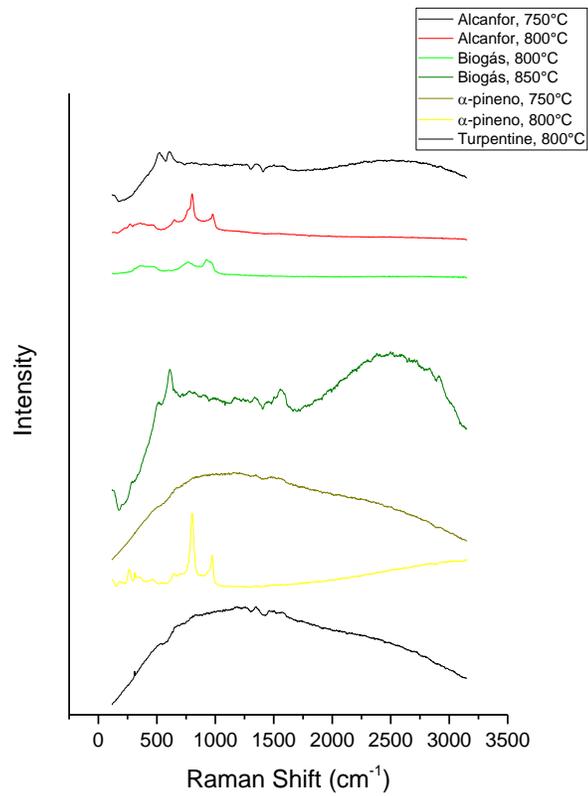


Fig. 8.19. Espectros Raman del catalizador Fe-Mo/SBA-15 después de la reacción.

## 8.5 Morfología de las nanoestructuras de carbono sintetizadas.

La morfología de los productos se caracterizó por microscopía electrónica de alta resolución. Las muestras del catalizador después de la reacción se disolvieron en isopropanol y se dispersaron en una rejilla de cobre (300 mesh), posteriormente se analizaron usando un microscopio de transmisión de emisión de campo JEOL modelo 2010F trabajando a 200 kV.

En las muestras de los productos de la reacción para el catalizador CoMo/SBA-15 utilizando biogás como fuente de carbono, se encontró presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple. Las imágenes se muestran a continuación:

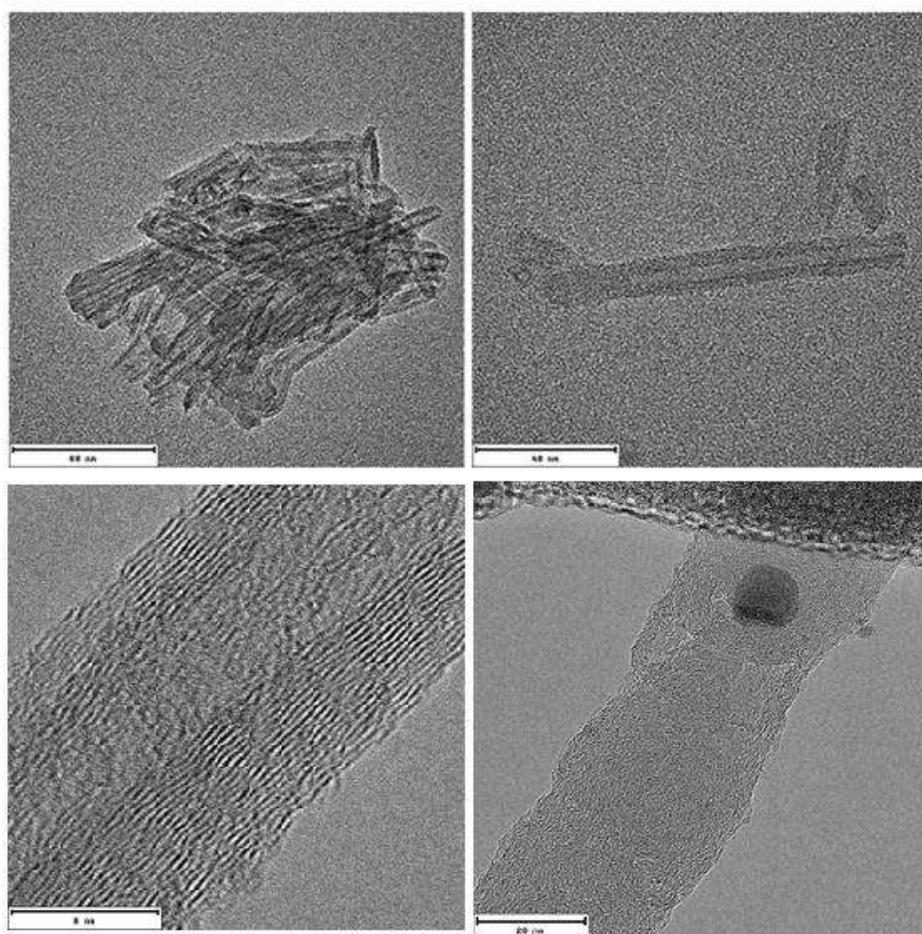


Fig. 8.20. Micrografías TEM de nanotubos de carbono obtenidos a partir de biogás utilizando CoMo/SBA-15 como catalizador a 800°C.

Se pueden apreciar nanotubos de carbono de corta longitud (entre 100-200 nm), los nanotubos de carbono encontrados corresponden a MWNT con un número de capas entre 20-

25. Además se observa que efectivamente, las nanopartículas metálicas actúan como sitios de nucleación y crecimiento de los nanotubos de carbono.

Para los productos de la reacción realizada con biogás como precursor de carbono a 850°C utilizando el catalizador CoMo/SBA-15 (Fig. 8.21), se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT).

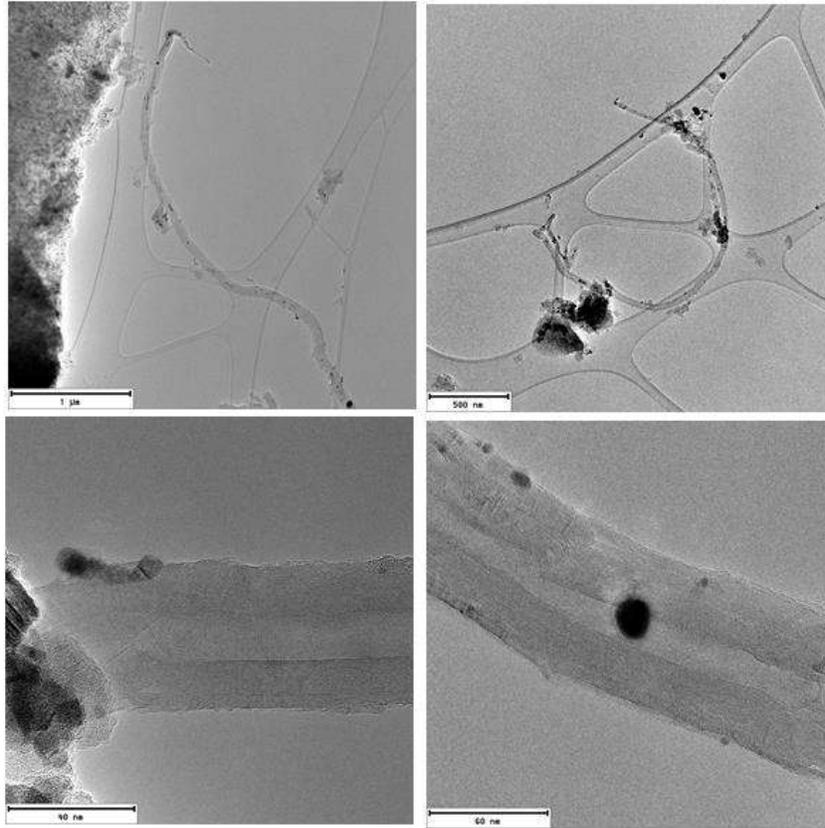


Fig. 8.21. Micrografías TEM de nanotubos de carbono obtenidos a partir de biogás utilizando CoMo/SBA-15 como catalizador a 850°C.

En la imagen 8.21, se observa que los nanotubos de carbono obtenidos son extremadamente largos, con una longitud entre 6-7 micras. Además poseen un número de paredes entre 20-30. En esta muestra, se observa que una temperatura mayor influyó directamente en el tamaño de los MWNT.

En el resto de las muestras no se encontraron indicios de la presencia de nanoestructuras de carbono.

## 8.6 Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).

Se realizó análisis TGA-DSC simultáneo a las muestras de nanotubos de carbono que crecieron sobre la superficie del catalizador.

El análisis gravimétrico cuantitativo se llevó a cabo utilizando un equipo Marca SDT, Modelo Q600 acoplado a una microbalanza de alta sensibilidad, con las siguientes condiciones de trabajo:

Flujo de Ar (100 ml/min), Rampa de temperatura de 10°C/min.

Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente, hasta 1000°C y se monitoreó su pérdida de peso y el calor absorbido o emitido por la muestra a lo largo del proceso.

Los resultados para la muestra de NTC sintetizados utilizando Biogás con catalizador CoMo/SBA-15 a 800°C se muestran en la siguiente figura (8.22).

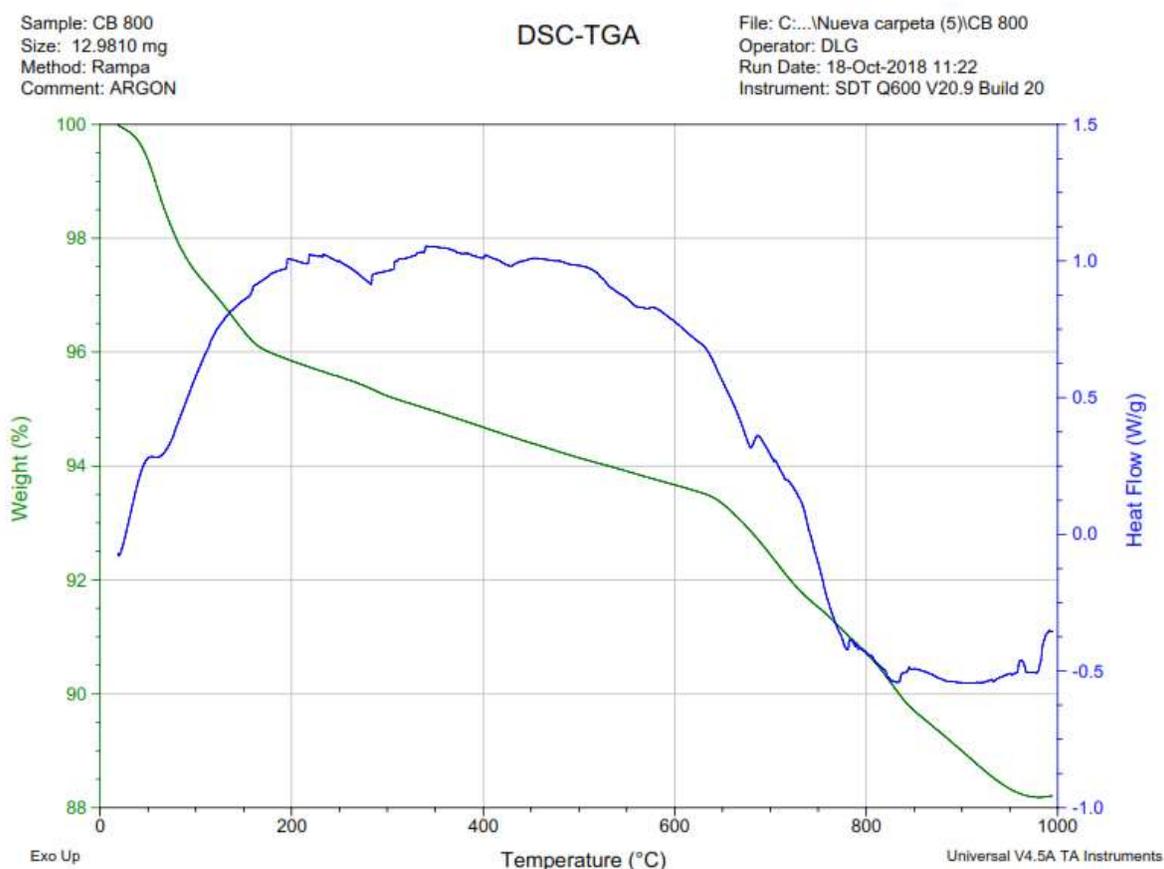


Fig. 8.22 Gráfico TGA-DSC para los NTC sintetizados utilizando Biogás con catalizador CoMo/SBA-15 a 800°C.

Los resultados para la muestra de NTC sintetizados utilizando Biogás con catalizador CoMo/SBA-15 a 800°C se muestran en la siguiente figura (8.23).

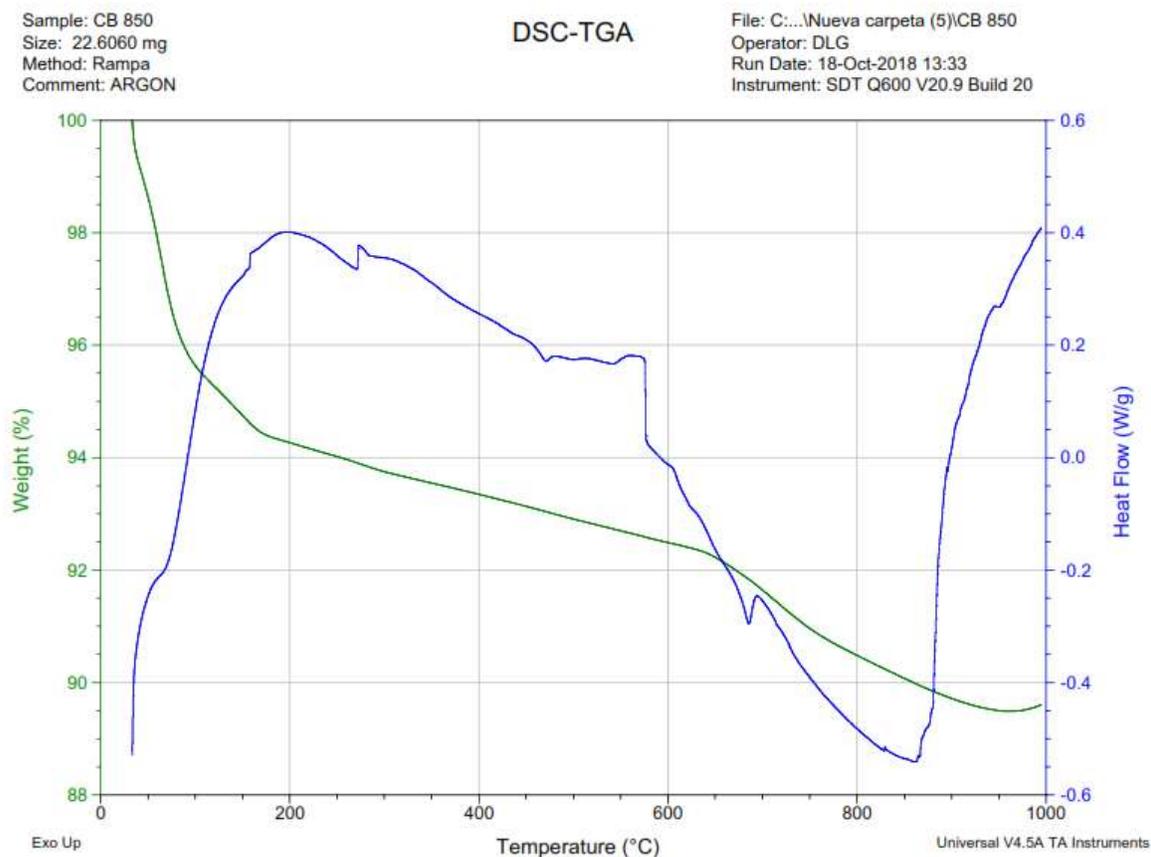


Fig. 8.23 Gráfico TGA-DSC para NTC sintetizados utilizando Biogás con catalizador CoMo/SBA-15 a 850°C.

La pérdida de peso (en gramos) de la muestra respecto a la temperatura (en °C) se representó utilizando la línea color verde. La pérdida de peso hasta una temperatura cercana a 100°C corresponde a la humedad de la muestra (alrededor de 4% para ambas muestras). La pérdida de peso entre 200 y 600°C corresponde al catalizador, y finalmente la pérdida de peso correspondiente a una temperatura de alrededor de 650-700°C corresponde a los nanotubos de carbono. Por lo que se puede afirmar que la muestra contiene un porcentaje de nanoestructuras de carbono mayor al 90% en peso, lo que indica un buen rendimiento de la reacción para ambas reacciones.

La línea azul representa la cantidad de calor absorbida o emitida por la muestra con respecto a la temperatura, los cambios entre 200 y 600°C corresponden al calor absorbido por el

catalizador, lo que indica que la estructura cristalina de la fase activa sufrió cambios durante el proceso de calentamiento. El aumento de calor absorbido por la muestra corresponde a los nanotubos de carbono presentes en la muestra. Se observa que los nanotubos de carbono sintetizados a 850°C poseen una estabilidad térmica mucho mayor, debido a que la cantidad de calor absorbido es mucho mayor que los nanotubos sintetizados a 800°C. Esto se debe a que son estructuras mucho más largas en longitud que los sintetizados a 800°C

## 9. CONCLUSIONES.

Se han preparado materiales mesoporosos (SBA-15) 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. Las isothermas de adsorción demostraron que los materiales sintetizados poseen una mesoestructura muy ordenada y regular con poros abiertos como sitios activos.

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. Se encontró evidencia de la presencia de la fase  $\text{FeMoO}_4$  y  $\text{CoMoO}_4$  con estructura monoclinica soportada sobre la superficie de la sílice SBA-15. Se diseñaron catalizadores muy estables térmicamente y de alta área superficial, así como resistentes a la desactivación.

La síntesis de nanotubos de carbono mediante el sistema de deposición química de vapor (CVD) usando biogás como precursor, utilizando los catalizadores de  $\text{CoMo/SBA-15}$  preparados conduce a la formación de MWNT, se corroboró su presencia por las técnicas de Espectroscopía Micro-Raman y Microscopía Electrónica. Los nanotubos de carbono sintetizados a  $850^\circ$  resultaron ser más largos y estables térmicamente que los sintetizados a  $800^\circ\text{C}$ , esto se debe a que a mayor temperatura se incita a una mejor pirólisis de la fuente de carbono.

Es posible transformar el biogás en nanoestructuras de carbono, lo que lo hace un precursor muy atractivo debido a su bajo costo y a la sustentabilidad del proceso.

## X. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J. R. H. S. C. O. R. F. C. R. E. S. H. W. Kroto, «C-60-Buck-minsterfullerene,» *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [2] S. Iijima, «Helical Microtubules of Graphitic Carbon,» *Nature*, n° 354, p. 354, 1991.
- [3] S. I. a. T. Ichihashi., «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,» *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [4] D. Bethune, C. Kiang y M. d. Vries, «Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,» *Nature*, vol. 363, p. 605, 1993.
- [5] E. M., T. K., K. K. Igarashi S. y K. H.W., «The production and Structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs),» *Journal of The Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, pp. 1841-1848, 1993.
- [6] W. Li, S. Xie y L. Qian, «Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes,» *Science*, vol. 274, p. 1701, 1996.
- [7] N. G. J. O. e. a. M. Terrones, «Controlled production of aligned-nanotube bundles,» *Nature*, vol. 388, p. 52, 1997.
- [8] C. D. Vecchio y K. S., «Prediction of Carbon Nanotube Growth Success by the Analysis of Carbon-Catalyst Binary Phase Diagrams,» *Carbon*, vol. 44, pp. 267-275, 2006.
- [9] M. Urban, D. Mehn, Z. Konya y I. Kiricsi, «Production of carbon nanotubes inside the pores of mesoporous silicates,» *Chemical Physics Letters*, vol. 359, n° 1, pp. 95-100, 2002.
- [10] L. Feng Zheng, Y. Gao, J. H. Sukamto y C. L. Aardahl, «Carbon Nanotube Synthesis Using Mesoporous Silica Templates,» *Nano Letters*, vol. 2, pp. 729-732, 2002.
- [11] L. Huang, S. J. Wind y S. P. O'Brien, «Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from an Ordered Mesoporous Silica Template,» *Nano Letters*, vol. 3, n° 3, pp. 299-303, 2003.

- [12] Y. J. Yoon, J. C. Bae, H. K. Baik, S. J. Cho, S.-J. Lee, K. M. Song y N. S. Myung, «Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst,» *Chemical Physics Letters*, vol. 366, pp. 109-114, 2002.
- [13] Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo y S. Maruyama, «Single-walled carbon nanotubes catalytically grown from mesoporous silica thin film,» *Chemical Physics Letter*, vol. 375, pp. 393-398, 2003.
- [14] K.-Y. Shi, C.-Y. Ji, B.-F. Xin, M. Xu y 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.
- [15] K. Shi, Y. Chi, H. Yu, B. Xin y 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.
- [16] C. Wang, S. Lim, G. Du, C. Z. Loebicki, N. Li, S. Derrouiche y G. L. Haller, «Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Highly Dispersed Co-SBA-15,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 113, pp. 14863-14871, 2009.
- [17] R. Baker, P.S.Harris y R. Thomas, «Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalysed decomposition of acetylene,» *Journal of Catalyst*, vol. 30, p. 86, 1973.
- [18] A. Moisala, A. Nasibulin y E. 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.
- [19] G. B. A. F. e. a. 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.
- [20] S. R.E., J. Hafner, M. Bronikowski y B. Azamian, «Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles,» *Chemical Physics Letters*, vol. 296, p. 195, 1998.
- [21] P. Harris, «On charcoal,» *Interdisciplinary Science Reviews*, vol. 24, p. 301, 1999.
- [22] G. Collin, «On the history of technical carbon,» *CFI-Ceramic Forum Int*, vol. 77, p. 28, 2000.
- [23] K. Lonsdale, «Diamonds, natural and artificial,» *Nature*, vol. 153, p. 669, 1994.

- [24] A. Lavoisier, «Premier mémoire sur la destruction du diamant par le feu,» de *Histoire de l'Académie royale des sciences. Avec les Mémoires de Mathématique & de Physique*, 1772, pp. 564-591.
- [25] A. Lavoisier, «Second mémoire sur la destruction du diamant par le feu,» de *Histoire de l'Académie royale des sciences. Avec les Mémoires de Mathématique & de Physique*, 1772, pp. 591-616.
- [26] W. B. a. W. Bragg, «The structure of diamond,» *Proceedings of Royal Society A*, vol. 89, p. 227, 1913.
- [27] J. Bernal, «The structure of graphite,» *Proceedings of Royal Society A*, vol. 106, p. 749, 1924.
- [28] R.E.Smalley, «Discovering the fullerenes (Nobel lecture),» *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, p. 723, 1993.
- [29] S. S. a. A. O. N. Hamada, «New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules,» *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.
- [30] P. Schultzenberger y L. Schultzenberger, «Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone,» *C.R. Acad. Sci.*, vol. 111, p. 774, 1890.
- [31] L. V.M. y L. 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.
- [32] M. Endo, «Grow carbon fibres in the vapour phase,» *Chemtech*, vol. 18, p. 568, 1988.
- [33] N. P., D. H.J., A. Rinzler y S. R.E., «Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes,» *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [34] H. Dai, P. Nikolaev, D. Colbert y R. Smalley, «Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide,» *Chemical Physics Letters*, vol. 260, pp. 471-475, 1996.
- [35] J. Kong, H. Soh, A. Cassell, C. Quate y H. Dai, «Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers,» *Nature*, vol. 395, pp. 878-881, 1998.
- [36] J. Kong, A. Cassell y H. Dai, «Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes,» *Chemical Physics Letters*, vol. 292, pp. 567- 574, 1998.

- [37] A. Cassell, J. Raymakers, J. Kong y H. Dai, «Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999.
- [38] M. B. R. B. e. a. P. Nikolaev, «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,» *Chemical Physics Letters*, vol. 91, p. 313, 1999.
- [39] R. Vander Wal, T. Tichy y V. Curtis, «Flame synthesis of metal-catalyzed SWNT,» *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, p. 7209, 2000.
- [40] B. A. W. H. J. a. R. D. Kitiyanan, «Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts,» *Chemical Physics Letters*, vol. 317, p. 497–503, 2000.
- [41] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, D. Wang y H. 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.
- [42] A. Ural, Y. Li y H. Dai, «Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces,» *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3464-3466, 2002.
- [43] S. K. R. M. Y. C. S. a. K. M. Maruyama, «Low temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol,» *Chemical Physics Letters*, vol. 360, pp. 229-234, 2002.
- [44] W. Kim, M. Shim, Y. Li, D. Wang y H. Dai, «Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon nanotubes,» *Nano Letters*, vol. 2, pp. 703-708, 2002.
- [45] S. Huang, C. X.Y. y 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.
- [46] T. J. G. H. T. H. R. T. K. a. M. K. Kato, «Single-walled carbon nanotubes produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition,» *Chemical Physics Letters*, vol. 381, pp. 422-426, 2003.
- [47] Y. Li, M. K. W. Rolandi y H. Dai, «Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method,» *Nanoletters*, vol. 4, pp. 317-312, 2004.

- [48] Y. Murakami, Miyauchi, O. T. M. y 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.
- [49] Futaba, M. D.N., N. T. K., M. Yumura y S. Iijima, «Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes,» *Science*, vol. 306, pp. 1362-1364, 2004.
- [50] D. E. Resasco, . Kitiyanan, W. Alvarez y . Balzano, «Method and apparatus for producing carbon nanotubes,» 2009.
- [51] IUPAC, «Porosity and pore size distribution of materials. Method of evaluation by gas adsorption,» 1992.
- [52] J. M. Fedeyko, D. G. Vlachos y R. 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.
- [53] T. Yanagisawa, K. K. T. Shimizu y C. Kato, «Silica-Based Mesoporous Molecular Sieves Derived from a Layered Polysilicate Kanemite,» *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, p. 988, 1990.
- [54] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli y J. Beck, «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,» *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [55] D. Zhao., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, «Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,» *Science*, vol. 548, p. 5350, 1997.
- [56] K.-Y. Shi, L. Li, Y. Yang, S.-Z. Shao y H.-Y. Wang, «PEI chemical modified multi-walled carbon nanotubes and NO adsorption behavior.,» *J. Harbin Inst. Technol.*, vol. 38, pp. 2199-2202, 2006.
- [57] R. Chang, Química, 11a. ed., W. College, Ed., McGraw Hill, 2013.
- [58] P. J. F. Harris, Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University press, 2009.
- [59] M. J. O'Donnell, Carbon Nanotube, Properties and Applications, Taylor & Francis Group, 2006.

- [60] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert y R. E. Smalley., «Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy,» *Nature*, vol. 384, pp. 147-150, 1996.
- [61] H. Dai, «Carbon nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, pp. 1035-1044, 2002.
- [62] P. M. Ajayan y T. W. Ebbesen, «Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes,» *Nature*, vol. 358, n° 6358, pp. 220-222, 1992.
- [63] P. N. A. T. D. C. a. R. S. T. Guo, «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization.,» *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.
- [64] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong y H. Dai, «Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999.
- [65] B. M.J., W. P.A., C. D.T., S. K.A. y S. 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.
- [66] J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, S. Jiménez-Sandoval y 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.
- [67] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert y R. Smalley, «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,» *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.
- [68] K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla y H. Nalwa, «Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibres,» *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, p. 665, 2004.
- [69] M. Chhowalla, K. Teo y 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.
- [70] C. P. J. X. e. a. J. Li, «Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications,» *Applied Physics Letters*, vol. 75, p. 367, 1999.

- [71] C. Bower, O. Zhou y W. Zhu, «Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 2767, 2000.
- [72] S. Sinnott, R. Andrews y D. Qian, «Model of carbon nanotube growth through,» *Chemical Physics Letters*, vol. 25, p. 315, 1999.
- [73] E. Prouzet y 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.
- [74] L. M. a. T. 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.
- [75] A. Harutyunyan, E. M. Fernandez, T. Tokune y . Pigos, «Methods for synthesis of high quality carbon single-walled nanotubes,» 2007.
- [76] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus y R. Saito, «Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy,» *Nanoletters*, 2005.
- [77] G. D. A. J. A. S. F. R. S. M.S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 40, pp. 2043-2061, 2002.
- [78] J. Huber, J. Romero, R. J.D y L. 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.
- [79] M. Lin, J. Tan y C. Boothroyd, «Dynamical observation of bamboo-like carbon,» *Nano Letters*, vol. 7, p. 2234, 2007.

## XII. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN.

A continuación se presentan los productos de investigación desarrollados durante la duración del programa de doctorado, los cuales incluyen:

- Trabajos Presentados en Congresos Internacionales.
- Publicaciones en Revistas Indizadas.



XXVI INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS

MRS MATERIALS RESEARCH SOCIETY  
Advancing materials. Improving the quality of life.



### SUPPORTED BIMETALLIC NANOALLOYS FOR THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF BIOGAS TO PRODUCE CARBON NANOSTRUCTURES.

J.M. Rivera Garnica<sup>1</sup>, F. Paraguay-Delgado<sup>2</sup>, E. M. Rivera-Muñoz<sup>3</sup>, N. L. Torres-García<sup>1</sup>, P. J. Vázquez-Salas<sup>1</sup>, O. Campuzano-Calderón<sup>1</sup>, J. Lara-Romero<sup>1</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Gral. Francisco J. Mugica S/N, Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Mich. Méx. manu.rivera.mr@gmail.com, <sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Avenida Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136, Chihuahua, Chi., Méx., <sup>3</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Blvd. Juriquilla 3001, Juriquilla, 76230 Juriquilla, Qro, Méx., <sup>4</sup>

Since its discovery, carbon nanostructures (nanotubes, nanofibers, graphene) have attracted great interest in the scientific community because of their unique and superior chemical, physical and mechanical properties making them suitable for many applications. The catalytic preparation of carbon nanostructures has a number of potential advantages over the arc and laser methods. In particular, Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD), produce nanotubes with fewer impurities and is an easily scalable process at low cost. This method usually requires highly contaminant and not renewable organic solvents as a carbon source, such as hydrocarbons. With the rising demand on bio-renewable carbon sources, biogas is a promising and sustainable option. It can be produced from various organic materials such as municipal, industrial, and agricultural waste. It contains methane (50-75vol%), carbon dioxide (19-38%) and hydrogen sulfide (1-2%). The challenge is to develop novel and resistant to sulfur poisoning catalysts. In this work, a highly active CoMo alloy supported on mesoporous silica SBA-15 was synthesized and used to grow carbon nanostructures in a CCVD reactor using biogas as a carbon source. The activity of heterogeneous catalysts and nanoalloys-based catalysts occurs at the surface atoms. Consequently, support materials maximize the surface area of a catalyst. Highly thermally stable SBA-15 support with high surface area (742 m<sup>2</sup>/g) was prepared by the sol-gel method. The bimetallic active phase was added by co-precipitation. A posterior phase reduction was used to obtain the supported nanoalloy. The catalyst and the products were studied by Transmission Electron Microscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-Ray Diffraction, Micro-Raman Spectroscopy and Nitrogen Physisorption. The bimetallic nanoalloy showed a uniform dispersion on the mesoporous support and showed high activity to producing carbon nanotubes and nanofibers from biogas.

**Keywords:** carbon nanostructures, catalysis, biogas

## SYNTHESIS AND MECHANISM OF THE CATALYTIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION GROWTH OF CARBON NANOSTRUCTURES OVER Ni/SBA-15 CATALYSTS: EFFECT OF THE SUPPORT.

J.M. Rivera Garnica<sup>1</sup>, F. Paraguay-Delgado<sup>2</sup>, E. M. Rivera-Muñoz<sup>3</sup>, N. L. Torres-García<sup>1</sup>, P. J. Vázquez-Salas<sup>1</sup>, J. Lara-Romero<sup>1</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060, Morelia, Mich. Méx. manu.rivera.mr@gmail.com

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Avenida Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136, Chihuahua, Chi., Méx.

<sup>3</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Blvd. Juriquilla 3001, Juriquilla, 76230 Juriquilla, Qro, Méx.

Carbon nanostructures are one of the most functional materials, due to their outstanding electrical and mechanical properties and its applications in many fields have been widely discussed. Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) is one of the most controllable and efficient methods 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 temperature. The morphology of the products highly depends on the selection of these variables. Ordered mesoporous silica SBA-15 has been used as catalyst support due to its morphology and other specific properties. Mesoporous SBA-15 has a hexagonal array of tubular channels, have pore diameters between 5 to 30 nm, high surface area (742 m<sup>2</sup>/g), thicker pore walls than other similar materials like MCM-41 and HMS and therefore more thermal stability. The interaction between the metallic active phase and the catalytic support has been poorly studied. A highly active nickel catalyst supported on mesoporous silica was prepared and its catalytic activity was tested in a CCVD reactor using methanol as carbon source at 800°C. In this work, we demonstrate that the catalytic support plays a vital role on the final morphology of the carbon nanostructures conducting to two different mechanisms, producing carbon nanorods (Ni/SBA-15 catalyst) and graphitized onion-like nanostructures (Ni bulk catalyst). Catalysts and carbon nanostructures were analyzed using nitrogen adsorption isotherms, transmission electron microscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-Ray Diffraction, and Micro-Raman Spectroscopy.

**Keywords:** nickel, supported catalysts, carbon nanostructures

## IN-SITU HEATING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY ANALYSIS OF MULTILAYER MoS<sub>2</sub> OBTAINED VIA HYDROTHERMAL SYNTHESIS.

IN-SITU HEATING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY ANALYSIS OF MULTILAYER MoS<sub>2</sub> OBTAINED VIA HYDROTHERMAL.

J.M. Rivera Garnica<sup>1</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>1</sup>, R. Mendoza-Cruz<sup>2</sup>, L. Bazán-Díaz<sup>3</sup>, J.J. Velázquez-Salazar<sup>3</sup>, M. Miki-Yoshida<sup>4</sup>, M.J. Yacamán<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060, Morelia, Mich. Méx. manu.rivera.mr@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico Superior de Puruándiro, Puruándiro, Carretera Puruándiro Galeana Km 4.3, 58532 Puruándiro, Mich., Méx.

<sup>3</sup>Department of Physics & Astronomy, University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, TX 78249, United States

<sup>4</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Avenida Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136, Chihuahua, Chi., Méx.

Transition metal dichalcogenides (TMDC) have been attracting the attention of many scientists in the past years due to its versatile properties. Molybdenum disulphide (MoS<sub>2</sub>) is one of the most typical TMDCs. It has been used mainly as a hydrotreating catalyst in the treatment of refined petroleum products to remove heteroatoms and in the cracking of aromatic molecules. The catalytic activity of MoS<sub>2</sub> is strongly dependant on the microstructure. The identification of the active sites in heterogeneous catalyst is achieved by atomically resolving the surface of the material. However, temperature-dependant surface analysis of this type of catalysts are still poorly studied. Here we report the analysis of the temperature-dependant microstructural behaviour of the multilayered MoS<sub>2</sub>.

The nanostructured samples were synthesized in a two-step experimental process. First, the molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) phase were prepared using two different hydrothermal routes using ammonium heptamolybdate as a precursor. The MoO<sub>3</sub> material were sulfidized under a gaseous H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S mixture to obtain the multilayered MoS<sub>2</sub> material. XRD patterns were performed to identify the crystal structure of the materials. The samples were studied by in-situ Transmission Electron Microscopy using a JEOL ARM 200F atomic resolution microscope equipped with a heating holder, at a temperature ranging from 20°C to 600°C. We observed a slightly reduction on the disorder of the MoS<sub>2</sub> layers at higher temperatures.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>, catalyst, in-situ TEM

## SYNTHESIS OF TRI-METALLIC NANOCATALYSTS OVER MESOPOROUS SILICA SBA-15 FOR THE HYDRODESULFURATION OF DIBENZOTIOPHENE

N.L. Torres-García<sup>1</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>1</sup>, T.A. Zepeda-Partida<sup>2</sup>, B. Pawelec<sup>3</sup>, J.L.G. Fierro<sup>3</sup>, J.M. Rivera-Garnica<sup>1</sup>, P.J. Vazquez-Salas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Posgrado de Ingeniería Química, edif. V, C.U. Gral. Francisco J. Múgica s/n, C.P. 58060, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México

<sup>2</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22800, Ensenada, Baja California, México

<sup>3</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/Marie Curie 2, L 10, Cantoblanco, 28049, Madrid, España

Mesoporous silica SBA 15 has been widely used as catalytic support in hydrotreating processes of petroleum gas oil fractions due to their properties, such as pore diameter (60-100 Å), high surface area even larger than those of common supports such as  $\alpha$ -Alumina. The first study of P-modified alumina and alumina-supported RuNiMo catalysts, which were tested in simultaneous reactions of hydroaromatization (HDA), hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN), showed that the catalysts were more active than a NiMo catalyst commercial, however, did not present a good dispersion of the active phases, reason why it is considered that would obtain better results of activity without calcining. The addition of a chelating agent such as citric acid has been studied in the synthesis of a CoMo catalyst, where the chelating agent did not show structural change in the catalyst, permitted a better dispersion of the active phases and, demonstrated a very high activity in HDS.

In this work, tri-metallic nanocatalysts based on sulphides of transition metals Ru, Mo and Ni supported on mesoporous silica SBA-15 were synthesized, with Ru/(Ni+Mo) atomic ratios of 0.1, 0.2, 0.4 and 0.6 and using a chelating agent (citric acid) to enhance dispersion of the active phases. The catalysts have been tested in the hydrodesulfurization (HDS) reaction of dibenzothiophene (DBT) to evaluate the efficiency in sulfur removal. The tri-metallic catalysts Ru<sub>x</sub>MoNi with the lowest atomic ratio, have shown superior catalytic activity compared to catalysts with higher atomic ratio. The interaction of the chelating agent improved the activity, resulting superior to NiMo based catalysts, considered one of the most active for the HDS reaction of DBT. The results for characterization techniques (Raman, DRIFTS CO, HRTEM and SEM) have also shown that there was a better dispersion of the phases and it improves the catalyst physicochemical properties increasing the catalytic activity.

**Keywords:** mesoporous silica SBA-15, chelating agent, hydrodesulfurization

N.L. Torres-García<sup>1</sup> / R. Huirache-Acuña<sup>1</sup> / T.A. Zepeda-Partida<sup>2</sup> / B. Pawelec<sup>3</sup> / J.L.G. Fierro<sup>3</sup> / P.J. Vázquez-Salas<sup>1</sup> / R. Maya-Yescas<sup>1</sup> / J.M. Rivera-Garnica<sup>1</sup>

# Trimetallic Ru<sub>x</sub>MoNi Catalysts Supported on SBA-15 for the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene

<sup>1</sup> Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, 58060 Morelia, México, E-mail: nidialibia.tg@gmail.com, rafael\_huirache@yahoo.it

<sup>2</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, 22800 Ensenada, Mexico

<sup>3</sup> Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Catálisis de Petroleoquímica, c/Marie Curie 2, L. 10, Cantoblanco, 28049, Madrid, España

## Abstract:

In this work, novel trimetallic catalysts based on transition metal sulphides (Ru, Mo and Ni) supported on SBA-15 were synthesized. Citric acid (CA) was used as chelating agent in order to enhance the dispersion of the active phase and minimize the metal-support interaction. Sulfided catalysts were evaluated in the reaction of hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) at 320 °C and 54.5 atm of total H<sub>2</sub> pressure. The effects of different Ru/(Ni + Mo) atomic ratios on the active phase were studied. The catalysts were characterized using Micro-Raman spectroscopy, DRIFTS, XRD, XPS, HR-TEM and SEM techniques. Results have shown that there was a better dispersion of the metallic phases, which improves the physicochemical properties of the catalysts, increasing the catalytic activity. The trimetallic Ru<sub>x</sub>MoNi catalyst with the lowest atomic ratio, have shown superior catalytic activity compared to their higher atomic ratio counterparts. The interaction of the chelating agent improved the catalytic activity, which was superior to that observed for NiMo based catalysts, considered one of the most active hydrotreating catalysts.

**Keywords:** chelating agent, hydrodesulfurization, mesoporous SBA-15, metal sulfide, ruthenium

**DOI:** 10.1515/ijcre-2017-0264

**Received:** December 31, 2017; **Revised:** April 20, 2018; **Accepted:** May 13, 2018

## ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN.

- Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua, México. Febrero – Mayo 2014.
- International Center for Nanotechnology and Advanced Materials (ICNAM) at the University of Texas at San Antonio, S.A., Tx, U.S. 2016 – 2017.

## Ponencias Técnicas y Publicaciones en Congresos Nacionales:

- José Manuel Rivera Garnica, Rafael Huirache Acuña, Javier Lara Romero, Francisco Paraguay Delgado, "Preparación de un catalizador bimetálico de Cobalto-Molibdeno soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 para la síntesis de nanotubos de carbono." Tercera Reunión de la División de Materia Condensada de la Sociedad Mexicana de Física, UNAM Morelia, septiembre, 2014.
- José Manuel Rivera Garnica, Rafael Huirache Acuña, Javier Lara Romero, Francisco Paraguay Delgado "Síntesis De Nanotubos De Carbono en un Sistema CVD Utilizando Co-Mo/Sba-15 Como Catalizador." 11º. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Noviembre del 2014. Instituto de Investigaciones en Materiales, U.M.S.N.H, Morelia, Mich. ISSN 2448-6892

- José Manuel Rivera Garnica, Rafael Huirache Acuña, Javier Lara Romero, Francisco Paraguay Delgado, Eric Rivera Muñoz. "Preparación de Catalizadores de Sílice Mesoporosa SBA-15 para la síntesis de nanoestructuras de carbono en un Reactor CVD". 12º. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Noviembre del 2015. Instituto de Investigaciones en Materiales, U.M.S.N.H, Morelia, Mich. ISSN 2448-6892

- "Síntesis y Mecanismo de Formación de Nanoestructuras de Carbono en un Reactor CVD utilizando Ni/SBA-15 como catalizador."13º. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales, U.M.S.N.H, 2016, Morelia, Mich. ISSN 2448-6892

- N.L. Torres García, R. Huirache Acuña, t.A. Zepeda Partida, J.M. Rivera Garnica, P.J. Vázquez Salas, "Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno sobre catalizadores mixtos de RuMoSx/SBA-15".

13º. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales.16-18 de Noviembre del 2016. Instituto de Investigaciones en Materiales, U.M.S.N.H, Morelia, Mich. ISSN 2448-6892

- "Catalizadores de Ru<sub>x</sub>MoNi soportados en sílice mesoporosa SBA-15 y su aplicación en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno." Nidia Libia Torres García, Rafael Huirache Acuña, Trino Armando Zepeda Partida, Bárbara Teresa García Pawelec, José Manuel Rivera Garnica, Pedro Giovanni Vázquez Salas

XXXVIII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. 9-12 Mayo, 2017. ISBN 978-607-95593-5-9

- N.L. Torres García, R. Huirache Acuña, T.A. Zepeda Partida, J.M. Rivera Garnica, P.J. Vázquez Salas, "Diseño de Catalizadores RuMoNi Soportados en Sílice Mesoporosa SBA 15 y su Aplicación en la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno ".13º. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales.16-18 de Noviembre del 2016. Instituto de Investigaciones en Materiales, U.M.S.N.H, Morelia, Mich. ISSN 2448-6892

- "Síntesis y Mecanismos de Nucleación de nanobarras de carbono en un reactor CVD utilizando Ni/SBA-15 como catalizador".José Manuel Rivera Garnica, Francisco Paraguay Delgado, Eric Mauricio Rivera Muñoz, Nidia Libia Torres García, Javier Lara Romero, Pedro Giovanni Vázquez Salas, Rafael Huirache

XXXVIII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, 2017. ISBN 978-607-95593-5-9

- "Estudio de la Incorporación de Quelantes en catalizadores de NiMo sopotados en Ti-HMS y su aplicación en hidrodesulfuración."

Pedro Giovanni Vázquez Salas, Rafael Huirache Acuña, Trino Armando Zepeda Partida, Gabriel Alonso Nuñez, José Luis García Fierro, Bárbara Teresa García Pawelec, Eric Mauricio Rivera Muñoz, Nidia Libia Torres García ,José Manuel Rivera Garnica

XXXVIII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química.9-12 Mayo, 2017.ISBN 978-607-95593-5-9

- - "Técnicas Avanzadas En Microscopía Electrónica Para La Caracterización Del Nopal".

12º. Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación  
Secretaría de Innovación, Ciencia y Desarrollo Tecnológico, Michoacán (SICDET), Morelia, Mich.  
2017. ISSN 04- 2017- 122014353600-101

- José Manuel Rivera Garnica, Omar Campuzano Calderón, Eric Mauricio Rivera Muñoz, Javier Lara Romero, Rafael Huirache Acuña. "Diseño de catalizadores para la transformación de biogás en Nanoestructuras de carbono."

XXXIX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. Mayo, 2018. ISBN en trámite.

### **Publicaciones en Congresos Internacionales y artículos indizados.**

- "Supported Bimetallic Nanoalloys for the catalytic decomposition of Biogas to produce carbon nanotubes."

J. M. Rivera Garnica, F. Paraguay-Delgado, E. M. Rivera-Muñoz, N. L. Torres-García, P. J. Vázquez-Salas, J. Lara-Romero, R. Huirache-Acuña.

XXVI International Materials Research Congress, Materials Research Society, 2017

- "Synthesis and Mechanism of the Catalytic Chemical Vapor Deposition Growth of Carbon Nanostructures over Ni/SBA.15 catalysts: Effect of the Support."

José Manuel Rivera Garnica, Francisco Paraguay Delgado, Eric Mauricio Rivera Muñoz, Nidia Libia Torres García, Pedro Giovanni Vázquez Salas, Javier Lara Romero, Rafael Huirache Acuña

XXVI International Materials Research Congress, Materials Research Society, 2017

- "In-situ heating transmission electron microscopy analysis of multilayer MoS<sub>2</sub> obtained via hydrothermal synthesis."

J.M. Rivera Garnica, R. Huirache-Acuña, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, J.J. Velázquez-Salazar, M. Miki-Yoshida, M.J. Yacamán .

XXVI International Materials Research Congress, Materials Research Society, 2017

- "Synthesis of Trimetallic nanocatalysts over mesoporous silica SBA-15 for the hydrodesulfuration of bibenzothiophene."

Nidia Libia Torres García, Rafael Huirache Acuña, Trino Armando Zepeda Partida, Barbara Pawelec, José Luis García Fierro, José Manuel Rivera Garnica, Pedro Giovanni Vázquez Salas

### **PONENCIAS.**

- "Aplicaciones de la Nanotecnología en la Industria Alimentaria"

Instituto Tecnológico Superior de Puruándiro, Michoacán, 2016

- “Transformación Catalítica de Biogás en Nanoestructuras de Carbono e Hidrógeno”

7º. Coloquio de Energía, Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Hidalgo, Sahuayo, 2017.

- “Técnicas Avanzadas En Microscopía Electrónica Para La Caracterización Del Nopal”.

12º. Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación  
Secretaría de Innovación, Ciencia y Desarrollo Tecnológico, Michoacán (SICDET), Morelia, Mich.  
2017.

- **“Design of Tri-metallic catalysts supported on mesoporous silica for the hydrodesulfurization of fossil fuels.”**

2º. Congreso Internacional de Energía.  
Academia Mexicana de Energía A.C. Cd. México, 2017

-**“Estudio de Catalizadores RuMoNi soportados sobre SBA-15 para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.”**

VI Congreso Internacional de Catálisis.  
Desarrollo Sustentable Impulsado por la Catálisis.  
Monterrey, N.L., 2017