

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A. C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Síntesis, caracterización y propiedades
fisicoquímicas de materiales nanoporosos
de carbono**

Tesis que presenta

Eduardo Terrés Rojas

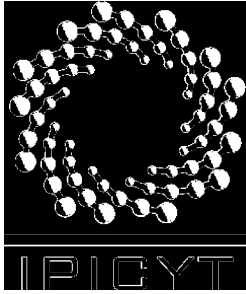
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de
Nanociencias y Nanotecnología

Codirectores de la Tesis:

Dr. Mauricio Terrones Maldonado
Dr. Humberto Terrones Maldonado
Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

San Luis Potosí, S.L.P., Octubre de 2006



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de materiales nanoporosos de carbono**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **Eduardo Terrés Rojas** y aprobada el **30 de agosto de 2006** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados para la Tecnología Moderna del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

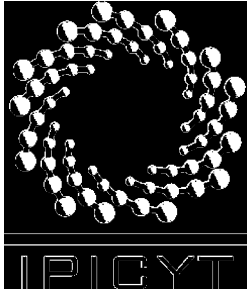
Dr. Mauricio Terrones Maldonado
(Codirector de la tesis)

Dr. Humberto Terrones Maldonado
(Codirector de la tesis)

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel
(Codirector de la tesis)

Dr. Fernando J. Rodríguez Macías
(Comité tutorial)

Dr. Miguel Torres Rodríguez
(Comité tutorial)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanoestructuras de la División de Materiales Avanzados para la Tecnología Moderna del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., bajo la codirección del Dr. Mauricio Terrones M. y del Dr. Humberto Terrones M.

Durante la realización de la tesis el autor recibió todas las facilidades y apoyo del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 018 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 16 días del mes de octubre del año 2006, se reunió a las 10:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Humberto Terrones Maldonado	Presidente	IPICYT
Dr. Mauricio Terrones Maldonado	Secretario	IPICYT
Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías	Sinodal	IPICYT
Dr. Miguel Torres Rodríguez	Sinodal externo	UAM-Azc

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

sustentó el C.

Eduardo Terrés Rojas

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis, Caracterización y Propiedades Físicoquímicas de Materiales Nanoporosos de Carbono

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Humberto Terrones Maldonado
Dr. Mauricio Terrones Maldonado
Dr. José Manuel Domínguez Esquivel (IMP)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 13:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fé el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 16 días del mes octubre de 2006.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


L.C.C. Ivonne Lisette Cuevas Velez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares



DEDICATORIAS

A mi familia: Elba y Ángel,

A mis papas Dionisia y Armando

Por su apoyo incondicional y permitirme hacer lo que más me gusta.

AGRADECIMIENTOS

Mis más profundo agradecimiento a las instituciones que me apoyaron en la realización de esta tesis, pero de manera especial a las personas, que me ayudaron e intervinieron para que esta tesis pudiera verse concretada.

Instituto Potosino de Investigación Científica Y Tecnológica

Departamento de Materiales Avanzados para la Tecnología Moderna

A mis asesores: Dr. Mauricio Terrones y Humberto Terrones por darme la oportunidad de trabajar con ellos. Y a los proyectos: W-8001-millennium initiative, 36365-E, 37589-U, 41464-Inter American Collaboration, 42428-Inter American Collaboration.

Dr. Emilio Muñoz

Instituto Mexicano del Petróleo

Dirección de Investigación y Posgrado, Programa de Ingeniería Molecular

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Dr. Vicente Garibay, Laboratorio de Microscopia Electrónica

Dra. Ma. Elena Llanos, Laboratorio de Caracterización Molecular

Dr. Carlos Ángeles Chávez

Marcelina Chávez Estrella, Área de Microscopia Electrónica de Barrido

Abdias Sánchez Pérez y M. C Armando Vázquez, Área de Texturas

Víctor Manuel Menéndez Ayala, Área de Difracción de Rayos X

Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco

Dr. Miguel Torres Rodríguez,

M. Q. Lidia López Pérez

Instituto Tecnológico de Cd. Madero

Dr. Aarón Melo Banda

Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Germany

Dr. M. Hirscher

Dra. B. Panella,

Shinshu University, Faculty of Engineering, Japan

Prof. M. Endo,

Dr. Y.A. Kim,

Dr. T. Hayashi

**Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science,
Japan**

Dr. Y.B. Li,

Dr. Y. Bando,

Prof. D. Golberg

**International Center for Young Scientists (ICYS), National Institute for
Materials Science, Japan**

Dr. A. Vinu,

Dr. A. Gloter

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	xi
Lista de figuras	xiii
Resumen	xxvi
Abstract	xxvii
INTRODUCCIÓN	1
1. MATERIALES NANOPOROSOS Y NANOTUBOS DE CARBONO	3
1.1 Silicatos micro y mesoporosos	3
1.1.1 Aplicaciones de silicatos mesoporosos	16
1.2 Nanotubos de carbono	19
1.3 Carbono nanoporoso	27
1.4 Nanomateriales curvados	39
1.4 Referencias	46
2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOPOROSOS	66
2.1 Técnicas de caracterización	66
2.1.1 Difracción de rayos X	66
2.1.2 Adsorción de N ₂	69
2.1.2.1 Método BET	73
2.1.2.2 Método BJH	76
2.1.2.3 Cálculo del tamaño de mesoporoso y área específica para estructuras hexagonales	77
2.1.3 Microscopia electrónica de transmisión	85
2.1.3.1 Geometría del microscopio electrónico de transmisión	87
2.1.4 Microscopia electrónica de barrido	89
2.1.5 EELS	90

2.1.6	Espectroscopia Raman	93
2.2	Síntesis y caracterización de silicatos nanoporosos	95
2.2.1	Silicoaluminato microporoso: Zeolita Y	95
2.2.2	Silicato mesoporoso MCM-48	98
2.2.3	Silicato mesoporoso MCM-41	102
2.2.4	Silicato mesoporoso SBA-15	104
2.3	Síntesis y caracterización de carbono nanoporoso	108
2.3.1	Método 1: Sacarosa	108
2.3.1.1	Carbono nanoporoso CM-MCM48	111
2.3.1.1.1	Estabilidad del carbono nanoporoso CM-MCM48	117
2.3.1.2	Carbono nanoporoso CM-SBA15	122
2.3.2	Método 2: Acrilonitrilo	125
2.3.2.1	Carbono nanoporoso PAN-SBA15	126
2.3.3	Método 3: Materiales compuestos silicato-carbono nanoporoso	126
2.3.3.1	Silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM41	126
2.3.3.2	Silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM48	132
2.3.4	Método 4: Nanofibras de carbono	134
2.3.4.1	NiMoC-CNF-PAN-MCM41	136
2.3.4.2	NiC- CNF-PAN-MCM48	140
2.3.4.3	NiC- CNF-Zeolita Y	142
2.4	Resultados y discusión	144
2.5	Conclusiones	149
2.6	Referencias	151
3.	PROPIEDADES CATALÍTICAS DE SISTEMAS COMPLEJOS: SILICATO-CARBONO NANOPOROSO, NANOFIBRAS DE CARBONO Y CARBUROS METÁLICOS	155
3.1	Antecedentes	155
3.2	Evaluación catalítica: hidrogenación de n-octano	161
3.3	Resultados y discusión	163
3.4	Conclusiones	175
3.5	Referencias	178

4. APLICACIÓN DE CARBONO NANOPOROSO COMO CAPACITOR ELECTROQUÍMICO	181
4.1 Antecedentes	181
4.2 Desarrollo experimental	192
4.3 Resultados y discusión	193
4.4 Conclusiones	206
4.5 Referencias	207
5. APLICACIÓN DE CARBONO NANOPOROSO PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	210
5.1 Antecedentes	210
5.2 Desarrollo experimental	215
5.3 Resultados y discusión	218
5.4 Conclusiones	224
5.5 Referencias	226
6. NANOESFERAS POROSAS DE BN: PROPIEDADES DE EMISIÓN DE CAMPO	232
6.1 Antecedentes	232
6.2 Desarrollo experimental	238
6.3 Resultados y discusión	239
6.4 Conclusiones	245
6.5 Referencias	246
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO	248
ANEXO: Hydrogen storage in spherical nanoporous carbons	252

Lista de tablas

1.1	Efecto de la longitud de cadena del agente tensoactivo sobre el tamaño de poro de los materiales, localización del pico d_{100} de difracción de rayos X, parámetro de red a_0 de la celda unitaria hexagonal y capacidad de adsorción de benceno de MCM-41	7
1.2	Propiedades físicas de varios materiales silicatos mesoporosos	15
1.3	Propiedades térmicas de espumas de carbono poroso comparadas con las propiedades térmicas de otros materiales	27
1.4	Análisis elemental, área específica y volumen de poro de las zeolitas Y, β y L con sus correspondientes replicas	30
1.5	Estructura porosa de carbono polimérico preparado dentro de la estructura porosa de zeolita Y	30
1.6	Efecto de las condiciones de deposición en la estructura porosa de carbones preparados por CVD en los canales de la zeolita Y	31
1.7	Propiedades estructurales de los compuesto SBA-15/ carbono	37
1.8	Propiedades estructurales de los carbones	37
1.9	Propiedades físicas de varios carbones mesoporosos	38
2.1	Propiedades texturales de los silicatos nanoporosos sintetizados	107
2.2	Propiedades texturales de las muestras de carbono nanoporoso CM-MCM48	112
2.3	Relación I_D/I_G a diferentes temperaturas de tratamiento del carbono nanoporoso CM-MCM48	119
2.4	Análisis de las propiedades texturales del silicato nanoporoso MCM-41 puro y recubierto con carbono	130
2.5	Propiedades texturales de silicatos, carbones y silicato-carbono nanoporosos sintetizados	146
4.1	Resumen de propiedades de capacitancia para el sistema CM-MCM48 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$	205

5.1	Propiedades texturales y de almacenamiento de hidrógeno de las muestras de carbono nanoporoso CM-MCM48	220
5.2	Algunas características y capacidad de adsorción de hidrógeno para diferentes carbones activados	221
5.3	Características texturales de carbones nanoestructurados ordenados	221

Lista de figuras

1.1	Ejemplos de materiales micro-, meso- y macroporosos, mostrando el dominio del tamaño de poro y las distribuciones de tamaño de poro típico	3
1.2	Representación esquemática de los procesos involucrados en la refinación del petróleo	4
1.3	Micrografías de microscopia electrónica de transmisión de varios materiales MCM-41 con diferentes tamaños de poro (a) 20, (b) 40, (c) 65 y (d) 100 Å	6
1.4	Patrón de difracción de Rayos X de A) MCM-41, B) MCM-48, C) Material laminar sin calcinar y D) Octámero cúbico	7
1.5	Espectros de ^{29}Si RMN de A) MCM-41, B) MCM-48, C) Material laminar sin calcinar y D) Octámero cúbico obtenidos a diferentes relaciones tensoactivo/Si	7
1.6	Fases mesoporosas de la familia M41S en el sistema $\text{C}_{16}\text{TMA}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$	8
1.7	Nuevos materiales mesoporosos con diferentes morfologías de partículas, obtenidos con el uso de distintos co-solventes: A y C con metanol, B y D con etanol, E y G con propanol, F y H con acetona	9
1.8	Esquema general para las reacciones de autoensamble con diferentes tensoactivos y especies inorgánicas	10
1.9	Imágenes de (a) microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, (b) microscopia electrónica de barrido y (c) y diagramas de orientación de partículas con 54 o 74 caras del material mesoporoso SBA-1	11
1.10	Micrografías de microscopia electrónica de transmisión de SBA-15 con diferentes tamaños de poro: (A) 60, (B) 89, (C) 200 y (D) 260 Å; y el patrón de difracción de rayos X de la muestra A (E) sin calcinar y (F) calcinado	11
1.11	Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de SBA-6, con sus correspondientes transformadas de Fourier, a) [100]; b) [110]; c) [111]; y d) [210]	12

1.12	a) Modelo en 3D de una estructura de poros bimodal en SBA-6. La estructura en 3D es obtenida del mapeo del potencial electroestático, mostrando una caja A grande y pequeñas cajas B asociadas con los poros grandes y pequeños. b) dibujo esquemático del arreglo de las cajas A y B en una estructura tipo A_3B	13
1.13	Micrografías de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de SBA-16, con sus correspondientes transformadas de Fourier, a) [100]; b) [110]; y c) [111]	14
1.14	a) Imagen directa en 3D de la estructura de poros de SBA-16. El mapa del potencial electroestático paralelo a (100) atraviesa el centro de la celda, b) arreglo en 3D de una cavidad y su interconexión, lo negro corresponde a la cavidad, y c) superficie de la principal cavidad de SBA-16	14
1.15	Esquema de indexación que muestra el procedimiento de plegado para crear nanotubos a partir de hojas planas de grafeno. a_1 y a_2 son los vectores de la red primitiva de la red hexagonal. La posición y la longitud del vector R , conecta un origen al punto de la red que define el índice del nanotubo, determina la helicidad y el diámetro del tubo. Todos los nanotubos tipo (n,n) forman tubos “armchair” y todos los tubos $(n,0)$ son tubos “zigzag”	19
1.16	a) Estructura esquemática de hojas de grafeno. Nanotubos de una sola pared pueden ser formados plegando la hoja a lo largo del vector. Los dos vectores base a_1 y a_2 son mostrados. Doblamiento de los vectores $(8,8)$, $(8,0)$ y $(10,-2)$ para dar tubos b) “armchair”, c) “zigzag” y d) quiral, respectivamente	20
1.17	Representación idealizada simulada por computadora de MWNT's libres de defectos	21
1.18	Caricatura de varias formas de nanotubos producidos por variaciones en el proceso de arco eléctrico: a) tubo con ambos extremos cerrados, b) tubo con diámetros diferenciados, c) “buckyonion”, d) erizos de mar, e) nanotubos tipo bambú, f) collar con cuentas de “buckyonion”, g) cono hilado. h) cable de teléfono e i) conectores y trípodes	24
1.19	Imagen de microscopia electrónica de barrido mostrando MWNTs hechos por pirolisis de triazina como precursor y partículas de Co como catalizador	26

1.20	Imagen de microscopia electrónica de transmisión de alta (HRTEM) resolución de manojos de SWNT producidos por arco eléctrico usando Ni-Y como catalizador	26
1.21	Micrografías de microscopia electrónica de barrido de espumas de carbono poroso con diferentes densidades: A < B < C < D, todas las muestras carbonizadas a 1000 °C	28
1.22	Representación esquemática de las redes y canales de poros en la zeolitas β , Y y L	29
1.23	Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas, compuestos zeolita resina y replicas de (a) zeolita Y, (b) zeolita β y (c) zeolita L. De abajo hacia arriba en las graficas (a) y (b) se muestran patrones de difracción de las zeolitas, los compuestos zeolita-resina pirolizados a 500 y 900 °C, y sus correspondientes replicas en el mismo orden. En la gráfica (c) la zeolita L, los compuestos zeolita L resina pirolizados a 500 y 900 °C y sus correspondientes replicas	29
1.24	Micrografia de microscopia electrónica de transmisión del carbono producido por CVD de propileno dentro de los poros de la zeolita Y	31
1.25	(a) Patrón de difracción de la zeolita Y; (b) carbono microporoso preparado por Ma <i>et al.</i> , 2000, y (c) carbono microporoso preparado por Ma <i>et al.</i> , 2001.	31
1.26	a) SEM del ópalo poroso de SiO ₂ , b) modelo de la superficie del ópalo inverso, c) SEM de una superficie de fractura de carbono grafítico obtenido por el método del ópalo inverso y d) TEM de campo claro de una pared grafítica delgada de ópalo inverso, llamada grafito cúbico	32
1.27	Representación esquemática del procedimiento de síntesis de carbono mesoporoso desarrollado por Ryoo, (a) el silicato mesoporoso tipo MCM-48 usado como molde molecular, (b) MCM-48 después de la carbonización completa de sacarosa dentro de sus poros y (c) CMK-1 obtenido por remoción de las paredes de sílice después de la carbonización	34
1.28	Cambios en los patrones de difracción de Rayos X durante la síntesis de CMK-1: (a) silicato mesoporoso MCM-48 usado como molde molecular, (b) MCM-48 después de la carbonización completa dentro de sus poros, (c) CMK-1 obtenido por remoción de las paredes de sílice. y (d)	34

micrografía de microscopia electrónica de trasmisión del carbono mesoporoso ordenado CMK-1	
1.29 a) Micrografía de microscopia electrónica de trasmisión del carbono mesoporoso ordenado tipo CMK-3, y b) su respectivo patrón de difracción de rayos X y del silicato mesoporoso SBA-15 usado como molde molecular	36
1.30 Representación esquemática de la estructura del carbono CMK-5	36
1.31 Imagen de microscopia electrónica de trasmisión del carbono mesoporoso SNU-1	38
1.32 a) Tres hojas de grafeno separadas 3.35 Å para formar grafito; b) vista superior de la hoja de grafeno, con los anillos hexagonales de carbono	40
1.33 Tres geometrías 2-D en 3 dimensiones, a) geometría Euclidiana $K = 0$ (plano); geometría esférica $K > 0$; c) un catenoide es un ejemplo de geometría hiperbólica en la cual todos los puntos tienen $K < 0$ (puntos “silla de montar”, K es la curvatura gaussiana)	42
1.34 a) Cuatro celdas cúbicas P (primitivas) de la superficie mínima periódica triple (TPMS) decorada con grafito usando anillos hexagonales y octagonales de carbono (192 átomos por celda cúbica); b) La celda P de TPMS	43
1.35 a) G (giroide) de TPMS; b) una celda cúbica de G TPMS decorada con grafito usando anillos hexagonales y octagonales de carbono (384 átomos por celda cúbica); c) D (diamante) de TPMS; una celda cúbica de D TPMS decorada con grafito usando anillos hexagonales y octagonales de carbono (768 átomos por celda cúbica)	43
1.36 Micrografía de microscopia electrónica de trasmisión de una región esponjosa de una película de carbono nanoestructurado (ns-C) producido en presencia de isopropóxido de molibdeno	45
2.1 Demostración de la ley de Bragg	68
2.2 Se ilustra la diferencia entre la absorción y la adsorción	70
2.3 Tipos de isotermas de adsorción de van der Waals	72
2.4 Tipos de histéresis	72

2.5	(a) Representación esquemática de la estructura de sólidos mesoporosos hexagonales, y (b) celda unitaria de la fase sólida	78
2.6	Gráfica comparativa de la isoterma de referencia con la isoterma experimental	84
2.7	Reacciones e interacciones de un haz de electrones incidiendo en un sólido	85
2.8	Esquema de la columna típica del microscopio electrónico de transmisión	88
2.9	Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido	90
2.10	Espectro EELS de nanotubos de óxido de vanadio	92
2.11	Espectro EELS de diferentes materiales de carbono: grafito, C60 y diamante en lo que se puede apreciar la diferencia en la estructura fina del pico de adsorción	92
2.12	Espectro Raman de un nanotubo tomado sobre un amplio intervalo de frecuencias usando un $E_{\text{laser}} = 1.58 \text{ eV}$ de excitación (785 nm), se muestra los modos de vibración RBM, la banda D, la banda G y la banda G'. Modos de segundo orden también son observados. Los rasgos marcados con * a 303, 521 y 693 cm^{-1} son del sustrato Si/SiO ₂ y son usados para la calibración del espectro Raman del nanotubo	94
2.13	Representación tridimensional de la zeolita Y	95
2.14	Patrón de difracción de la Zeolita Y.	96
2.15	Distribución de diámetro de poro de la zeolita Y con sus correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N ₂	96
2.16	Imagen de microscopia electrónica de Transmisión de la zeolita Y en la que se observa el arreglo cúbico de poros con una distancia interplanar de 1.3 nm	97
2.17	Imagen de microscopia electrónica de barrido de la zeolita Y en las que se pueden apreciar partículas de aproximadamente 1 μm	98
2.18	Representación esquemática de la superficie giroide (MCM-48). La unidad asimétrica de la superficie giroide puede ser descrita como una sección un octaedro regular truncado (caja sodalita).	99

La superficie giroide divide la caja sodalita en dos, seis cortes de las ocho cara hexagonales de la caja sodalita. Las restantes dos caras hexagonales, localizadas del lado opuesto de la caja sodalita, dan la localización de los rodillos del tensoactivo (c). Repitiendo las unidades sodalita 16 veces vía una serie de rotaciones 2-fold, el volumen de la celda unitaria es construido. La caja sodalita no es en si misma la unidad fundamental de repetición (volumen asimétrico) la cual es obtenida subdividiendo la caja en seis partes (primero dividir perpendicularmente a la mitad a [111], entonces en tres a lo largo de los planos (-12-1) y (11-2). La unidad básica tiene un volumen de (1/96) de la celda unitaria y replica para producir la superficie giroide de acuerdo al grupo espacial $Ia3d$ (a) y desde otro punto de vista (c) y desde un punto ligeramente diferente (d). El origen es tomado al centro de la caja sodalita

2.19	Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso MCM-48	100
2.20	Distribución de diámetros de poro de MCM-48 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N ₂	100
2.21	Micrografía de transmisión con un arreglo cuadrado (2D) de poros dentro del silicato mesoporoso MCM-48	101
2.22	Micrografía de barrido del silicato mesoporoso MCM-48 mostrando las partículas cuasi-esféricas de este material mesoporoso	101
2.23	Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso MCM-41	102
2.24	Distribución de diámetro de poro de MCM-41 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N ₂	103
2.25	Imágenes de microscopia electrónica de transmisión en la que se puede observar (a) el arreglo hexagonal de poros y (b) los canales porosos saliendo de la superficie de la muestra del silicato MCM-41	103
2.26	Imágenes de microscopia electrónica de barrido del silicato mesoporoso MCM-41	104
2.27	Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso SBA-15	105
2.28	Distribución de diámetro de poro de SBA-15 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N ₂	105

2.29	Imágenes de microscopia electrónica de transmisión, se pueden observar el arreglo hexagonal de poros en partículas facetadas del silicato mesoporoso SBA-15	106
2.30	Imágenes de microscopia electrónica de barrido en las que se muestra la morfología externa del silicato mesoporoso SBA-15	107
2.31	Dispositivo experimental empleado para la pirolisis de los compuestos silicato-carbono	109
2.32	Método general de síntesis para la obtención de carbono nanoporoso, utilizando a la sacarosa como fuente de carbono	110
2.33	Patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso CM-MCM48	111
2.34	Distribución de diámetro de poro del carbono nanoporoso CM-MCM48 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N ₂	112
2.35	a) Partícula esférica del carbono nanoporoso CM-MCM48 y b) estructura de poros en dentro de la partícula en la que se puede apreciar dos distancias entre poros	113
2.36	Diferentes arreglos grafiticos presentes en el carbono nanoporoso CM-MCM48, a - c) planos grafiticos triangulares y d) planos grafiticos desordenados	114
2.37	Imágenes de microscopia electrónica de barrido en la que se puede observar partículas esféricas del carbono nanoporoso CM-MCM48 a diferentes ampliaciones, con su respectivo espectro de EDS	115
2.38	Espectro Raman del carbono nanoporoso CM-MCM48; el pico D se refiere a la señal de carbono desordenado y el pico G al carbono grafitico	116
2.39	Espectro EELS del carbono nanoporoso CM-MCM48, la señal π^* corresponde a una hibridización sp^2 y la señal σ^* corresponde a la hibridización sp^3 del carbono	116
2.40	Morfología del carbono nanoporoso CM-MCM48 con su respectivos espectros de Raman a las diferentes temperaturas de tratamiento: 1000 ° (a) y (b); a 2000 °C (c) y (d); y a 2800 °C (e) y (f)	118

2.41	Micrografías de transmisión del carbono nanoporoso CM-MCM48 tratado a 2000 °C, en las que se puede observar (a) y (b) la morfología esférica de las partículas; (c) el arreglo de los listones de carbono que se forman al interior de la partícula y (d) los planos grafiticos en forma de listones que se forman sobre la superficie de la partícula	120
2.42	Micrografías de microscopia electrónica de transmisión del carbono nanoporoso CM-MCM48 tratado a 2800 °C: (a) las partículas que perdieron la morfología cuasi-esférica, (b) y (c) listones de planos grafiticos sobre la superficie de las partículas y (d) planos grafiticos cíclicos en la superficie de la partícula	121
2.43	Patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso CM-SBA15	122
2.44	Distribución de diámetro de poro de CM-SBA15 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N ₂	123
2.45	Imagen de microscopia electrónica de Transmisión en la que se puede observar el arreglo hexagonal de poros del material CM-SBA15	123
2.46	a-b) Imágenes de microscopia electrónica de barrido en la que se puede observar partículas hexagonales del carbono nanoporoso CM-SBA15 y c) su respectivo espectro de EDS	124
2.47	Método general de síntesis para la obtención de carbono nanoporoso utilizando al acrilonitrilo como fuente de carbono	125
2.48	Patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso PAN-SBA15	126
2.49	Distribución de diámetro de poro del carbono nanoporoso PAN-SBA15, con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N ₂	126
2.50	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de PAN-SBA15, a) y b) se observa la homogeneidad en el tamaño y forma de las partículas, c) un acercamiento permite ver que la morfología es casi hexagonal y que las partículas se acomodan en forma de capas, (d) su espectro de EDS indica la composición del material	127

2.51	Patrón de difracción de rayos X del material PAN-MCM41 en el que pueden apreciarse los planos de difracción originales del silicato MCM-41 usado como molde. Los picos son un poco más anchos	129
2.52	Patrón de difracción de rayos X del material PAN-MCM41 en el que pueden apreciarse el plano (002) del grafito y los correspondientes a la estructura original del silicato MCM-41 usado como molde	129
2.53	Distribución de los diámetro de poro de PAN-MCM41 con sus correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N ₂	131
2.54	Imagen de microscopia electrónica de transmisión de la muestra PAN-MCM41 en la que puede observarse que el arreglo hexagonal de poros se mantiene una vez que se incorpora el carbono a la superficie de los poros	131
2.55	Patrón de difracción de rayos X del material compuesto PAN-MCM48 en el que puede apreciarse a 3nm el pico del silicato MCM-48 y del carbono amorfo (002) a 25°	132
2.56	Distribución de diámetro de poro del material compuesto silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM48 con sus correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N ₂	133
2.57	Método general de síntesis de nanofibras de carbono usando como soporte a silicatos nanoporosos	135
2.58	Patrón de difracción de rayos X de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 +HF en la que se puede apreciar el pico grafitico de los nanofibras y los picos de MoC y NiC	136
2.59	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de nanotubos de carbono de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 antes de la eliminación del silicato	137
2.60	Imágenes de microscopia electrónica de barrido a diferentes ampliaciones, nanofibras de carbono en la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 + HF	138
2.61	Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de nanofibras de carbono de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 + HF en las que se puede apreciar una estructura cónica anidada.	139

2.62	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de nanofibras de carbono en la muestra NiC-CNF-PAN-MCM48 + HF	140
2.63	Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de nanofibras de carbono de la muestra NiC-CNF-PAN-MCM48 + HF en las que puede apreciarse la estructura de conos anidados	141
2.64	Patrón de difracción de rayos X de la muestra NiC-CNF-Zeolita Y + HF con el plano (002) del grafito de las nanofibras y el correspondiente al NiC (200)	142
2.65	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra NiC-CNF-ZeolitaY + HF a diferentes ampliaciones para observar las nanofibras de carbono usando como soporte para su síntesis a Zeolita Y	143
2.66	Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de nanofibras de carbono obtenidos en la muestra NiC-CNF-Zeolita Y + HF	143
3.1	Imagen representativa de TEM de (A) nanofibra de carbono con el apilamiento tipo “fishbone” de los planos grafenos a lo largo del eje principal de la fibra y (B) nanotubos de carbono con el hueco tubular y el apilamiento de planos de grafenos a el eje del tubo	158
3.2	Representación esquemática mostrando la relación estructural entre la partícula del catalizador y los planos gráficos formados durante el crecimiento de las nanofibras de carbono	158
3.3	Diagrama de la planta de hidrogenación de n-octano	162
3.4	Resultados de la reacción de hidrogenación de n-octano sobre el material NiMoC-CNF-PAN-MCM41: (a) conversión y (b) selectividad	165
3.5	Resultados de la reacción de hidrogenación de n-octano sobre el material NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF: (a) conversión y (b) selectividad	166
3.6	Resultados de la reacción de hidrogenación de n-octano sobre el NiWC-CNF-PAN-MCM41+HF: (a) conversión y (b) selectividad	167

3.7	Resultados de la reacción de hidrodeseintegración de n-octano sobre el material NiC-CNF-PAN-MCM48: (a) conversión y (b) selectividad	168
3.8	Resultados de la reacción de hidrodeseintegración de n-octano sobre el material NiC-CNF-PAN-MCM48+HF: (a) conversión y (b) selectividad	169
3.9	Resultados de la reacción de hidrodeseintegración de n-octano sobre el material NiWC-CNF-PAN-MCM48: (a) conversión y (b) selectividad	170
3.10	Resultados de la reacción de hidrodeseintegración de n-octano sobre el material NiC-CNF-zeolitaY: (a) conversión y (b) selectividad	172
3.12	Conversión total del material NiMoC-CNF-PAN-MCM41 evaluado en la reacción de hidrodeseintegración de n-octano	174
3.13	Patrón de difracción de rayos X del material NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF después de ser evaluado en reacción por 50 h, se conservan los planos de difracción del grafito y de NiMoC	177
4.1	Esquema de la doble capa eléctrica	183
4.2	Esquema de un capacitor electroquímico	184
4.3	Características voltamperométricas típicas de carga / descarga de un capacitor electroquímico	188
4.4	Voltamperograma cíclico del material CM-MCM48 como electrodo de un capacitor eléctrico de doble capa en la solución (a) 1M Et ₄ NBF ₄ /ACN y en la solución (b) 1M Et ₄ NBF ₄ /PC a un barrido de 1 mV/s	194
4.5	Perfiles de descarga de CM-MCM48 a 2.5V en (a) en 1M Et ₄ NBF ₄ /ACN y (b) 1M Et ₄ NBF ₄ /PC.	196
4.6	Perfiles de descarga de CM-MCM48 a 3.0V en (a) en 1M Et ₄ NBF ₄ /ACN y (b) 1M Et ₄ NBF ₄ /PC.	197
4.7	Perfiles de descarga de CM-MCM48 a 3.5V en (a) en 1M Et ₄ NBF ₄ /ACN y (b) 1M Et ₄ NBF ₄ /PC.	198

4.8	Variación de la capacitancia específica por unidad de peso (F/g) en función de la densidad de corriente (mA/cm^2) del material CM-MCM48 en (a) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ a diferentes voltajes de carga.	200
4.9	Variación de la capacitancia volumétrica (F/cc) vs densidad de corriente (mA/cm^2) del material CM-MCM48 en (a) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ a diferentes voltajes de carga.	201
4.10	Variación de la capacitancia específica por unidad de área ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) vs densidad de corriente (mA/cm^2) del material CM-MCM48 en (a) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ a los voltajes de carga de 2.5, 3.0 y 3.5 V.	203
4.11	Variación de la capacitancia específica por unidad de peso (F/g) en función del voltaje de carga para el sistema con (a) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$, respectivamente.	204
5.1	Varias configuraciones propuestas para hidrógeno adsorbido sobre grafito: una fase con espaciamiento a vecinos cercanos de 4.26 Å a baja presión, una fase con espaciamiento a vecinos cercanos de 3.31 Å a alta presión y una estructura densa con vecinos cercanos a una distancia de 0.96 Å a altas presiones	213
5.2	Representación esquemática del aparato de Sievert usado para medir la capacidad de almacenamiento de hidrogeno en muestras de carbono nanoporoso.	213
5.3	Almacenamiento de H_2 en función de la presión a dos temperaturas de trabajo de la muestra CM5A-8	219
5.4	Almacenamiento de H_2 en función de la presión a dos temperaturas de trabajo de la muestra CM5B-9.	219
5.5	Capacidad de adsorción de hidrógeno de materiales nanoestructurados de carbono a 77K como una función de la presión.	222
5.6	Cantidad de hidrógeno adsorbido en % peso como una función del tiempo para varias nanotubos de carbono	223
6.1	Imágenes de microscopia electrónica de barrido en las que se muestra la presencia de partículas esféricas uniformes de BN en el intervalo de 100 – 500 nm.	240

6.2	(a) Partícula esférica corrugada en la que se puede apreciar la presencia de poros y listones (b) su respectivo espectro de EELS en el que se comprueba que es BN.	241
6.3	(a-b) Núcleo y (c-d) superficie exterior de la partícula esférica de BN donde se pueden apreciar las capas del BN.	242
6.4	a) Distribución de diámetro de poro de esferas de BN y su b) isoterma de adsorción de N ₂	243
6.5	Voltajes de emisión de las esferas de BN en función de la distancia de separación	245

Resumen

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE MATERIALES NANOPOROSOS DE CARBONO

Nanoestructuras orgánicas autoensambladas (micelas), han sido utilizadas como moldes “blandos” para replicas inorgánicas huecas: silicatos nanoporosos. En este trabajo se han sintetizado varias estructuras de carbono nanoporoso con áreas específicas superiores a los 1000 m²/g, usando ahora los silicatos nanoporosos como moldes moleculares “duros”.

Materiales compuestos, silicato-carbono nanoporoso, fueron utilizados en la síntesis simultánea de nanofibras de carbono y carburos metálicos. El sistema en conjunto fue estudiado en la reacción de hidrodeseintegración de n-octano, obteniéndose conversiones de 14% a 450 °C y diferentes selectividades: hacia n-heptano, n-butano o n-propano, según la composición del sistema evaluado.

Uno de los materiales obtenidos, el carbono nanoporoso CM-MCM48 presentó una alta estabilidad térmica de hasta 2800 °C en una atmósfera inerte, lo que permite variar el grado de grafitización según la temperatura de tratamiento térmico. Las propiedades de este material fueron estudiadas como capacitores electroquímicos de doble capa, para el almacenamiento de hidrógeno y para la síntesis de nitruro de boro (BN) mesoporoso. Como capacitor electroquímico de doble capa este material presenta una capacitancia máxima de 29.64 μF/g con una eficiencia del 50 %. En lo que respecta al almacenamiento de hidrógeno, se obtuvo una capacidad máxima de 2.7% en peso a 77K a una presión de 50 bar. El BN mesoporoso obtenido a partir del carbono nanoporoso CM-MCM48, presentó un área específica de 290 m²/g, y se observó que este material es un estable emisor de electrones con bajos voltajes de encendido: 2.1 –2.3 V / μm. Los resultados obtenidos en la síntesis y evaluación de propiedades de las estructuras obtenidas en este trabajo constituyen una nueva alternativa para desarrollo de posibles aplicaciones de carbono nanoestructurado.

Palabras clave: nanoestructuras, catálisis, hidrógeno, capacitor, emisión de campo

Abstract

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NANOPOROUS CARBON MATERIALS

Autoassembled organic nanostructures (micelles) have been used as “soft” templates to obtain inorganic hollow replicas (nanoporous silicates) by means of 3D transformations. In this work various nanoporous carbon structures have been synthesized using nanoporous silicates as “hard” molecular templates.

In addition, composite silicate-carbon materials were used to perform the simultaneous synthesis of carbon nanofibers and metallic carbides. The catalytic properties of this hybrid system was studied by hydrocracking reaction of n-octane, which yielded conversions of 14% at 450⁰C; different selectivities towards n-heptane, n-butane or n-propane were also evaluated.

One of the synthesized materials (CM-MCM48 nanoporous carbon) showed a high thermal stability up to 2800⁰C under inert conditions, which allows to vary the graphitization degree according to the treatment temperature. The properties of these materials were tested as double-layer electrochemical capacitors, for the hydrogen storage and the production of mesoporous BN materials. As a double-layer electrochemical capacitor we observed a maximum capacitance of 29.64 $\mu\text{F/g}$ with efficiency of 50 %. For the hydrogen storage study, a maximum capacity of 2.7 weight percent at 77K and 50 bar was witnessed. The produced porous BN exhibited a specific areas of 290 m^2/g , and showed stable field emission at low turn-on voltages: 2.1-2.3 $\text{V}/\mu\text{m}$. These results demonstrate that these novel materials are a new alternative to develop possible applications of the nanostructured carbon.

KEY WORDS: nanostructures, catalysis, hydrogen, capacitor, field emission

INTRODUCCIÓN

Los sólidos porosos son usados tradicionalmente como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores debido a su alta área específica. De acuerdo a la definición de la IUPAC, los materiales porosos son divididos en tres clases: microporosos (< 2nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm). Los más conocidos de la clase de los microporosos son las zeolitas, las cuales tienen excelentes propiedades catalíticas debido a que son aluminosilicatos con fuerte acidez y además cuentan con una estructura cristalina. Poros de diámetros mayores a 2 nm están presentes en vidrios y geles porosos, los cuales son conocidos como materiales mesoporosos. Sin embargo, éstos muestran frecuentemente sistemas de poros desordenados con amplias distribuciones de tamaños. El desarrollo de los materiales tipo MCM-41 condujo a la producción de sólidos mesoporosos con arreglos ordenados de poros a largo alcance, presentando tamaños homogéneos de poros.

Hasta finales de los 90's, los sistemas porosos estaban estrechamente relacionados con la química del silicio, pero no hay que olvidar que existe otro campo de igual o mayor importancia que gira alrededor de la química del carbono. Los nanotubos de carbono exhiben distintas morfologías, por ejemplo: rectos, rizados, hemitoroidales, ramificados, espirales, helicoidales, etc. Así, las propiedades de los nanotubos son una combinación de dimensiones, estructura y topología. Lo anterior nos da una amplia variedad de materiales con propiedades extraordinarias. La construcción básica de su es el enlace covalente C-C (como en un plano de grafito), el cual es uno de los más fuertes de la naturaleza, el perfecto alineamiento de la red a lo largo del eje del tubo y la cerrada topología de los nanotubos les da propiedades electrónicas inusuales, las dependen de la helicidad de la red (la manera en que los hexágonos están orientados a lo largo del tubo). Asimismo, los nanotubos de carbono son muy resistentes pero a la vez muy flexibles (módulo de Young \cong 1 TPa) y son químicamente inertes. Aunque los

nanotubos de carbono no son estrictamente considerados como un sistema poroso, muchas aplicaciones que han sido propuestas dependen en gran medida del tamaño del hueco en su interior y de su área específica.

Las zeolitas y los silicatos mesoporosos tipo MCM, poseen características tales como una alta área superficial ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y arreglo periódico de poros con diámetros uniformes y los hacen factibles de ser usados como moldes duros a escala nanométrica para la síntesis de nuevas estructuras de carbono nanoporoso con altas áreas específicas y estrecha distribución de tamaños de poro. Las propiedades fisicoquímicas de las nanoestructuras de carbono obtenidas en esta tesis, ciertamente dependen de la naturaleza química de los componentes orgánicos e inorgánicos y de la sinergia entre sus componentes así como de su grado de organización y área específica ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$). De esta manera, el grado de accesibilidad y la curvatura de las mismas es un punto clave en el diseño de nuevos materiales nanoestructurados de carbono.

En el presente trabajo se propone combinar los recientes avances de los métodos de síntesis de silicatos micro y mesoporosos, para ser usados como moldes (templetes) moleculares en el desarrollo de nuevas estructuras periódicas nanoporosas de carbono, cuyas características y propiedades fisico-químicas serán estudiadas en áreas como la catálisis, almacenamiento de energía (capacitores electroquímicos), almacenamiento de hidrógeno; así como en obtención de nanoestructuras mesoporosas de BN, ya que a partir de los carbones nanoporosos es posible sintetizar nitruro de boro mesoporoso, utilizando reacciones de sustitución a altas temperaturas.

Capítulo 1.

Materiales nanoporosos y nanotubos de carbono

1.1 SILICATOS MICRO Y MESOPOROSOS

Los sólidos porosos son usados técnicamente como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores debido a su alta área específica. De acuerdo a la definición de la IUPAC (Everett *et al.*, 1972), Los materiales porosos son divididos en tres clases: microporosos (< 2nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm). Algunos ejemplos ilustrativos son presentados en la Figura 1.1.

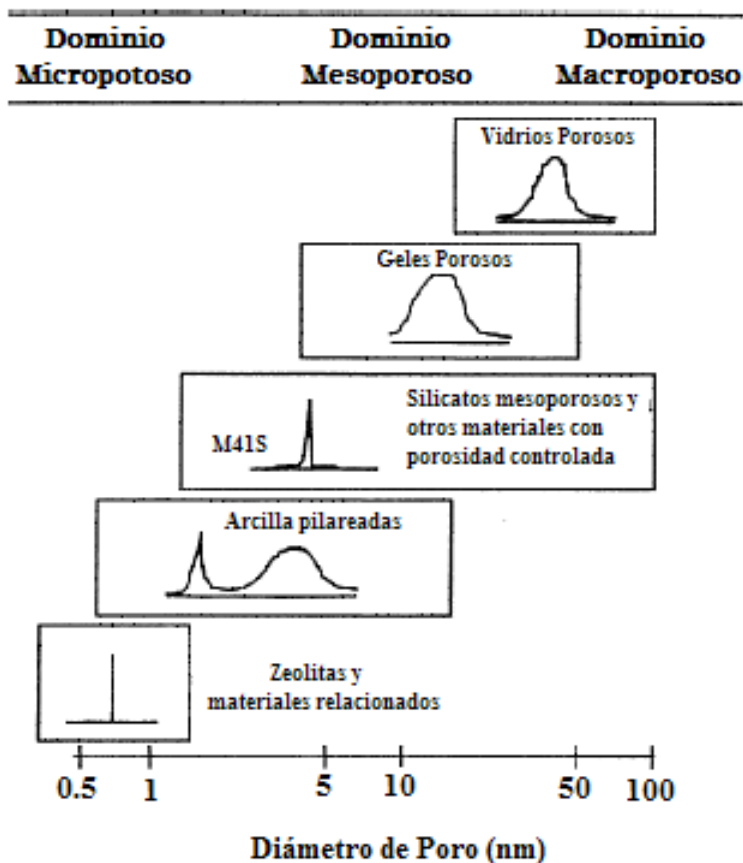


Figura 1.1 Ejemplos de materiales micro-, meso- y macroporosos, mostrando el dominio del tamaño de poro y las distribuciones de tamaño de poro típico (Soler-Illia *et al.*, 2002)

Los más conocidos de la clase de los microporosos son las zeolitas (Cundy *et al.*, 2003), las cuales tienen excelentes propiedades catalíticas debido a que son aluminosilicatos con fuerte acidez y una estructura cristalina. Aunque la primera aplicación industrial de las zeolitas fue como adsorbente, su principal uso en la actualidad es en procesos catalíticos a nivel industrial, de refinación del petróleo (Figura 1.2), principalmente en el proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking). Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas por la pequeña dimensión de sus poros (3 – 1.2nm), lo que ha motivado la búsqueda de materiales zeolíticos de poros grandes (> 1.2 nm), siendo uno de los principales aspectos en la química de zeolitas.

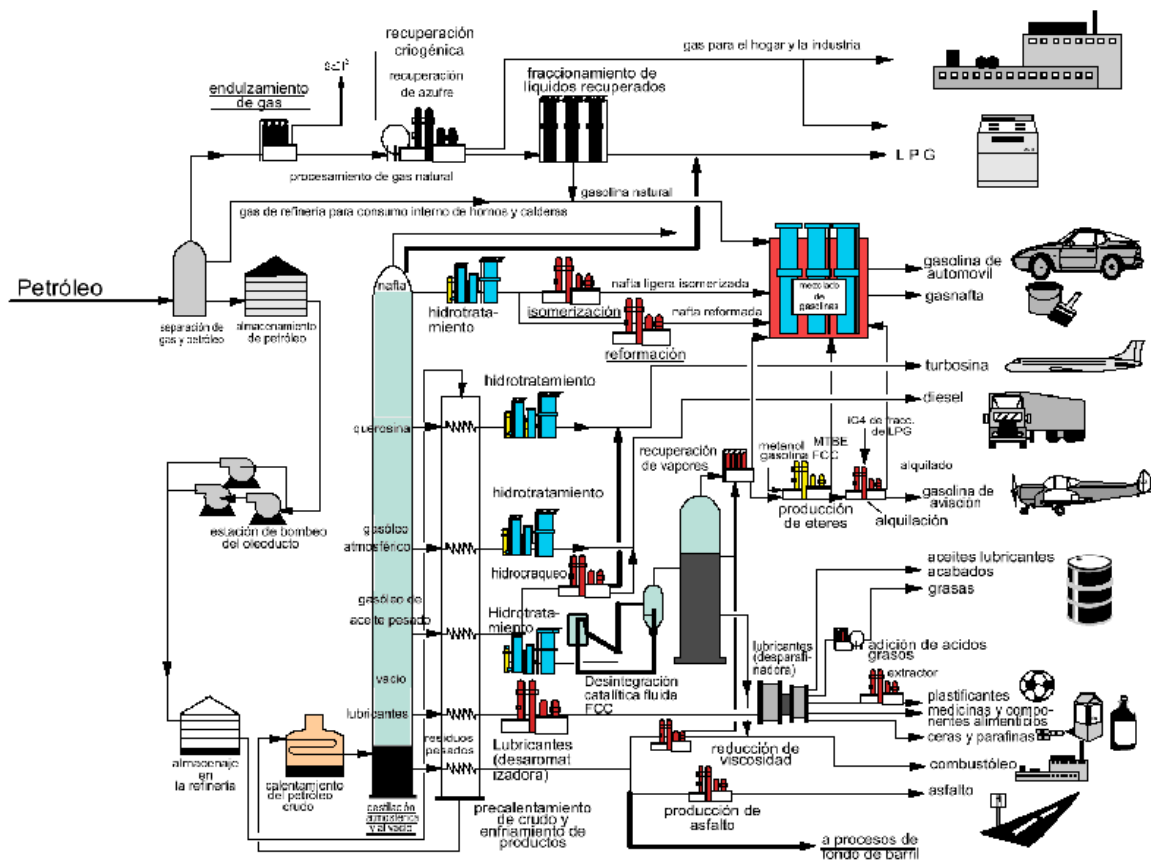


Figura 1.2 Representación esquemática de los procesos involucrados en la refinación del petróleo.

Las posibles aplicaciones a futuro de las zeolitas están basadas en la microporosidad intracristalina uniforme, la cual puede dar acceso a diferentes compuestos. El efecto de tamiz molecular y el fuerte campo electroestático alrededor de los cationes al interior de los poros son parámetros importantes de las zeolitas que prometen oportunidades únicas para mejorar la eficiencia y economía en tecnologías de adsorción y separación de fluidos. Se estima que en pocos años el uso práctico de estos materiales resultarán en el desarrollo de una variedad de nuevos procesos de adsorción y separación a través de la industria químicas y de combustibles. En el campo de la catálisis, las zeolitas evolucionan hacia una nueva generación de catalizadores, con sitios catalíticos uniformes.

Más allá de las características estructurales del cristal de la zeolita, nuevas aplicaciones pueden surgir de características cristalográficas en el que la porosidad intracristalina uniforme puede utilizarse para la transmisión de radiación electromagnética coherente a través de sus poros o posibilitar la emisiones moleculares coherentes, con una perfecta definición espacial (Rabo, 2002). Recientes descubrimientos han demostrado que la radiación electromagnética puede ser transmitida a través de microporos formados en películas metálicas, los cuales pueden ser más pequeños que la longitud de onda de la radiación (Han, *et al.*, 1999).

Poros de diámetros mayores a 2 nm están presentes en vidrios y geles porosos, los cuales son conocidos como materiales mesoporosos. Sin embargo, éstos muestran frecuentemente sistemas de poros desordenados con amplias distribuciones de tamaños. Otros sólidos mesoporosos fueron sintetizados vía intercalación de materiales laminares, como son los hidróxidos de doble capa (hidrotalcitas), fosfatos metálicos (titanio y circonio) y arcillas (Mitchell, 1990). La mayoría de estos materiales tienen distribuciones muy anchas de tamaño del mesoporo, así como un sistema intragranular de microporos. En 1990 se comenzó a utilizar la intercalación de sales cuaternarias de amonio, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), entre las capas del silicato hidratado kanemita

(Yanagisawa *et al.*, 1990) con el fin de obtener un complejo silicato-orgánico (Terrés, 1995), el cual, después de una calcinación, forma un silicato mesoporoso con un arreglo hexagonal de poros que posteriormente fue denominado FSM-16 (Inagaki *et al.*, 1993).

El descubrimiento de los materiales tipo MCM-41 (Mobil Composition of Matter) (Kresge *et al.*, 1992; Beck, *et al.*, 1992) condujo a sólidos mesoporosos con un arreglo ordenado de poros a largo alcance y con tamaño homogéneo de poros (Figura 1.3), donde el tamaño de poro puede ser variado al cambiar la longitud de la cadena del tensoactivo (Tabla 1.1). Después se desarrolló toda la familia de materiales M41S (Figura 1.4 y Figura 1.5) dentro de los que se encuentra **MCM-41**, con una simetría hexagonal; **MCM-48**, con una simetría cúbica; **MCM-50** con un arreglo laminar, y un **octámero cúbico** (Vartuli *et al.*, 1994). El desarrollo de la familia M41S se logro mediante la variación de la relación tensoactivo/Si, debido a que estos materiales usan micelas de tensoactivos cationicos como agentes direccionadores de estructura (Figura 1.6).

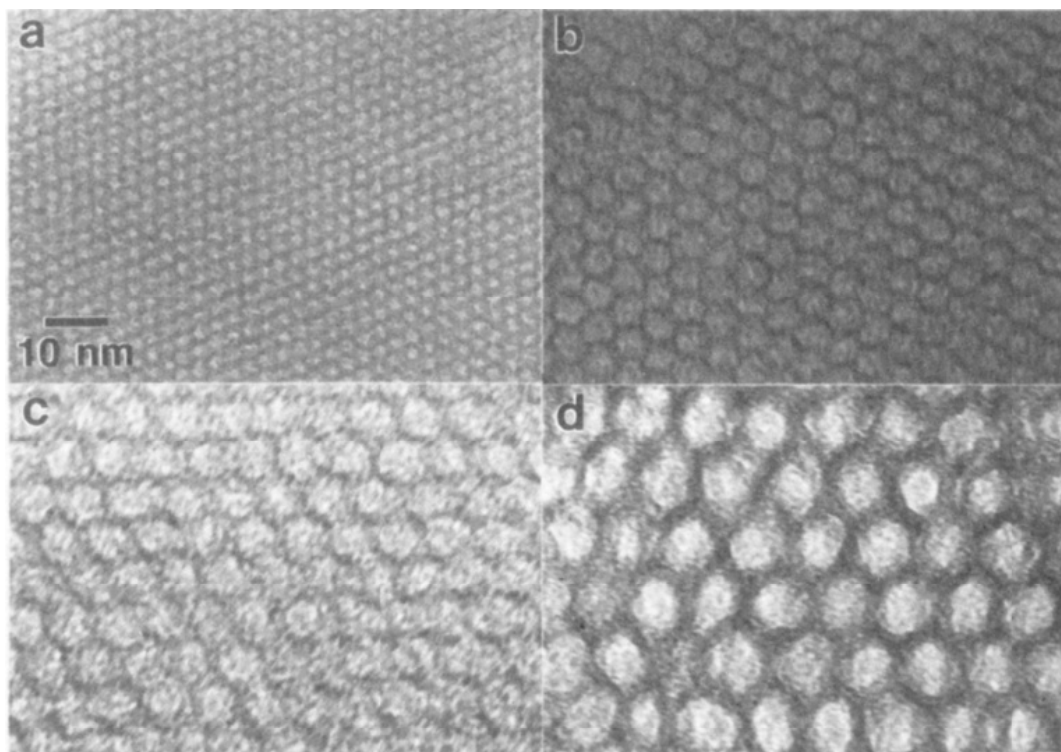


Figura 1.3. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de varios materiales MCM-41 con diferentes tamaños de poro (a) 20, (b) 40, (c) 65 y (d) 100 Å (Beck *et al.*, 1992).

Tabla 1.1 Efecto de la longitud de cadena del agente tensoactivo sobre el tamaño de poro de los materiales, localización del pico d_{100} de difracción de rayos X, parámetro de red a_0 de la celda unitaria hexagonal y capacidad de adsorción de benceno de MCM-41 (Beck *et al.*, 1992)

Longitud de la cadena de tensoactivo $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ n =	Espaciamiento del plano d_{100} por DRX (nm)	a_0^a (nm)	Tamaño de poro, Ar (nm)	Adsorción total de benceno (% en peso) a 50 torr
Silicato				
8	2.7	3.1	1.8	16
9	2.8	3.2	2.1	37
10	2.9	3.3	2.2	32
12	2.9	3.3	2.2	36
14	3.3	3.8	3.0	54
16	3.3	4.0	3.7	64
Aluminosilicato				
12	3.1	3.6	--	43
14	3.4	3.9	3.4	40
16	3.9	4.5	3.8	61

^a $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$

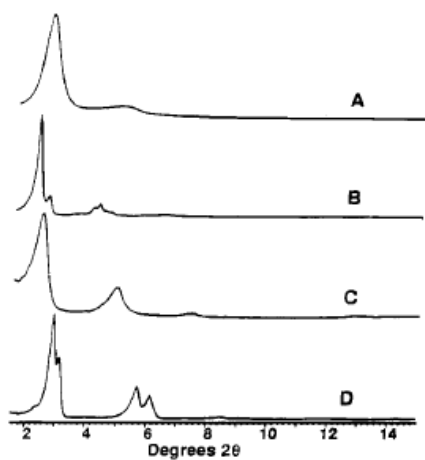


Figura 1.4 Patrón de difracción de Rayos X de A) MCM-41, B) MCM-48, C) Material laminar sin calcinar y D) Octámero cúbico (Vartuli *et al.*, 1994)

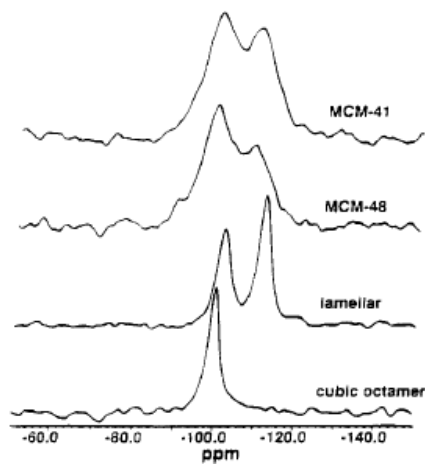


Figura 1.5 Espectros de ²⁹Si RMN de A) MCM-41, B) MCM-48, C) Material laminar sin calcinar y D) Octámero cúbico obtenidos a diferentes relaciones tensoactivo/Si (Vartuli *et al.*, 1994)

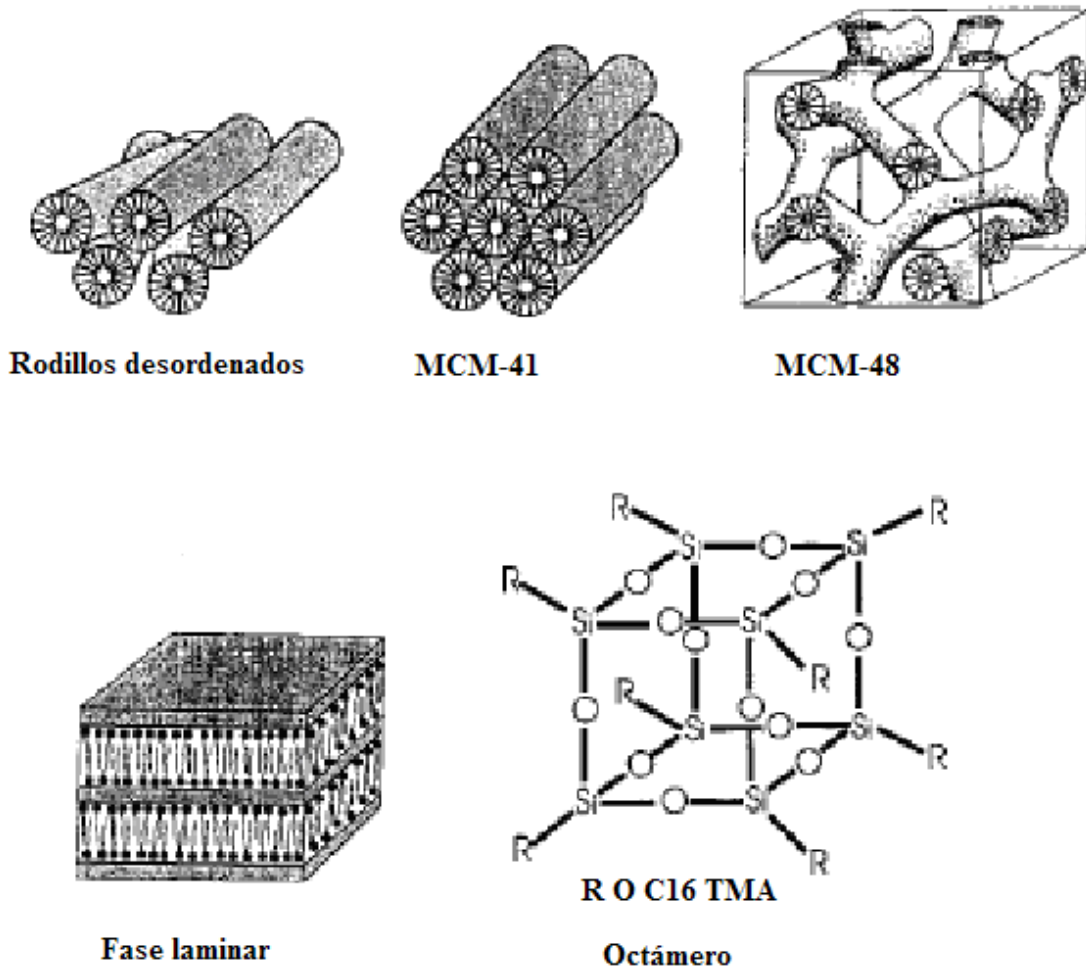


Figura 1.6 Fases mesoporosas de la familia M41S en el sistema $C_{16}TMA/SiO_2/H_2O$ (Davis *et al.*, 1995)

En el pasado, la investigación sobre silicatos mesoporosos se enfocó en: (1) la caracterización; (2) el estudio del mecanismo de formación; (3) la síntesis de nuevos materiales basados en el concepto de la síntesis de MCM-41; (4) control de la morfología de los poros; y (5) las posibles aplicaciones de MCM-41 y materiales mesoporosos relacionados (Terrés, 2000). El estudio de los mecanismos de formación implica necesariamente el conocimiento de las propiedades de las soluciones micelares, la adición de cosolventes a la solución micelar usada en la síntesis de MCM-41 induce cambios en las propiedades de la

solución micelar inicial, en base a lo anterior se desarrollaron una nueva serie de silicatos nanoporosos conteniendo partículas de morfología y tamaño bien definido (Domínguez *et al.*, 2003; Terrés *et al.*, 2006), Figura 1.7.

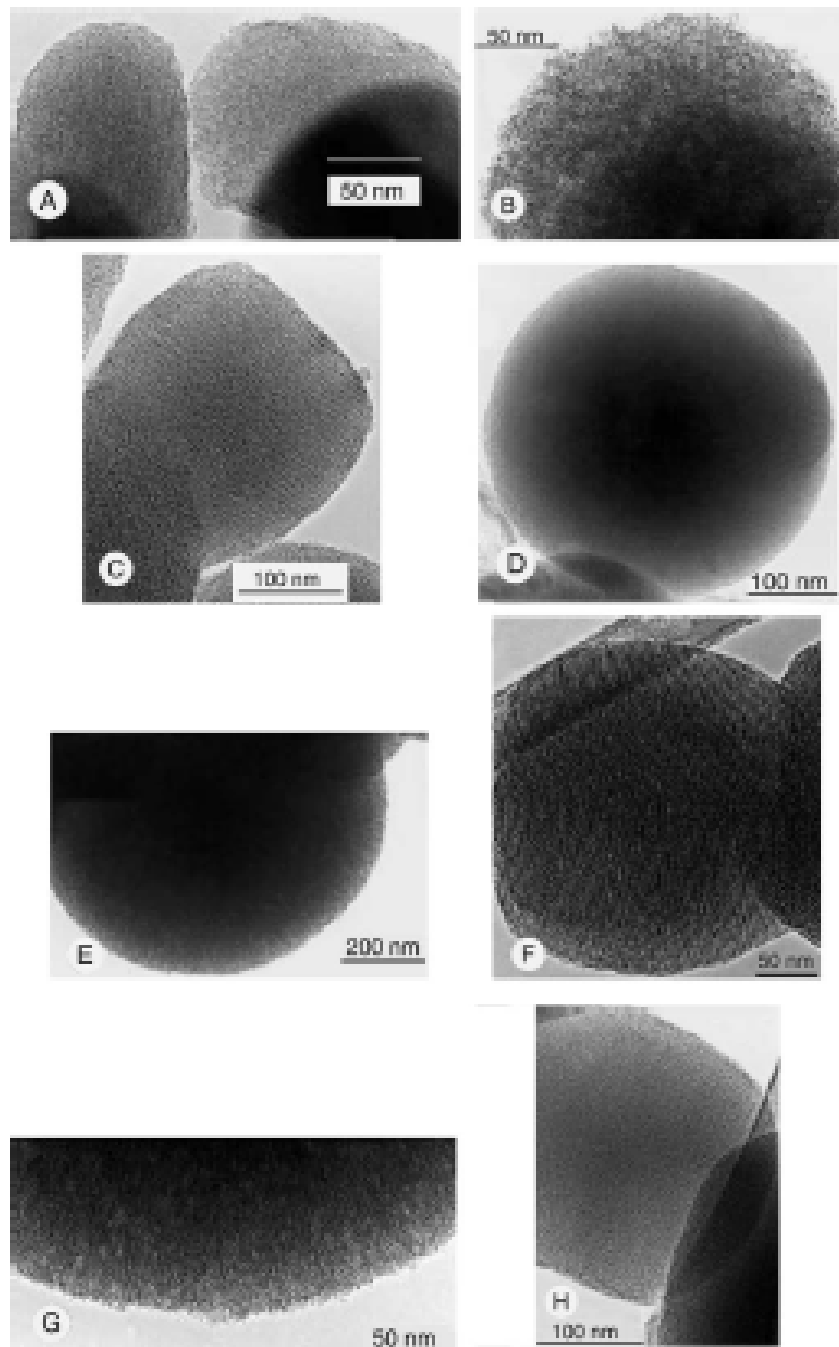


Figura 1.7 Nuevos materiales mesoporosos con diferentes morfologías de partículas, obtenidos con el uso de distintos co-solventes: A y C con metanol, B y D con etanol, E y G con propanol , F y H con acetona (Domínguez *et al.*, 2003)

Así, el concepto de ensamblajes supramoleculares (agregados micelares, más que especies moleculares aisladas) como agentes direccionadores de la estructura (Figura 1.8) se generalizó para poder usar diferentes tensoactivos y soluciones inorgánicas. El uso de tensoactivos no-iónicos de cadenas más largas dió lugar a la creación a la familia de materiales mesoporosos tipo SBA con poros de mayor tamaño (> 6nm), en comparación al MCM-41 ó MCM-48, cuyas estructuras son similares y también presentan una estrecha distribución de tamaño de poro. Por ejemplo, **SBA-1** (Figura 1.9) presenta una estructura cúbica (Huo *et al.*, 1995) con partículas que presentan caras muy bien definidas (Che *et al.*, 2001), mientras que **SBA-15** (Figura 1.10) presenta una estructura con simetría de tipo hexagonal (Zhao *et al.*, 1998b).

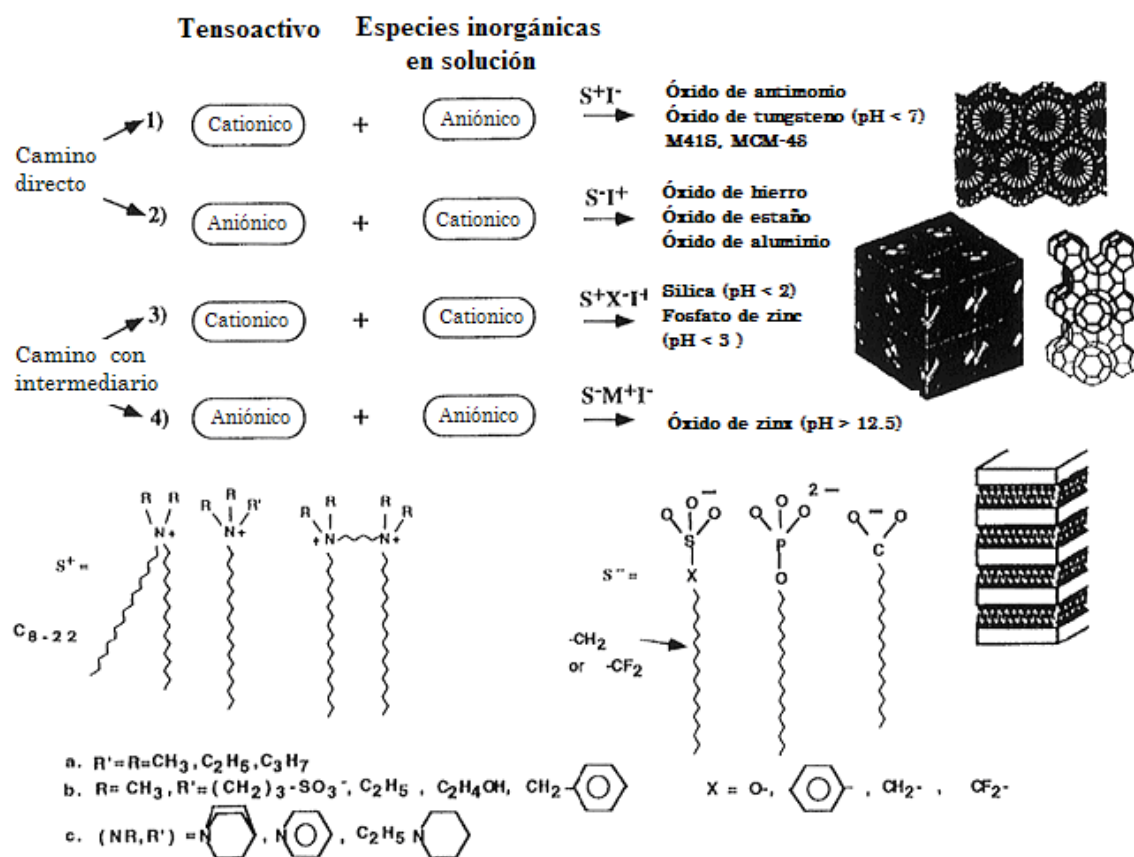


Figura 1.8 Esquema general para las reacciones de autoensamble con diferentes tensoactivos y especies inorgánicas (Huo, 1994).

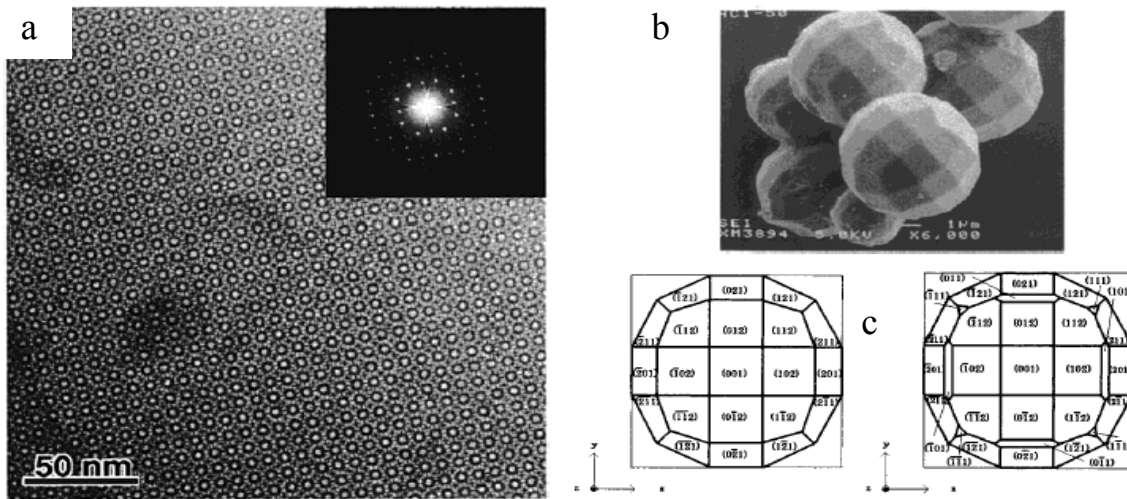


Figura 1.9 Imágenes de (a) microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, (b) microscopía electrónica de barrido y (c) y diagramas de orientación de partículas con 54 o 74 caras del material mesoporos SBA-1 (Che *et al.*, 2001)

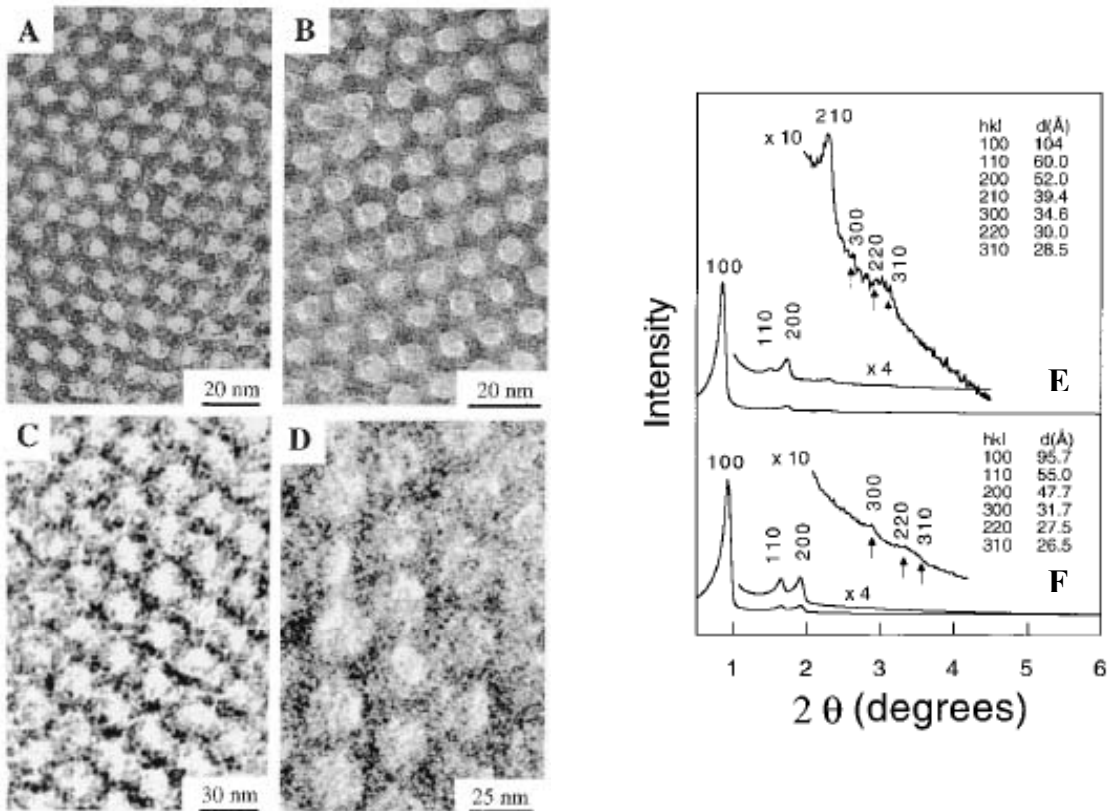


Figura 1.10 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de SBA-15 con diferentes tamaños de poro: (A) 60, (B) 89, (C) 200 y (D) 260 Å; y el patrón de difracción de rayos X de la muestra A (E) sin calcinar y (F) calcinado (Zhao *et al.*, 1998)

Otro material mesoporoso sintetizado con tensoactivos no-iónicos es el SBA-6 (Zhao et al., 1998) que presenta una estructura cúbica (Figura 1.11) y la distribución del potencial electrostático (3D) es simulado mediante una sumatoria de Fourier de los factores de estructura cristalina. Usando un volumen de poro de $0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una densidad de las paredes de $D_w = 2.2 \text{ g/cm}^3$ las densidades de potencial son determinadas de la diferencia entre las paredes amorfas y el espacio en las cavidades, obteniéndose una estructura tridimensional que se muestra en la Figura 1.12a. Cajas A y cajas B, diferentes en tamaño, están arregladas en estructuras tipo A_3B (Figura 1.12b).

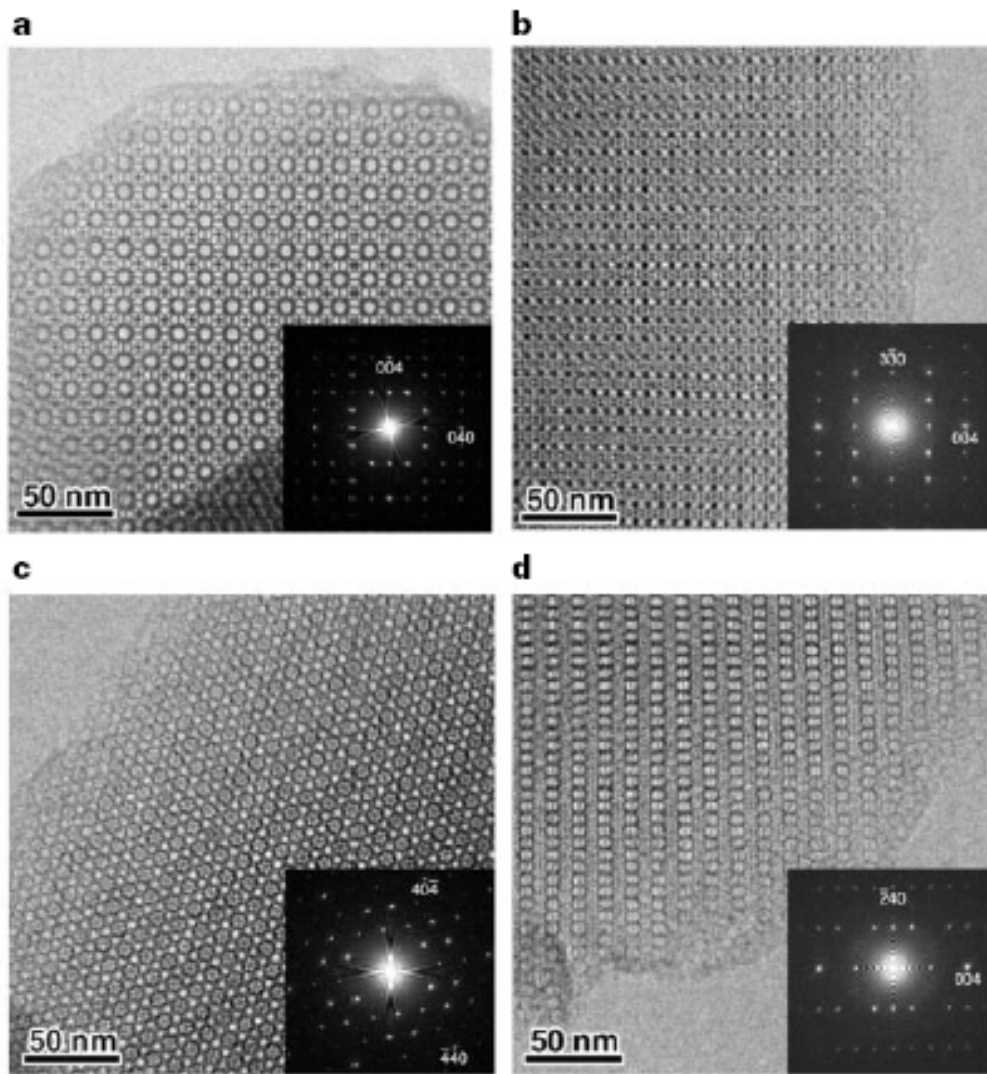


Figura 1.11 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de SBA-6, con sus correspondientes transformadas de Fourier, a) [100]; b) [110]; c) [111]; y d) [210] (Sakamoto *et al.*, 2000)

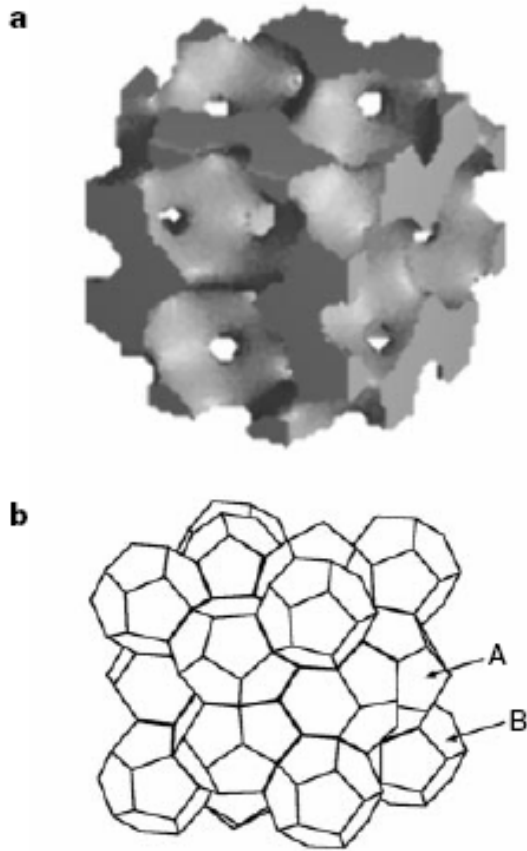


Figura 1.12 a) Modelo en 3D de una estructura de poros bimodal en SBA-6. La estructura en 3D es obtenida del mapeo del potencial electroestático, mostrando una caja A grande y pequeñas cajas B asociadas con los poros grandes y pequeños. b) dibujo esquemático del arreglo de las cajas A y B en una estructura tipo A_3B (Sakamoto *et al.*, 2000).

En el caso de SBA-16, la Figura 1.13 muestra imágenes de microscopía electrónica de alta resolución con las direcciones de incidencia $[100]$, $[110]$ y $[111]$ con sus correspondientes transformadas de Fourier, se trata de una estructura cúbica centrada en el cuerpo con cavidades esféricas de 9.5 nm de diámetro (Figura 1.14), las cavidades están conectadas a través de mesoporos de 2.3 nm a lo largo de las direcciones $[111]$.

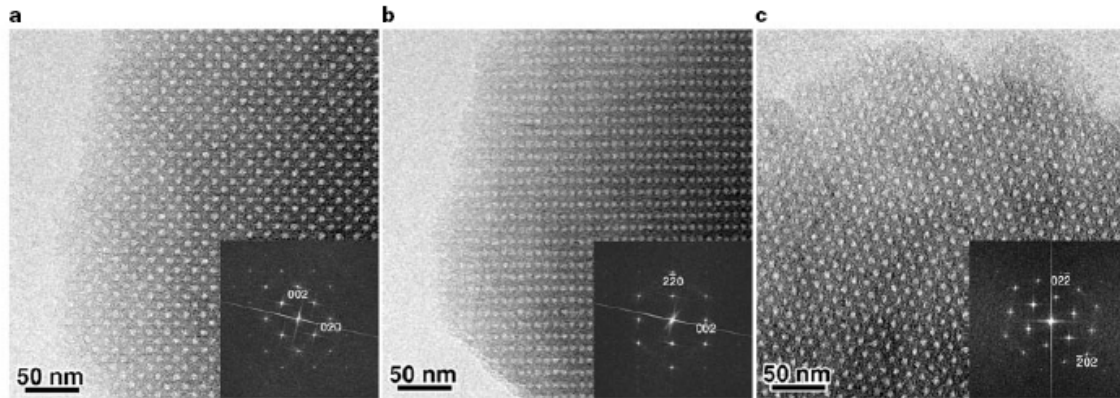


Figura 1.13 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de SBA-16, con sus correspondientes transformadas de Fourier, a) [100]; b) [110]; y c) [111] (Sakamoto *et al.*, 2000)

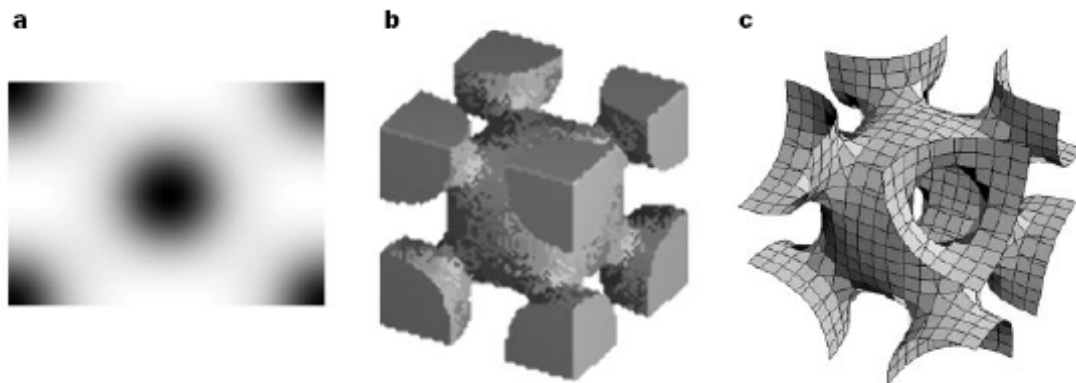


Figura 1.14 a) Imagen directa en 3D de la estructura de poros de SBA-16. El mapa del potencial electrostático paralelo a (100) atraviesa el centro de la celda, b) arreglo en 3D de una cavidad y su interconexión, lo negro corresponde a la cavidad, y c) superficie de la principal cavidad de SBA-16 (Sakamoto *et al.*, 2000).

Sin embargo, no todos los silicatos mesoporos presentan un arreglo bien definido de poros, por ejemplo, el material **MSU-1** tiene una estructura tipo esponja desordenada (Bangshaw *et al.*, 1995), similar a otras estructuras desordenadas como **KIT-1** (Tanev *et al.*, 1995). En la Tabla 1.2 se presenta un resumen de las propiedades físicas de los silicatos mesoporosos más comunes.

Tabla 1.2 Propiedades físicas de varios materiales silicatos mesoporosos

Material	Datos Estructurales		Propiedades Texturales		Referencia
	Dimensionalidad, sistema cristalino y grupo espacial	Celda unitaria (nm)	Tamaño de poro (nm)	Área m ² /g	
MCM-41	2D Hexagonal (P6mm)	a: 4.04	3.7	1040	Beck <i>et al.</i> , 1992
MCM-48	Cúbica (Ia3d)	a: 8.08	3.49	1247	Beck <i>et al.</i> , 1992 Xia <i>et al.</i> , 2003
FSM-16	2D Hexagonal (P6mm)	a: 4.38	2.80	850	Inagaki <i>et al.</i> , 1996 Kimura <i>et al.</i> , 1999
SBA-1	Cúbica (Pm3n)	a: 7.92	2.00	1180	Huo <i>et al.</i> , 1994 Kruk <i>et al.</i> , 1999
SBA-2	3D Hexagonal P6 ₃ /mmc	a: 5.40 c: 8.70	2.20		Huo <i>et al.</i> , 1995
SBA-3	2D Hexagonal (P6mm)	a: 4.75	2.77		Huo <i>et al.</i> , 1994
SBA-6	Cúbica (Pm3n)	a: 14.6			
SBA-8	2D Rectangular cmm	a: 7.57 c: 4.92	1.87	944	Zhao <i>et al.</i> , 1999 Haskouri <i>et al.</i> , 2002
SBA-11	Cúbica (Pm3n)	a: 10.64	2.50	1070	Zhao <i>et al.</i> , 1998
SBA-12	3D Hexagonal P6 ₃ /mmc	a: 5.40 c: 8.70	3.10	1150	Zhao <i>et al.</i> , 1998
SBA-14	Cúbica (Pm3n)	a: 4.47	2.40	670	Zhao <i>et al.</i> , 1998
SBA-15	2D Hexagonal (P6mm)	a: 11.6	7.8	690	Lukens <i>et al.</i> , 1999 Zhao <i>et al.</i> , 1998
SBA-16	Cúbica (Im3n)	a: 17.60	5.40	740	Zhao <i>et al.</i> , 1998
HMM	2D Hexagonal (P6mm)	a: 5.70	3.10		Inagaki <i>et al.</i> , 1999
HMM	3D Hexagonal P6 ₃ /mmc	a: 8.86 c: 5.54	2.70		Inagaki <i>et al.</i> , 1999
MSU-1	Hexagonal desordenado	a: 4.73	3.10		Bagshaw <i>et al.</i> , 1995
MSU-2	Hexagonal desordenado	a: 7.16	3.5		Bagshaw <i>et al.</i> , 1995
MSU-3	Hexagonal desordenado	a: 7.04	5.80		Bagshaw <i>et al.</i> , 1995
MSU-4	Hexagonal desordenado	a: 6.01	---		Prouzet <i>et al.</i> , 1999
MSU-V	laminar	a: 3.87	---		Tanev <i>et al.</i> , 1997
MSU-G	laminar	a: 6.54	3.20		Kim <i>et al.</i> , 1998
HMS	Hexagonal desordenado	a: 4.55	2.80	958	Zhang <i>et al.</i> , 1997 Lee <i>et al.</i> , 2000
KIT-1	Hexagonal desordenado	a: 4.80	3.52		Ryoo <i>et al.</i> , 1996
APO	2D Hexagonal (P6mm)	a: 4.27	2.80		Kimura <i>et al.</i> , 1998a Kimura <i>et al.</i> , 1998b

1.1.1 APLICACIONES DE LOS SILICATOS MESOPOROSOS

Las propiedades estructurales de los silicatos mesoporosos, tales como el alta área específica (> 1000 m²/g), la forma homogénea y bien definida del poro así como su estrecha distribución de tamaño; gran volumen de poro y la posibilidad de variar el tamaño de poro, en conjunto con la alta estabilidad térmica, relativa resistencia hidrotérmica y mecánica, pueden conducir a importantes aplicaciones en la adsorción y separación de moléculas, intercambio iónico, catálisis y confinamiento de huéspedes moleculares. Otras aplicaciones incluyen la separación de moléculas voluminosas (Sano *et al.*, 1999), membranas (Zhao *et al.*, 1998c; Ogawa *et al.*, 1998; Uekawa *et al.*, 1998), cromatografía (Grün *et al.*, 1997; Raimondo *et al.*, 1997), materiales de transferencia de electrones (Corma *et al.*, 1994) así como la adsorción de metano (Menon *et al.*, 1998) e hidrógeno (Edler *et al.*, 1997).

Catalizadores heterogéneos y soporte

Fuertes regulaciones ambientales y legislaciones gubernamentales acerca de la disposición de residuos peligrosos han llegado a ser un tema central de la industria química moderna. También se han incrementado las restricciones sobre el uso de los tradicionales procesos catalíticos homogéneos convencionales y estequiométricos debido a sus inherentes problemas como el costo, separación, manejo y disposición de desechos. Esto ha acelerado la tendencia hacia el desarrollo de alternativas más viables como es la catálisis heterogénea, la cual ofrece ventajas como una simple separación de productos y catalizador, así como su fácil recuperación, reuso, reducción de desechos y eliminación de productos químicos peligrosos, además de ser utilizados en operaciones en fase líquida o gaseosa. El desarrollo de catalizadores sólidos (heterogéneos) reciclables, ecológicamente amigables y compatibles con el medio ambiente para la producción de reactivos finos y la síntesis de productos farmacéuticos y agroquímicos es un área de interés creciente. En este contexto, los silicatos

mesoporosos son considerados como una promesa viable para una variedad de aplicaciones catalíticas que incluyen a la fotocatalisis y la catálisis enzimática (Corma, 1997; Corma 1998; Sayari, 1996).

Las características superficiales de los silicatos mesoporosos, por ejemplo, acidez débil, limitan su aplicación en catálisis, pero pueden ser de gran utilidad como adsorbentes, tamices moleculares y soportes. Por otro lado, estos materiales a base de silicio pueden ser fácilmente modificados por la incorporación de heteroiones en la red del silicato, con lo cual se crean sitios catalíticos activos (Kloetstra, *et al.*, 1995; Badamali, *et al.*, 2000). Los sitios ácidos Bronsted son generados por la sustitución isomorfa de silicio por cationes trivalentes de boro, aluminio, galio o hierro en matrices mesoporosas (Kloetstra, *et al.*, 1995; Sakthivel *et al.*, 2000; Badamali, *et al.*, 2000) y por ello pueden ser catalizadores ácidos monofuncionales. Una vez que los sitios ácidos son creados estos pueden ser intercambiados con otros iones metálicos, por ejemplo, tierras raras o alcalinos, introduciendo cierta basicidad, lo que genera catalizadores para algunas reacciones activadas por sitios (Kloetstra, *et al.*, 1995; Rao *et al.*, 1997). También, la incorporación de aluminio trivalente y titanio tetravalente en la estructura del silicato abre nuevas posibilidades para producir catalizadores bifuncionales ácido/óxido (Corma, 1997 y 1998). La incorporación de iones metálicos tetravalentes de titanio, vanadio, zirconio y estaño en la matriz mesoporosa puede producir catalizadores tipo redox que son útiles para la oxidación selectiva y para el abatimiento de la contaminación por monóxido de carbono, nitrógeno y algunos otros hidrocarburos en el aire (Sheldon *et al.*, 1998; Tanev *et al.*, 1994; Mahalingam *et al.*, 1999). Por lo tanto, es posible el uso de los silicatos mesoporosos en una variedad de aplicaciones que incluyen a los procesos de hidrogenación (Schüth, 1995), hidrodésintegración (Corma *et al.*, 1995), hidrodésulfuración (Reddy *et al.*, 1998), hidrodésnitrogenación (Corma *et al.*, 1995), hidroxilación (Mahalingam *et al.*, 1999), reducción de NO₂ (Long *et al.*, 1998), oxidación de monóxido de carbono (Junges *et al.*, 1995) y en reacciones de polimerización (Kozhevnikov *et al.*, 1995;).

Procesos de separación y adsorción

El gran volumen de poro, flexibilidad en la variación del tamaño de poro y diversidad estructural de los silicatos mesoporosos pueden ser explotados ampliamente para la adsorción de una variedad de gases, líquidos y sólidos. Los primeros trabajos reportaron una alta capacidad de absorción de benceno (Kresge *et al.*, 1992; Beck *et al.*, 1992). Una gran cantidad de trabajos han permitido determinar las propiedades de adsorción de nitrógeno, argón, oxígeno, agua, benceno, ciclopentano, tolueno y tetracloruro de carbono, así como ciertos carburos ligeros y alcoholes (Zhao, X. *et al.* 1998; Branton *et al.*, 1994, 1995 y 1997). Los silicatos mesoporosos son una promesa como adsorbentes selectivos en técnicas de separación, por ejemplo, cromatografía líquida de alto desempeño y cromatografía de fluidos supercríticos (Grün *et al.*, 1996; Raimondo *et al.*, 1997). Además, si se reemplazan los grupos hidroxilos de la superficie en las paredes de los poros por grupos terminales trimetilsilano (TMS) se crea un ambiente local más hidrofóbico que reduce sustancialmente la capacidad de adsorción de moléculas polares. También, los silicatos mesoporosos pueden ser usados en la recuperación de iones de metales pesados como el mercurio, plomo y plata a partir de líquidos contaminados (Mercier *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 1999; Brown *et al.*, 2000)

Confinamiento de huéspedes moleculares

Las estructuras cuánticas en ambientes confinados, como son los poros de los silicatos mesoporosos, son candidatos en diversas aplicaciones, como pueden ser la encapsulación de varios clusters metálicos (Ramallo-López *et al.*, 2005; Requejo *et al.*, 2005), óxidos metálicos, clusters de semiconductores y nanoalambres (Moller *et al.*, 1998; Wu *et al.*, 1994a-b, 1999). La encapsulación de alambres grafiticos o de polianilina en los canales hexagonales de MCM-41 tiene el potencial necesario para crear una revolución en la química de materiales y materiales avanzados (Moller *et al.*, 1998). Otros huéspedes moleculares encapsulados dentro de los canales mesoporosos de los silicatos incluyen numerosos polímeros orgánicos e inorgánicos (Suzuki *et al.*, 1999),

fotocatalizadores (Xu *et al.*, 1997), coloides activos químicamente, nanopartículas semiconductoras (Tian *et al.*, 1997), clusters de silicio luminiscente, alambres de carbón conductor, fullerenos, alquiltiolatos de cadena larga, inmovilización de enzimas (Diaz *et al.*, 1996; Gimón *et al.*, 1998; Aburto *et al.*, 2005; Rosales Hernández *et al.*, 2005), y una gran variedad de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos (Moller *et al.*, 1998; Eswaramoorthy *et al.*, 1998)

1.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Hasta el momento únicamente se ha discutido de los sistemas nanoporosos que están estrechamente relacionados con la química del silicio, pero no hay que olvidar que existe otro campo de igual o mayor importancia que gira alrededor de la química del carbono. El descubrimiento de los fullerenos (Kroto, *et al.*, 1985) proporcionó excitantes señales de como la construcción de arquitecturas a partir de átomos de carbono puede resultar en nuevas simetrías y estructuras con notables propiedades físicas y químicas. Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) representan el más claro ejemplo (Iijima *et al.*, 1991), estos pueden ser considerado como cilindros generados por el enrollamiento de hojas individuales de grafito (grafeno), formado por átomos de carbono en hibridización sp^2 (Figura 1.15).

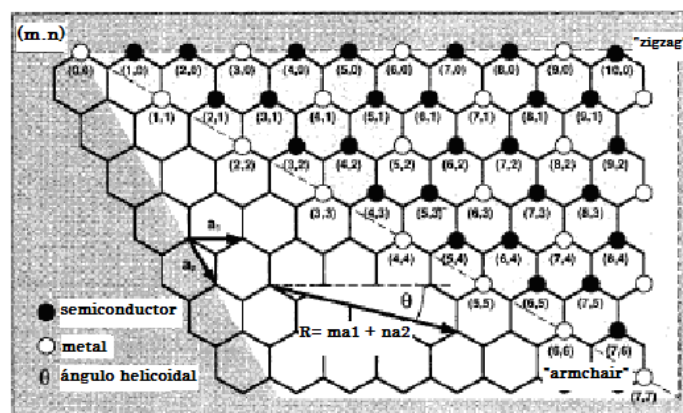


Figura 1.15. Esquema de indexación que muestra el procedimiento de plegado para crear nanotubos a partir de hojas planas de grafeno. a_1 y a_2 son los vectores de la red primitiva de la red hexagonal. La posición y la longitud del vector R , conecta un origen al punto de la red que define el índice del nanotubo, determina la helicidad y el diámetro del tubo. Todos los nanotubos tipo (n, n) forman tubos "armchair" y todos los tubos $(n, 0)$ son tubos "zigzag" (Ajayan, 1999).

Diferentes tipos de nanotubos son definidos por los valores de m y n . Basados en predicciones teóricas (Ando *et al.*, 2002), nanotubos de una sola capa (SWNT, por sus siglas en inglés) pueden ser metálicos o semiconductores, dependiendo de su diámetro y arreglo helicoidal, ello se basa en la estructura de bandas de un hoja de grafito bi-dimensional y en las condiciones periódicas a la frontera a lo largo de la dirección de la circunferencia. Dependiendo del vector del enrollamiento, los SWNTs pueden ser metálicos (cuando $n-m = 3p$, donde p es un entero) o semiconductor (para todos los demás valores de n y m). La Figura 1.16 muestra imágenes idealizadas de SWNTs libres de defectos, con los extremos abiertos, en este caso se tienen estructuras metálicas conductoras: tipo “armchair” (8,8) o tipo “zigzag” (8,0) (Figuras 1.16b y c, respectivamente); y una estructura de semiconductor con un estado quiral (10,-2) (Figuras 1.16d). Los nanotubos de carbono pueden ser formados por multicapas (MWNT, por sus siglas en inglés) con un hueco central de diámetro nanométrico rodeado por varias capas gráficas separadas por una distancia de 3.4 a 3.6Å (Figura 1.17).

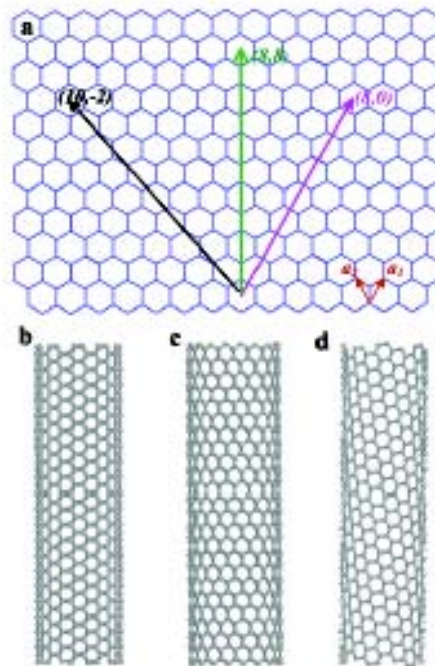


Figura 1.16 a) Estructura esquemática de hojas de grafito. Nanotubos de una sola pared pueden ser formados plegando la hoja a lo largo del vector. Los dos vectores base a_1 y a_2 son mostrados. Doblamiento de los vectores (8,8), (8,0) y (10,-2) para dar tubos b) “armchair”, c) “zigzag” y d) quiral, respectivamente (Dai, 2002).

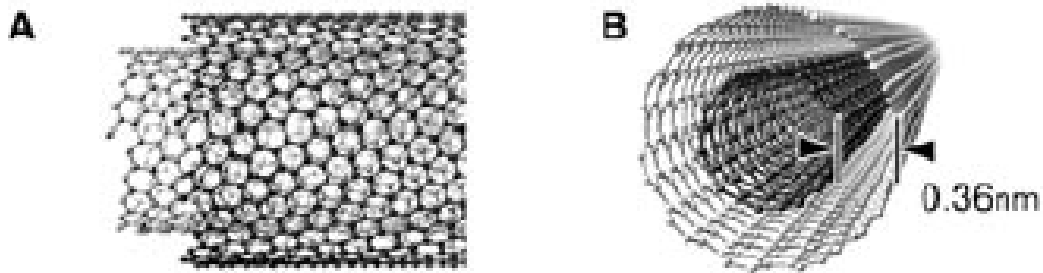


Figura 1.17 Representación idealizada simulada por computadora de MWNT's libres de defectos (Katz *et al.*, 2004).

Históricamente los nanotubos de carbono de varias capas (MWNTs) fueron descubiertos por lijima en 1991, pero debido a que tienen una mayor complejidad en su estructura que los SWNTs, han sido usados más ampliamente como materiales en bulto, en aplicaciones donde el estructuramiento ordenado de los sistemas es menos importante. Los CNTs exhiben excelente flexibilidad estructural y fluidez, lo que hace posible que puedan presentar diferentes morfologías: curvados, colapsados o deformados en varias formas como “hebillas”, “anillos”, “fullerenos” o “cebollas” (rebanadas concéntricas), dando una gran variedad de propiedades físicas que son debidas a la forma de la nanoestructura. Variando la estructura geométrica de los CNTs podríamos tener control sobre sus propiedades electrónicas, tales como la conductividad eléctrica o propiedades de emisión de electrones, así podemos modificar las características electrónicas de dispositivos basados en los CNTs. Pero es difícil controlar la estructura de los nanotubos de carbono usando los métodos de síntesis convencionales.

Así, las propiedades de los nanotubos de carbono son una combinación de tamaño, estructura y topología, lo que nos dan una amplia variedad de tipos de nanotubos con propiedades extraordinarias. La construcción básica de su estructura es el enlace covalente C-C (como en un plano graffítico), el cual es uno de los más fuertes de la naturaleza, el perfecto alineamiento de la red a lo largo del eje del tubo y la cerrada topología de los nanotubos les da propiedades

inusuales como es su estructura electrónica. la cual también es dependiente de la helicidad de la red y de su elasticidad, además de las propiedades del plano grafitico, como es su alta conductividad, excelente resistencia y dureza, especificidad química e inerte químicamente. Además, las dimensiones nanométricas dan una alta área específica que puede ser muy útil tanto en diversas aplicaciones fisicoquímicas. El área específica de los MWNTs han sido determinadas por el método BET y esta alrededor de 10 –20 m²/g, la cual es mucho mayor que la del grafito, pero pequeña en comparación a los carbones activados porosos, mientras que el área de los SWNTs es de un orden de magnitud mayor. De manera similar, debido a los relativamente grandes huecos de los canales en el centro de los nanotubos, su densidad es muy baja comparada con el grafito. Se calcula que los SWNTs pueden tener una densidad de hasta 0.6 g/cm³, y la densidad de los MWNTs puede variar de 1 a 2 g/cm³ dependiendo de la constitución de las muestras. Una débil magneto-resistencia en los tubos indica un camino libre medio muy corto para los electrones de conducción, debido seguramente a que son dispersados por los defectos de la red. Los MWNTs están compuestos de cilindros de diferente helicidad, complicando cualquier interpretación simple del transporte, basados en predicciones teóricas. Sin embargo, es claro que las propiedades en los MWNTs también son únicas, como se demuestra en recientes reportes, que han observado el transporte balístico de electrones a temperatura ambiente (Frank *et al.*, 1998) y el efecto Ahanov-Bohm en MWNTs individuales. Mediciones realizadas en el intervalo de mK, muestran que la conducción es a través de estados electrónicos discretos bien separados, estos resultados confirman que los SWNTs pueden ser considerados como alambres cuánticos (Ajayan, 1999).

Las propiedades de los nanotubos de carbono son muy superiores a las fibras de carbono (Dresselhaus *et al.*, 1996). Aunque los nanotubos de carbono no son estrictamente considerados como un sistema poroso, muchas aplicaciones que han sido propuestas dependen en gran medida de sus propiedades mecánicas y electrónicas. Dentro de estas podemos incluir a los materiales

compuestos (*composites*) conductores (Wu *et al.*, 1994); a los dispositivos para almacenamiento y conversión de energía (Fischer, 2000); biosensores (Katz *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2004); emisores de campo (de Heer *et al.*, 1995; Choi *et al.*, 1999; Zhou *et al.*, 2002); medios de almacenamiento de hidrógeno (Dillon *et al.*, 1997; Hirscher *et al.*, 2001; Tibbetts *et al.*, 2001), dispositivos semiconductores de tamaño nanométrico (Peng *et al.*, 2000), puntas de prueba e interconectores (Derycke *et al.*, 2001; Wong *et al.*, 1998; Nacayama *et al.*, 2003). En particular el almacenamiento de H₂ en nanotubos de carbono ha arrojado resultados controvertidos, por ello ahora se están investigando otros materiales de carbono que sean capaces de almacenar hidrógeno en grandes cantidades. El alto costo de los nanotubos, polidispersidad en el tipo de nanotubos, y limitaciones en el procesamiento y métodos de ensamble son barreras importantes para algunas aplicaciones de los nanotubos (Baughman *et al.*, 2002).

Un gran número de investigaciones han reportado que los nanotubos de carbono pueden ser producidos por técnicas tan diferentes como el arco eléctrico (Iijima *et al.*, 1991), pirolisis de hidrocarburos sobre catalizadores (Endo *et al.*, 1993), vaporización láser de grafito (Guo *et al.*, 1995; Thess *et al.*, 1996) y por electrólisis de sales metálicas usando electrodos de grafito (Hsu *et al.*, 1995; Shi *et al.*, 2000). Los productos pueden exhibir varias morfologías, por ejemplo, nanotubos rectos, rizos, hemitoroidal, ramificados, espirales, helicoidales, etc., (Figura 1.18) pero son pocos los reportes que hablen de un ordenamiento permanente entre ellos, como el mostrado en la Figura 1.19 (Terrones *et al.*, 1997).

El método de arco eléctrico usa presiones de 500 torr y los nanotubos se depositan en el cátodo, este método produce MWNTs con diámetros desde 2nm hasta 30 nm. La separación de las capas de grafito es de alrededor de 3.4Å la cual es muy cercana a la del grafito que es de 3.35 Å y corresponde al grafito turboestrático (Terrones *et al.*, 2001). La longitud de estos nanotubos puede llegar a ser de hasta 30 μm, las condiciones óptimas para la generación de nanotubos con este método consiste en el uso de corrientes de 150 A, voltajes de 25 volts y

electrodos de grafito con diámetro de entre 6 y 8 mm de diámetro con una separación entre ellos de 1mm en una atmósfera de helio (Terrones *et al.*, 2001); la reacción del arco eléctrico es tan violenta, que es muy difícil controlar las condiciones de reacción. Dos mecanismos de formación han sido propuestos; el primero establece que las unidades de carbono (C, C₂, C₃, etc.) se agregan a los límites de un anillo de carbono, haciendo que el tubo crezca hasta alcanzar una cierta inestabilidad en el arco, que producen defectos tales como anillos pentagonales, causando que el tubo se cierre (Iijima, 1993). El segundo mecanismo propone que los nanotubos de carbono son fullerenos elongados, los cuales crecen por la adición de átomos de carbono en la superficie (Endo *et al.*, 1993).

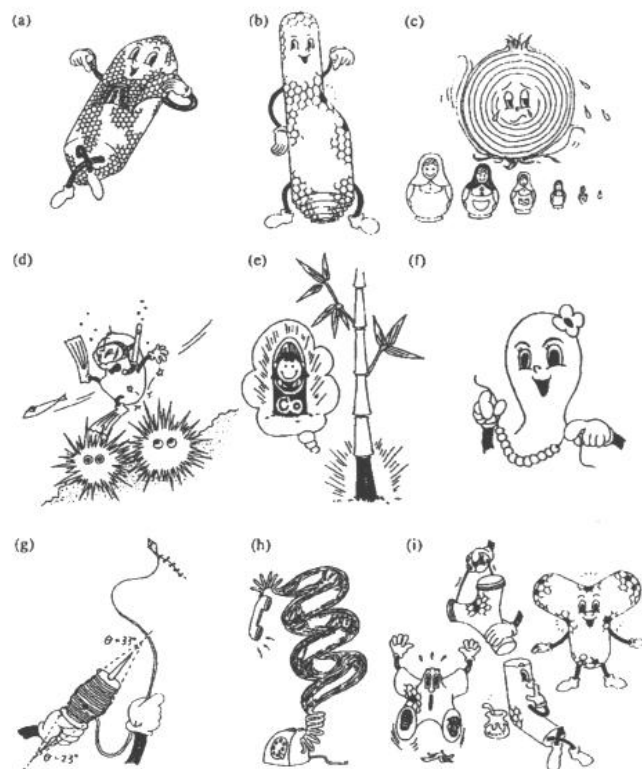


Figura 1.18 Caricatura de varias formas de nanotubos producidos por variaciones en el proceso de arco eléctrico: a) tubo con ambos extremos cerrados, b) tubo con diámetros diferenciados, c) “buckyonion”, d) erizos de mar, e) nanotubos tipo bambú, f) collar con cuentas de “buckyonion”, g) como hilado. h) cable de teléfono e i) conectores y trípodes (Subramoney, 1998)

El método de pirolisis consiste en calentar un hidrocarburo u otro precursor que contenga carbono en presencia de un catalizador, por ejemplo, Ni, Co o Fe. Antes del descubrimiento de los fullerenos, era bien conocido que las fibras de carbono podían obtenerse por métodos pirolíticos de hidrocarburos. Las fibras de carbono no son consideradas nanotubos, puesto que son muy grandes en diámetro y exhiben una gran cantidad de defectos e impurezas. Dos mecanismos han sido propuestos para la formación de fibras de carbono, los cuales pueden ser extendidos a los nanotubos, el primero consiste en la difusión de carbono a través de la partícula catalítica depositando el material de carbono sobre está, formando la fibra; el segundo sugiere que los filamentos son formados por difusión del carbono alrededor de las partículas catalíticas generando la fibra. En cualquiera de estos dos mecanismos el tamaño de la partícula, la naturaleza del hidrocarburo y la temperatura juegan un papel crucial (Terrones *et al.*, 2001).

El método de vaporización láser involucra un láser de alta potencia que incide sobre un blanco de grafito dentro de un horno a 1200 °C (Guo *et al.*, 1995). La condensación del material evaporado por el láser es responsable de la formación de los nanotubos. Si añadimos Ni o Co al blanco de grafito, podemos obtener nanotubos de carbono de una sola capa (SWNTs), estos muestran diámetros de alrededor de 14Å. En este contexto, el uso de ablación láser de película delgadas de cobalto y su pirolización con un precursor orgánico, por ejemplo, el 2-amino 4,6-dicloro-S-triazina (Terrones *et al.*, 1997) produce nanotubos alineados en paquetes que pueden crecer hasta 40 µm y tener diámetros de entre 30 – 50 nm (Figura 1.19)

El método de electrolisis se basa en usar electrodos de grafito dentro de sales fundidas como cloruro de litio (700 °C) en una atmósfera de argón (Hsu *et al.*, 1995,1996). Dependiendo de las condiciones de síntesis se obtienen nanotubos con un rendimiento del 20-30%. La profundidad del cátodo y la corriente (3-10 amperes) juega un papel importante en la formación de nanotubos.

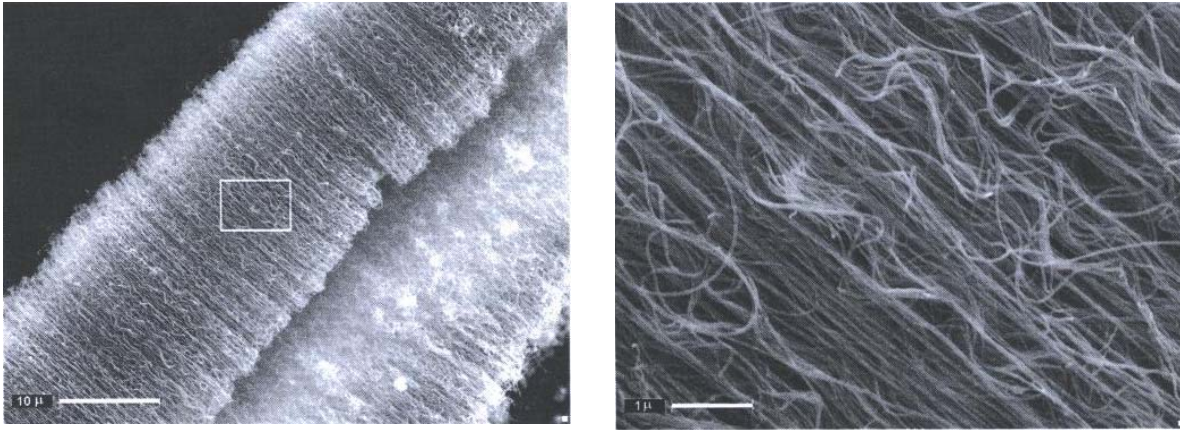


Figura 1.19 Imagen de microscopía electrónica de barrido mostrando MWNTs hechos por pirólisis de triazina como precursor y partículas de Co como catalizador (Terrones et al., 1997)

Algunos nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) exhiben arreglos periódicos (Heiley 1992; Hsu *et al.*, 1996) con espacios potencialmente accesibles para adsorber algunas moléculas ó pueden ser abiertos, haciendo accesible su interior a las moléculas adsorbidas (Thess *et al.*, 1996; Yim *et al.*, 1999; Eswaramoorthy *et al.*, 1999); sin embargo, el ordenamiento de los SWNT's es mantenido vía interacciones débiles de tipo Van der Waals (Heiley 1992, Hsu et al 1996), de tal manera que estos materiales no pueden ser considerados como un sistema con porosidad permanentemente ordenada (Figura 1.20).

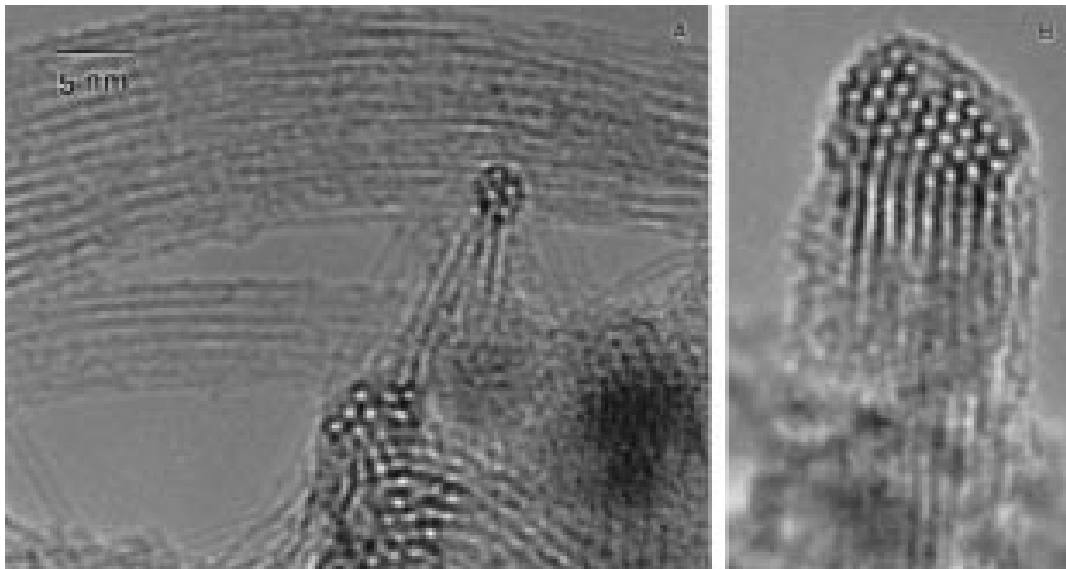


Figura 1.20 Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta (HRTEM) resolución de manojos de SWNT producidos por arco eléctrico usando Ni-Y como catalizador (Ajayan, 1999).

1.3 CARBONO NANOPOROSO

El carbono poroso (con áreas superiores a 1000 m²/g)) ha sido estudiado y aplicado como adsorbente o material de electrodos (Frackowiak et al, 2001); sin embargo, el interés sobre la síntesis de carbono mesoporoso surge por sus posibles aplicaciones en procesos de adsorción y separación de compuestos moleculares orgánicos voluminosos (Rodríguez, 1977), capacitores de doble capa (Lee *et al.*, 1999) y baterías recargables (Han *et al.*, 2000). Aunque hay muchos trabajos acerca de los fenómenos de adsorción sobre carbono grafitizado, la literatura relacionada con el control de su porosidad es escasa, porque esta clase de carbono es principalmente utilizado como material no poroso, debido a su alta conductividad eléctrica y térmica. Se ha reportado el uso de carbono grafitizado en cromatografía de gases y algunas otras aplicaciones, en donde generalmente se presentan como agregados de nanopartículas; aunque muestran una pobre resistencia mecánica (Tamon *et al.*, 1999). También se ha reportado la síntesis de carbono poroso grafitizado por medio de la impregnación de sílice porosa con resinas fenolicas y espumas de carbono grafitizado (con un área específica de 1037 m²/g) de alta conductividad térmica (Tabla 1.3), los cuales son esencialmente materiales macroporosos, mostrados en la Figura 1.21 (Klett *et al.*, 2000). El control de la mesoporosidad en carbones grafitizados es difícil, porque la grafitización frecuentemente tiende a deteriorar significativamente la estructura porosa, especialmente en el rango de microporos y mesoporos.

Tabla 1.3 Propiedades térmicas de espumas de carbono poroso comparadas con las propiedades térmicas de otros materiales (Klett *et al.*, 2000).

Material	Gravedad específica	Conductividad térmica		Conductividad térmica específica*	
		En el plano (W/m K)	Fuera del plano (W/m K)	En el plano (W/m K)	Fuera del plano (W/m K)
ARA24 -derivada de espuma-D	0.57	149	149	261	261
Conoco derivada de espuma-D	0.59	134	134	227	227
Típico 2-D carbono-carbono	1.88	250	20	132	10.6
EWC-300 / ester cianato	1.72	109	1	63	0.6
Cobre	8.9	400	400	45	45
Aluminio	2.77	150	150	54	54
Panal de aluminio	0.19	--	~10	--	52
Espuma de aluminio	0.5	12	12	24	24

* Conductividad térmica entre gravedad específica

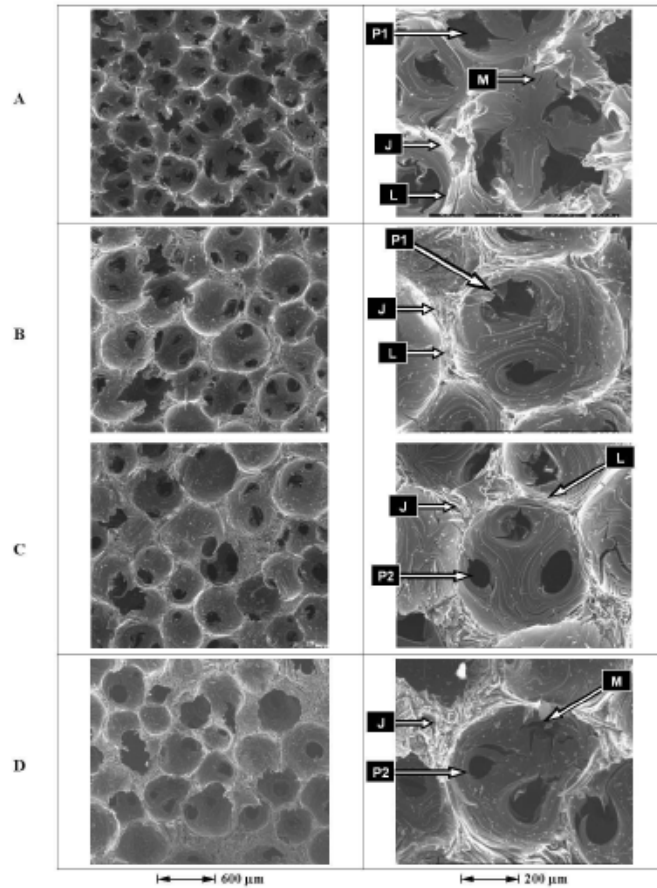


Figura 1.21 Micrografías de microscopía electrónica de barrido de espumas de carbono poroso con diferentes densidades: $A < B < C < D$, todas las muestras carbonizadas a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Klett *et al.*, 2000).

El carbono derivado de la pirólisis del polímero de acrilonitrilo en el interior de los poros de la Zeolita Y-Na, Mordenita-Na y Silicalita (Enzel *et al.*, 1992) no mantiene el orden característico de la zeolita, pero las fibras de poli(acrilonitrilo) obtenidas al disolver la zeolita muestra una conductividad electrónica del orden de 10^{-5} S/cm . Con el fin de utilizar la red de canales de las zeolitas Y, β y L (Figura 1.22) polímeros a base de fenolformaldehído fueron producidos en el interior de su sistema de canales porosos (Johnson *et al.*, 1997), pero en estos casos el orden característico del molde se perdió después de la disolución de la zeolita, por lo que tampoco se obtuvo una estructura porosa de carbono (Figura 1.23), pero aun así se lograron obtener materiales a base de carbono con áreas debido a microporos (Tabla 1.4). Aparentemente, la red de carbono formada en los poros estrechos de

las zeolitas no tiene la rigidez necesaria para retener su periodicidad, pero una gran cantidad de partículas de carbono así obtenidas exhiben la misma morfología de las partículas de las zeolitas.

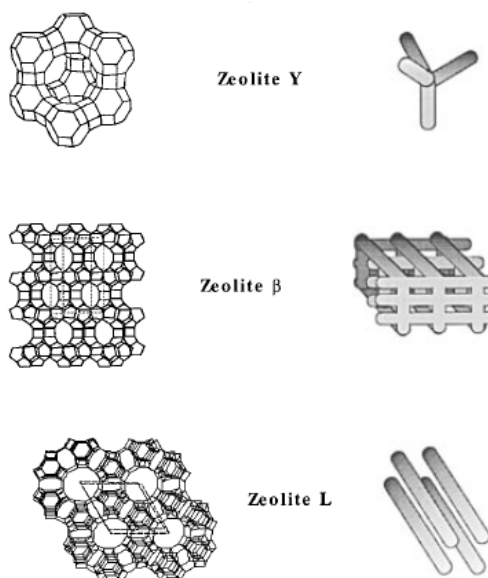


Figura 1.22 Representación esquemática de las redes y canales de poros en la zeolitas β , Y y L (Johnson *et al.*, 1999).

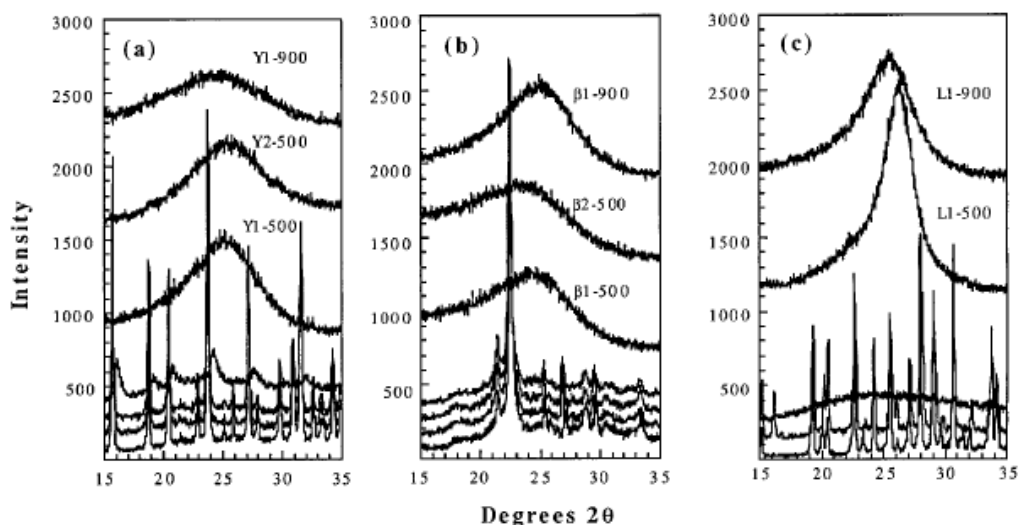


Figura 1.23 Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas, compuestos zeolita resina y replicas de (a) zeolita Y, (b) zeolita β y (c) zeolita L. De abajo hacia arriba en las graficas (a) y (b) se muestran patrones de difracción de las zeolitas, los compuestos zeolita-resina pirolizados a 500 y 900 °C, y sus correspondientes replicas en el mismo orden. En la gráfica (c) la zeolita L, los compuestos zeolita L resina pirolizados a 500 y 900 °C y sus correspondientes replicas. (Johnson *et al.*, 1999).

Tabla 1.4 Análisis elemental, área específica y volumen de poro de las zeolitas Y, β y L con sus correspondientes replicas (Johnson *et al.*, 1999).

Muestra	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Replica C/H
Zeolita Y	488	0.23	
Y1-500	320	0.18	2.17
Y2-500	479	0.31	2.38
Y1-900	1580	0.83	3.05
Zeolita β	475	0.19	
β 1-500	167	0.09	1.91
β 2-500	604	0.29	2.00
β 1-900	641	0.33	4.01
Zeolita L	205	0.10	
L1-500	0.5	0.00	2.03
L1-900	121	0.10	2.70
Bakelita	8	0.00	2.05

No fue hasta 1997 cuando Kyotani desarrolló dos métodos para utilizar zeolitas como moldes inorgánicos para la fabricación de carbono microporoso. En el primero, se polimeriza y piroliza el acrilonitrilo y alcohol polifurfurico como fuente de carbono, dentro del sistema de poros de la zeolita Y (Kyotani *et al.*, 1997); y en segundo se deposita carbono pirolítico dentro de los poros de la zeolita resultado de exponer a propileno a alta temperatura (Kyotani *et al.*, 1997; Rodríguez *et al.*, 1998), con este método se obtiene carbono microporoso con altas áreas específicas (Tablas 1.5 y 1.6). Posteriormente, se mejoro el método de deposición de carbono por CVD y se logró mantener la estructura microporosa de la zeolita (Figura 1.24 y 1.25c) con áreas específicas de hasta 3600 m²/g (Ma *et al.*, 2000; Ma *et al.*, 2001).

Tabla 1.5 Estructura porosa de carbono polimérico preparado dentro de la estructura porosa de zeolita Y (Kyotani *et al.*, 1999).

Muestra	Área específica BET (m ² /g)	Volumen microporoso (cc/g)	Volumen mesoporoso (cc/g)
Carbono PAN de NaY(5.5)	700	0.31	0.20
NaY(5.6)	580	0.28	0.10
Carbono PFA de NaY(5.6)	590	0.28	0.15

Tabla 1.6 Efecto de las condiciones de deposición en la estructura porosa de carbones preparados por CVD en los canales de la zeolita Y (Kyotani *et al.*, 1999).

Temperatura de deposición	Concentración de propileno (% en N ₂)	Tiempo de deposición (h)	Área específica BET (m ² /g)	Volumen microporoso (cc/g)	Volumen mesoporoso (cc/g)
800	2.5	1	1320	0.54	0.42
800	2.5	3	1720	0.69	0.71
800	2.5	6	1510	0.55	0.64
800	2.5	12	1430	0.57	0.52
800	1.3	12	2060	0.82	0.75
800	1.3	15	2200	0.88	0.83
800	1.3	18	1790	0.72	0.62
700	2.5	12	1660	0.66	0.79
700	2.5	18	2260	1.11	0.76

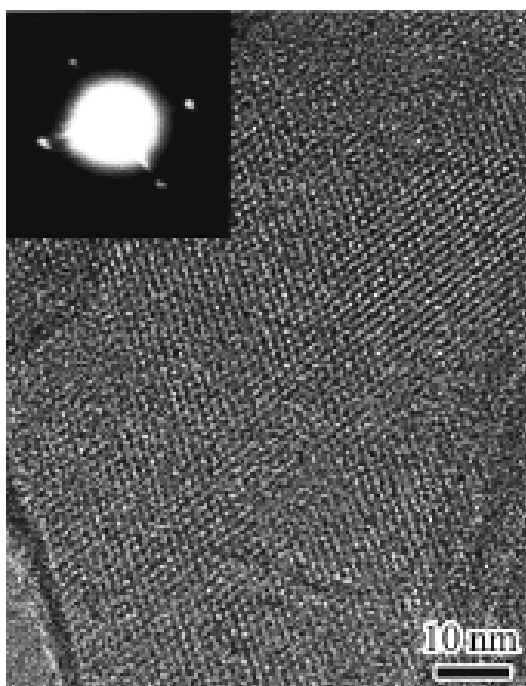


Figura 1.24 Micrografía de microscopía electrónica de transmisión del carbono producido por CVD de propileno dentro de los poros de la zeolita Y (Ma *et al.*, 2001)

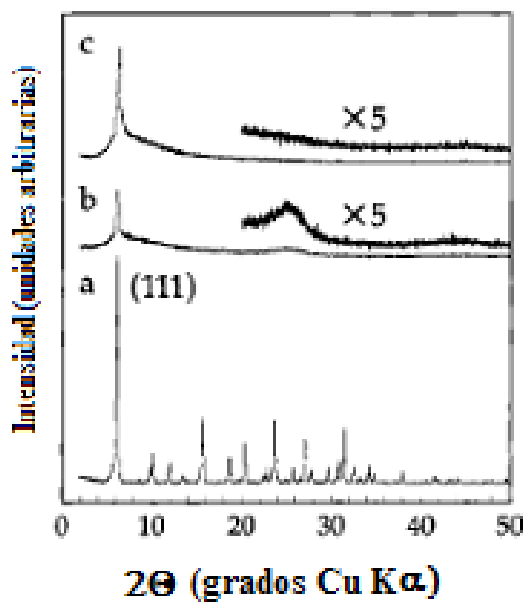


Figura 1.25 (a) Patrón de difracción de la zeolita Y; (b) carbono microporoso preparado por Ma *et al.*, 2000, y (c) carbono microporoso preparado por Ma *et al.*, 2001.

Los materiales de carbono macroporoso con estructuras inversas de ópalo han sido reportados, pero el método basado en el moldeado con cristales de ópalo de sílice poroso depende del tamaño de los cristales de ópalo, por lo que es no tan fácil generalizar este procedimiento a la síntesis de estructuras periódicas de carbono con sistemas periódicos microporosos o mesoporosos (Zhakidov *et al.*, 1998). Este carbono poroso tiene un arreglo periódico tridimensional (Figura 1.26) en la escala de las longitudes de las ondas ópticas y puede presentar diferentes estructuras, dependiendo de las condiciones de síntesis, la estructura de carbono poroso obtenido a partir del ópalo inverso da excelentes ejemplos de cristales fónicos ópticos, dieléctricos y metálicos; difractan fuertemente a la luz y pueden ser una ruta hacia obtener materiales fónicos de banda ancha.

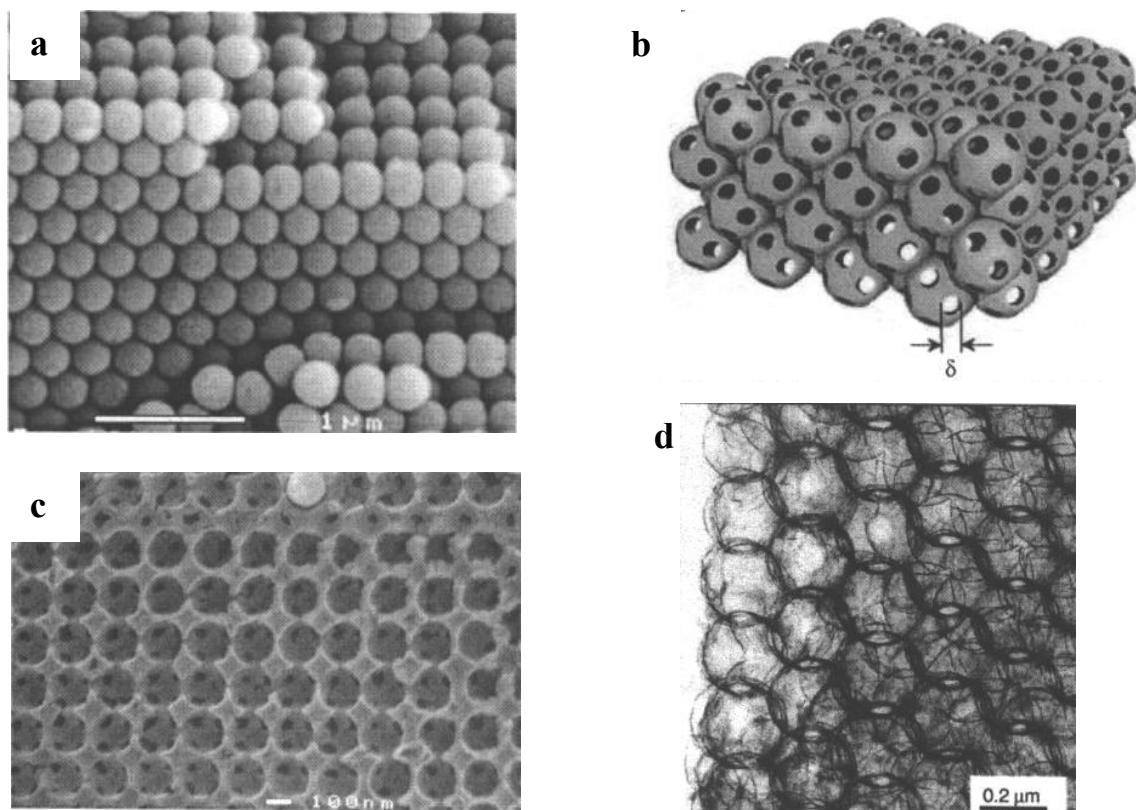


Figura 1.26 a) SEM del ópalo poroso de SiO_2 , b) modelo de la superficie del ópalo inverso, c) SEM de una superficie de fractura de carbono grafitico obtenido por el método del ópalo inverso y d) TEM de campo claro de una pared grafitica delgada de ópalo inverso, llamada grafito cúbico. (Zhakidov *et al.*, 1998)

Diversas partículas coloidales de sílice han sido usados como molde para preparar estructuras de carbono altamente ordenado (Han *et al.*, 1999 y 2003; Gundiah *et al.*, 2001) no obstante, este método parece ser más apropiado para la síntesis de carbono macroporoso ordenado. Este tipo de carbón es frecuentemente obtenido por impregnación de cristales coloidales con precursores orgánicos, tales como la sacarosa y pueden poseer un apreciable número de microporos complementarios (Yu *et al.*, 2001; Yoon *et al.*, 2002).

Los tamices moleculares (Corma, 1997) como las zeolitas Y, β y L (Johnson *et al.*, 1997) y más específicamente los silicatos mesoporosos, de los cuales ya hemos hablado anteriormente (sección 1.1), poseen varias características atractivas: alta área específica, una forma definida del poro, estrecha distribución de tamaños de poros, el gran volumen total de poro y la posibilidad de variar su tamaño promedio de poro (Selvam *et al.*, 2001) para ser usados como moldes a escala nanométrica, para la síntesis de nuevas estructuras de carbono mesoporoso con altas áreas específicas y un arreglo periódico de poros con diámetros uniformes. La obtención de carbono mesoporoso altamente ordenado comenzó cuando Ryoo *et al.* en 1999 desarrollaron una metodología para la obtención de estructuras carbono usando al silicato mesoporoso MCM-48 como molde a escala molecular, con este método la sacarosa es reducida a carbono elemental dentro de los poros del silicato mesoporoso a través de un proceso de deshidratación en el que se usa ácido sulfúrico como catalizador. La estructura final a base de carbono fue obtenida por remoción de la red de silicio usando una solución acuosa de hidróxido de amonio (Figura 1.27). La nueva estructura mesoporosa de carbono (CMK-1) no es una simple replica negativa del silicato usado como molde molecular, sino que el mecanismo de síntesis involucra la transformación en un nuevo arreglo de poros que es obtenido por la remoción de la red de sílice (Figura 1.28).

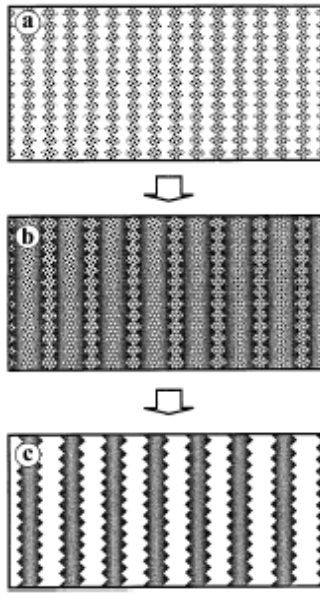


Figura 1.27 Representación esquemática del procedimiento de síntesis de carbono mesoporoso desarrollado por Ryoo, (a) el silicato mesoporoso tipo MCM-48 usado como molde molecular, (b) MCM-48 después de la carbonización completa de sacarosa dentro de sus poros y (c) CMK-1 obtenido por remoción de las paredes de sílice después de la carbonización (Ryoo et al. 1999).

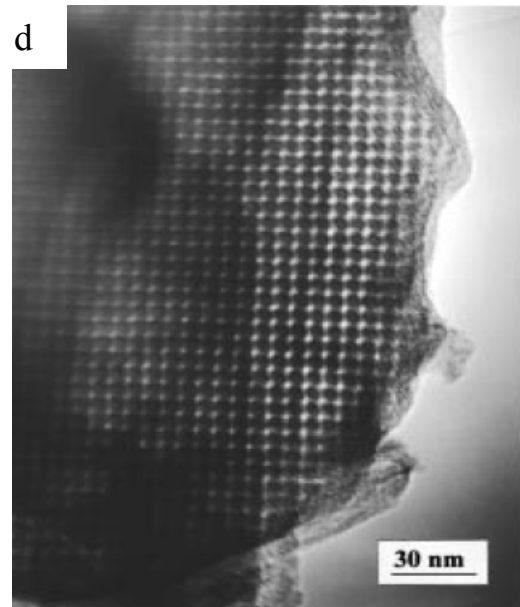
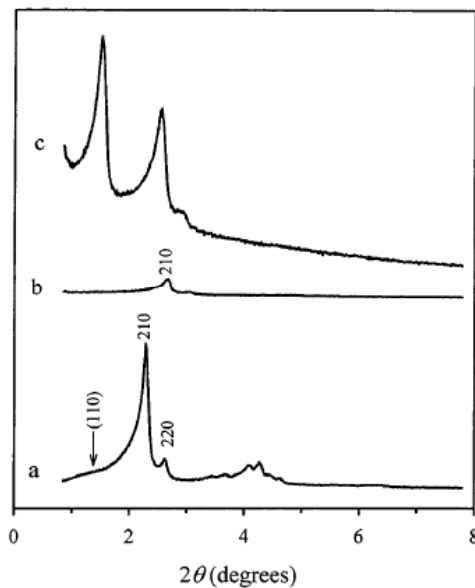


Figura 1.28 Cambios en los patrones de difracción de Rayos X durante la síntesis de CMK-1: (a) silicato mesoporoso MCM-48 usado como molde molecular, (b) MCM-48 después de la carbonización completa dentro de sus poros, (c) CMK-1 obtenido por remoción de las paredes de sílice. y (d) micrografía de microscopia electrónica de trasmisión del carbono mesoporoso ordenado CMK-1 (Ryoo et al. 1999).

La estructura del material CMK-1 contiene microporos de 0.5 – 0.8nm de diámetro, además de los mesoporos de 3.0 nm. El volumen total de poro correspondiente a los microporos y a los mesoporos es de 0.3 y 1.1 cm³/g, respectivamente. La naturaleza desordenada de los átomos de carbono en la estructura fue confirmada por espectroscopia Raman (líneas anchas a 1350 y 1590 cm⁻¹). Su composición química contiene oxígeno e hidrógeno similar al carbono activado que contiene grupos hidroxilo y carbonilo, los cuales pueden ser usados para funcionalizar la superficie dentro y fuera de los poros de carbono (Ryoo et al. en 1999). **CMK-1** (Ryoo *et al.*, 1999), fue la primera estructura de carbono nanoporoso ordenado, esta constituido por una red periódica y con una celda unitaria de varios nanómetros presentando un área específica de 1380 m²/g con la presencia de nanoporos uniformes de 3 nm de diámetro.

La técnica usada para la síntesis del material CMK-1 fue extendida a otros silicatos nanoporosos para obtener las estructuras de carbono nanoporoso tipo **CMK-2** (Ryoo *et al.*, 2001) y **CMK-3** (Jun *et al.*, 2000), las cuales son obtenidas a partir de los silicatos mesoporosos SBA-1 (Huo *et al.*, 1995) y SBA-15 (Zhao *et al.*, 1998; Kuk *et al.*, 2000) respectivamente. En el caso del carbono nanoporoso tipo CMK-3 se conserva la estructura original del SBA-15, es decir tiene una estructura de poros con simetría hexagonal (Figura 1.29) con el grupo espacial P6mm y un área específica de 1520 m²/g.

Con el uso de alcohol furfúrico como fuente de carbono y SBA-15 como molde molecular, se obtuvo el carbono mesoporoso ordenado tipo CMK-5 el cual consiste en un arreglo en 2-D de tubos (Figura 1.30), en donde los diámetros internos y externos de los tubos pueden ser variados si se usa SBA-15 con diferentes diámetros de poro (Kruk *et al.*, 2003). El espesor de la capa de carbono del molde SBA-15 fue calculado como la diferencia entre el diámetro de poro del molde y el diámetro de poro del compuesto SBA-15/carbono, encontrándose que está en el intervalo 0.6-1.3 nm. Aunque los materiales compuestos por SBA-15/carbono tienen volúmenes totales de poro y áreas específicas moderadas

(Tabla 1.7), cuando el silicato es removido se pueden obtener áreas de 2000 m²/g y volúmenes de poro de 1.5 cm³/g (Tabla 1.8).

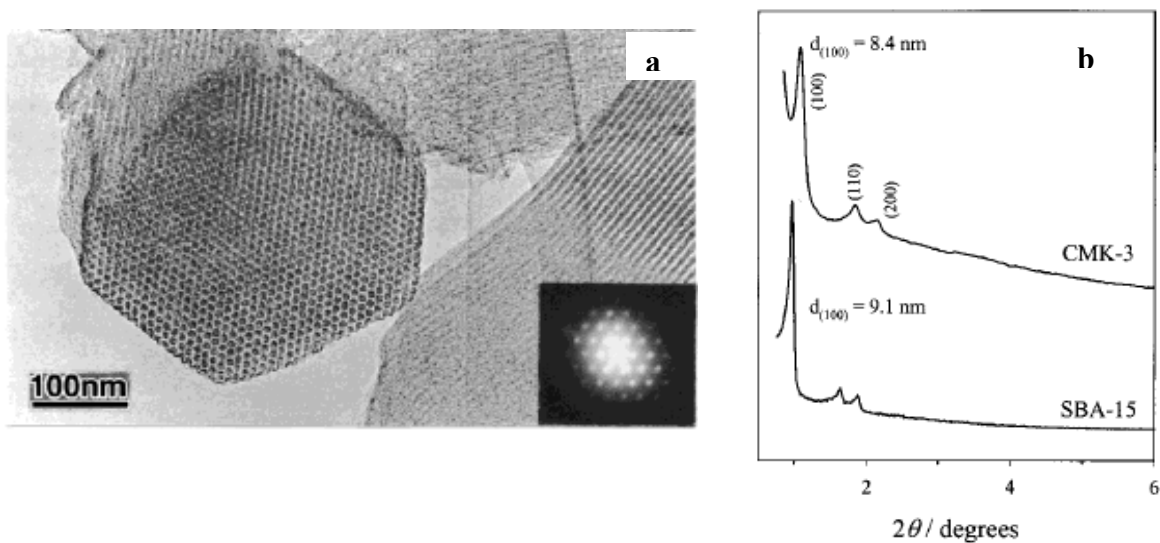


Figura 1.29 a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión del carbono mesoporoso ordenado tipo CMK-3, y b) su respectivo patrón de difracción de rayos X y del silicato mesoporoso SBA-15 usado como molde molecular. (Jun et al. 2001)

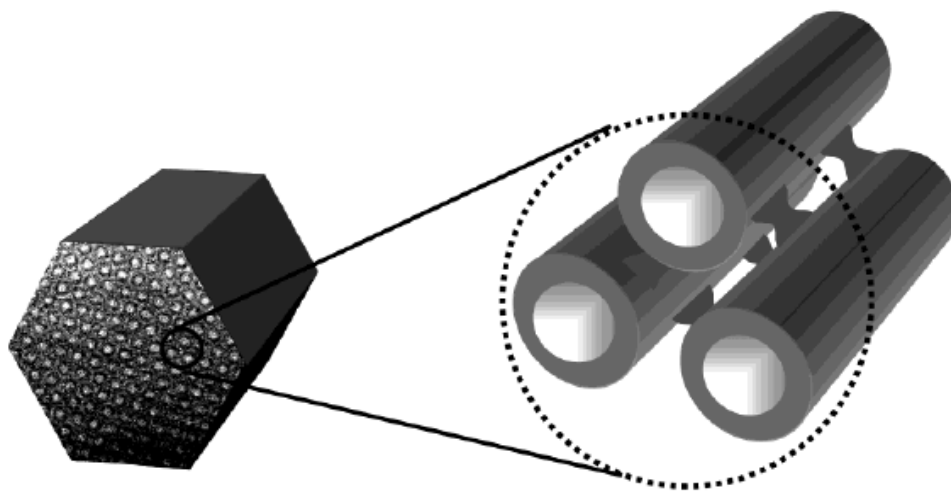


Figura 1.30 Representación esquemática de la estructura del carbono CMK-5 (Kruk et al. 2003)

Tabla 1.7 Propiedades estructurales de los compuesto SBA-15/ carbono (Kruk *et al.*, 2003)

Muestra	a (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cc/g)	V _p + V _{mi} (cc/g)	S _{ex} (m ² /g)	W _{KJS} (nm)	% C	% SiO ₂
Compuesto A	10.5	410	0.32	0.29	10	5.2	29	67
Compuesto B	9.4	370	0.27	0.25	10	4.9	29	67
Compuesto C	8.0	470	0.32	0.31	< 10	4.5	32	63
Compuesto D	7.8	480	0.28	0.28	< 10	3.7	30	64
Compuesto E	10.6	360	0.27	0.27	10	4.9	33	62

Tabla 1.8 Propiedades estructurales de los carbones CMK-5 (Kruk *et al.*, 2003).

Muestra	a (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cc/g)	V _p + V _{mi} (cc/g)	S _{ex} (m ² /g)	W _{KJS} (nm)
CMK-5-A	10.4	1850	1.89	1.72	100	4.2
CMK-5-B	9.2	1930	1.50	1.38	60	3.5
CMK-5-C	7.9	2120	1.60	1.53	50	3.3
CMK-5-D	7.7	2160	1.56	1.46	50	3.3
CMK-5-E	10.6	1860	1.48	1.38	50	3.6

Posteriormente, dos carbones nanoporosos desordenados fueron obtenidos, el **SNU-1** (Lee *et al.*, 1999) mostrado en la Figura 1.31, el cual es obtenido a partir de MCM-48; y el **SNU-2** (Lee *et al.*, 2000), que fue obtenido usando el silicato desordenado HMS (Tanev *et al.*, 1995). Un resumen de las propiedades físicas de varios carbones mesoporos se presenta en la Tabla 1.9.

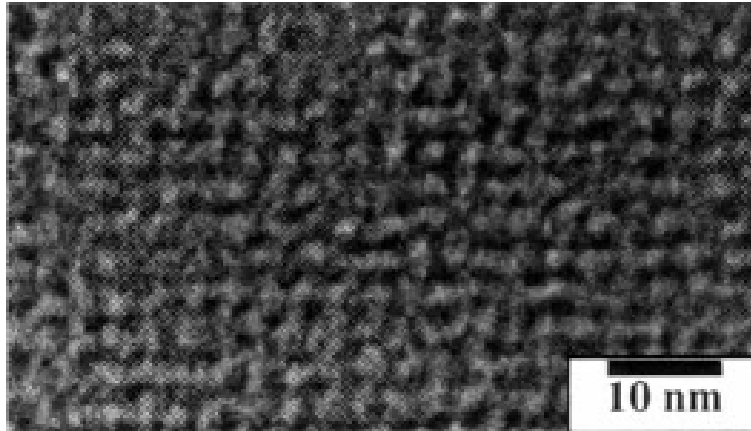


Figura 1.31 Imagen de microscopia electrónica de transmisión del carbono mesoporoso SNU-1 (Lee *et al.* 2000)

Tabla 1.9 Propiedades físicas de varios carbones mesoporosos

Material	Silicato Precursor *	Dimensionalidad, sistema cristalino y grupo espacial	Tamaño de poro (nm)	Área m ² /g	volumen de poro (cc/g)	Referencia
CMK-1	MCM-48	Cúbica I ₄ 132	3.0	1380	1.4	Ryoo <i>et al.</i> , 1999
CMK-3	SBA-15	2D Hexagonal P6mm	7.0	1520	1.3	Jun <i>et al.</i> , 2000
CMK-5	SBA-15	2D Hexagonal P6mm	3.3 – 4.2	1850 – 2160	1.48 – 1.89	Kruk <i>et al.</i> , 2003
SNU-1	MCM-48	3D Desordenado	2.3	1257	---	Lee <i>et al.</i> , 1999
SNU-2	HMS	3D Desordenado	0.6 y 2 nm	1056	0.69	Lee <i>et al.</i> , 2000

* Propiedades físicas reportadas en la Tabla 1.2

Algunas de las nuevas estructuras de carbono nanoporoso como, tales como el SNU-1 y SNU-2 exhiben propiedades adecuadas para ser usados como capacitores electroquímicos de doble capa (Lee *et al.*, 1999 y 2000), así como soportes de catalizadores (Planeix *et al.*, 1994), adsorbentes y almacenamiento de gases (Suda *et al.*, 1997; Barata *et al.*, 1998, Terrés *et al.*, 2005); también es factible su uso en la fabricación de electrodos (Flandois *et al.*, 1999) y componentes para la industria electrónica (Rueckes *et al.*, 2000).

La transformación 3-D de nanoestructuras orgánicas auto-ensambladas (micelas), usadas como moldes blandos (Zhao *et al.*, 2005), en estructuras inorgánicas huecas (por ejemplo, silicatos nanoporosos, sección 1.1), con la preservación de detalles de la estructura fina, es una herramienta útil para la síntesis de nuevas estructuras de carbono nanoporosos. Las nanoestructuras orgánicas, inorgánicas, híbridos orgánicos-inorgánicos, o materiales compuestos nanoporosos (silicio-carbono), presentan grandes ventajas para facilitar la integración y miniaturización de diversos dispositivos (nanotecnología), induciendo así una conexión entre los mundos orgánico, inorgánico y biológico. Sin embargo, las nanoestructuras resultantes, debido a su grado de organización, y a sus propiedades fisicoquímicas, ciertamente dependen de la naturaleza química de los componentes orgánicos e inorgánicos y de la sinergia entre sus componentes. De esta manera, el grado de accesibilidad y la curvatura de las mismas es un punto clave en el diseño de materiales nanoestructurados. El estudio de las propiedades básicas y las posibles aplicaciones de las nuevas estructuras de carbono poroso altamente ordenado, obtenido a partir de los silicatos nanoporosos ya conocidos es una nueva alternativa para desarrollo de posibles aplicaciones de carbono nanoestructurado.

1.4 NANOMATERIALES CURVADOS

Grafito es solo un ejemplo de material laminar que puede ser curvado para formar fullerenos y nanotubos de carbono. Sin embargo, hay otros materiales laminares que pueden adquirir curvatura para generar nuevos nanomateriales con nuevas aplicaciones. En 1991, Mackay y Terrones, introdujeron el concepto de geometría negativa en el contexto de estructuras grafiticas periódicas con formas similares como son las superficies mínimas periódicas triples (TPMS, por su siglas en inglés). Ellos mostraron que estas estructuras son estables y por lo tanto posibles. Sin embargo, ellos usaron geometría diferencial y conceptos de topología para demostrar que otros materiales laminares también pueden adquirir diferentes tipos de curvatura produciendo nuevos materiales con propiedades

diferentes. Además, ellos también introdujeron el término “flexicristalografía” el cual se refiere a estructuras atómicas curvadas (Terrones *et al.*, 1992). En flexicristalografía el concepto clave para estudiar nuevos materiales de estructuras laminares es la curvatura. Similar al grafito hay otras estructuras laminares las cuales pueden ser curvadas tales como nitruro de boro o tungsteno y disulfuros de molibdeno, etc.

Grafito es formado por laminas hexagonales de átomos de carbono separados 3.35 Å. Las distancias C-C es de 1.42 Å y la estructura pertenece al grupo espacial P63mc con constantes de red $a = 2.46$ Å y $c = 6.71$ Å (Figura 1.32). Fullerenos y nanotubos de carbono son un ejemplo de la flexibilidad del grafito y como sus laminas pueden ser curvadas bajo ciertas condiciones para minimizar energía.

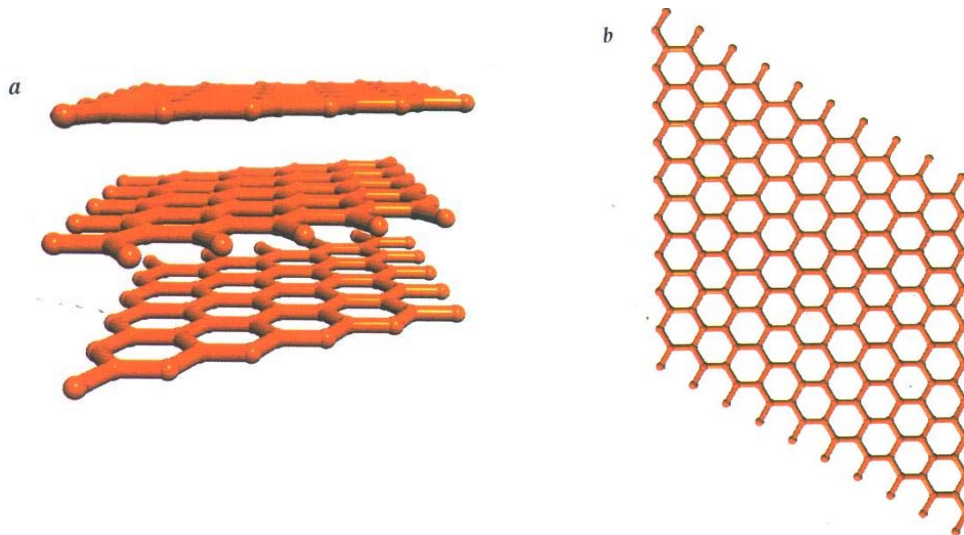


Figura 1.32 a) Tres hojas de grafeno separadas 3.35 Å para formar grafito; b) vista superior de la hoja de grafeno, con los anillos hexagonales de carbono (Terrones *et al.*, 2001)

Como se menciono anteriormente, el concepto clave es “curvatura” de una superficie. Si consideramos que el grafito y otros materiales laminares forman superficies, entonces es posible definir curvatura como si la superficie fuera un continuo. Una superficie 2D dentro de un espacio 3D exhibe dos principales curvaturas C_1 y C_2 . El producto de las dos principales curvaturas es llamado la curvatura gaussiana K ($K = C_1 C_2$) y el llamado promedio H es la curvatura principal, $H = (C_1 + C_2)/2$ (Terrones *et al.*, 1992; Terrones *et al.*, 1995). De acuerdo al tipo de curvatura gaussiana K , hay tres geometrías en el espacio 3D. Geometría Euclidiana, donde K es cero (ambas curvaturas principales son cero), geometría esférica o elipsoidal donde $K > 0$ (la superficie curva igualmente a ambos lados) y geometría hiperbólica, donde $K < 0$ (las curvaturas principales tienen diferentes signos y la superficie esta compuesta de puntos tipo “silla de montar”), estas geometrías son mostradas en la Figura 1.33.

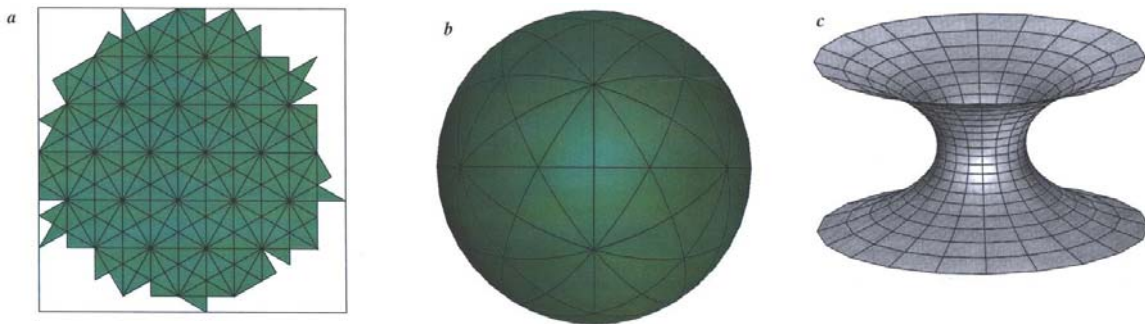


Figura 1.33 Tres geometrías 2-D en 3 dimensiones, a) geometría Euclidiana $K = 0$ (plano); geometría esférica $K > 0$; c) un catenoide es un ejemplo de geometría hiperbólica en la cual todos los puntos tienen $K < 0$ (puntos “silla de montar”, K es la curvatura gaussiana) (Terrones *et al.*, 2001)

Las tres geometrías mencionadas anteriormente poseen diferentes propiedades. Por ejemplo, en la geometría Euclidiana la suma de los ángulos interiores de un triángulo es exactamente 180° , en la geometría esférica la suma es mayor a los 180° , y en la geometría hiperbólica la suma de los ángulos interiores es menor de 180° . Por lo tanto, el plano es una superficie euclidiana, la esfera pertenece a la geometría esférica y una superficie compuesta de puntos

“silla de montar” corresponde a la geometría hiperbólica. La naturaleza a diferentes niveles de complejidad exhibe estructuras con curvatura y esta estrechamente relacionada a la complejidad matemática. Entonces, el grafito pertenece a la geometría euclidiana y los C_{60} a la geometría esférica, pero estas no son todas las posibilidades. Hay más y fueron estudiadas usando algunos conceptos de topología y geometría diferencial. Aplicando el teorema de Gauss-Bonnet a superficies orientadas cerradas y la ley de Euler a hojas gráficas, en el cual cada átomo está unido a otros tres (enlace sp^2) se obtuvo la siguiente relación:

$$2N_4 + N_5 - N_7 - 2N_8 = 12(1 - g) \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde N_4 , N_5 , N_7 y N_8 son el número de anillos cuadrados, pentagonales, heptagonales y octagonales de carbono, respectivamente, y g es el “genus” de la estructura el cual refiere la complejidad del arreglo. Conforme g se incrementa también la complejidad se incrementa. En otras palabras, g , es el número de hoyos en la estructura; $g = 0$ para una esfera, $g = 1$ para un toroide. Hay que notar en la ecuación 1.1 que los anillos hexagonales no están presentes, esto es porque anillos hexagonales de carbono no contribuyen a la topología (curvatura) del arreglo (Terrones *et al.*, 2001).

También se propuso que la inclusión de anillos de carbono con más de 6 átomos en una malla de grafito hexagonal puede producir arreglos gráficos periódicos y estables análogos a las zeolitas (Figura 1.34). Estos nuevos arreglos hipotéticos, llamados ‘schwarzitas’ exhiben topologías similares a las TPMS (Mackay *et al.*, 1991; Terrones *et al.*, 1992; Terrones *et al.*, 1995), los cuales han atraído la atención de los matemáticos desde 1890 (Figura 1.35). Todos los puntos de TPMS tienen una curvatura principal $H = 0$. Schwarzitas y TPMS muestran laberintos que pueden ser divididos el espacio en dos regiones congruentes

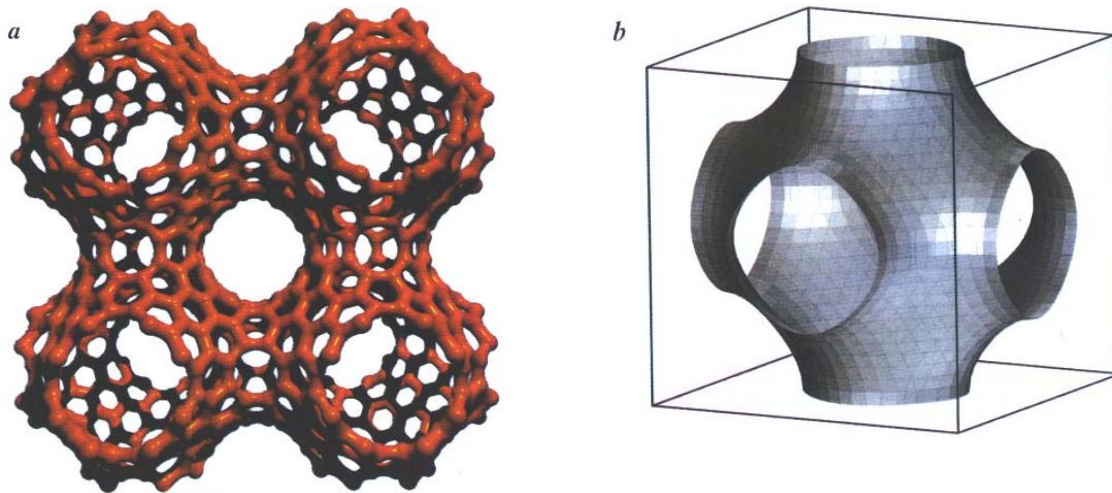


Figura 1.34 a) Cuatro celdas cúbicas P (primitivas) de la superficie mínima periódica triple (TPMS) decorada con grafito usando anillos hexagonales y octagonales de carbono (192 átomos por celda cúbica); b) La celda P de TPMS (Terrones *et al.*, 2001)

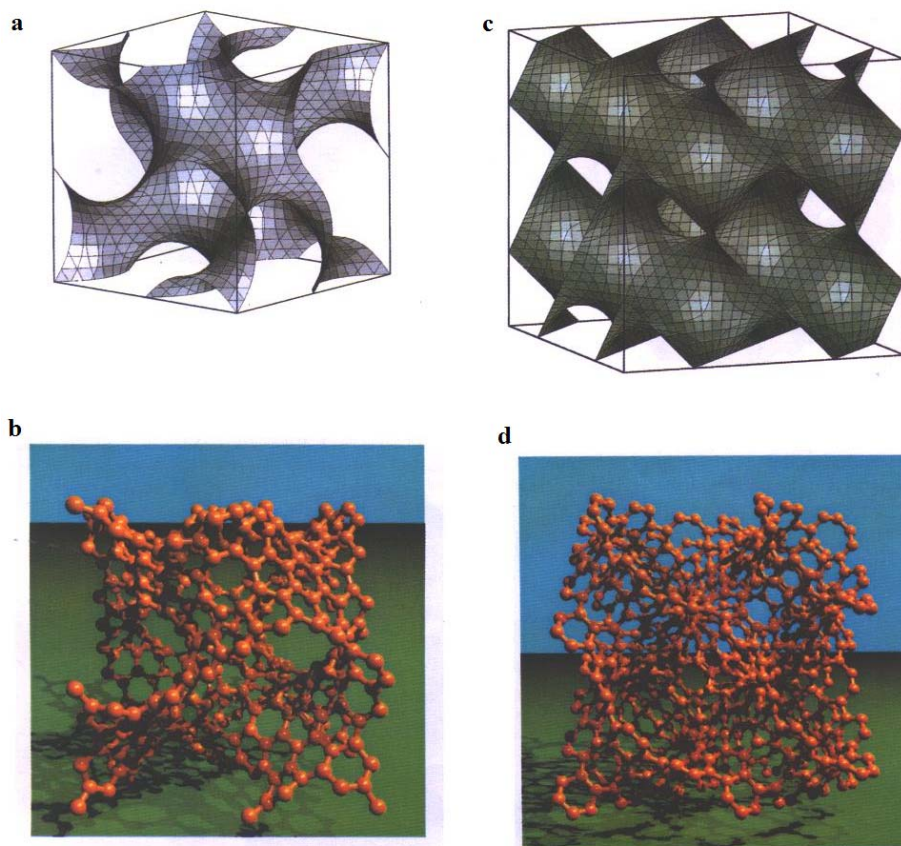


Figura 1.35 a) G (giroide) de TPMS; b) una celda cúbica de G TPMS decorada con grafito usando anillos hexagonales y octagonales de carbono (384 átomos por celda cúbica); c) D (diamante) de TPMS; una celda cúbica de D TPMS decorada con grafito usando anillos hexagonales y octagonales de carbono (768 átomos por celda cúbica) (Terrones *et al.*, 2001)

Cálculos de estabilidad han sido realizados en las schwarzitas, encontrándose que son más estables que los C_{60} (Lenosky *et al.*, 1992; Vanderbilt *et al.*, 1992; Okkeffe *et al.*, 1992). Esta estabilidad llega del hecho de que los anillos heptagonales u octagonales tienen muy pequeños esfuerzos, casi preservando la naturaleza de los enlaces sp^2 del grafito (ángulos de 120° entre vecinos cercanos). Los heptágonos u octágonos producen la curvatura negativa o puntos “sillas de montar” necesarios para la periodicidad y complejidad. El “genus” por celda primitiva de las schwarzitas más comunes es de 3 y 4 (Terrones *et al.*, 1993), mientras que los más complejos (fullerenos) tienen un “genus” igual a cero (ver ec. 1.1). Las posibles aplicaciones de las schwarzitas son: nanodispositivos semiconductores, nuevos catalizadores o como tamices moleculares. Anillos heptagonales de carbono no solo producen periodicidad, también pueden generar cuasiperiodicidad o desorden en la estructura gráfica (Terrones *et al.*, 1997) .

En 2003 se reportó la obtención de una nueva forma de carbono nanoestructurado tridimensionalmente y conectado a través de enlaces sp^2 (Benedek *et al.*, 2003). La forma de este material de carbono está caracterizada por la interconexión de capas delgadas formando una estructura esponjada con meso y macroporosidad (Figura 1.36). Este carbono esponja es producido por una fuente pulsada de microplasma de agregados en presencia de un catalizador organometálico y puede ser depositado como una película por deposición supersónica de haces de agregados (SCBD, por sus siglas en inglés). Estudios teóricos indican que este carbono esponja aparentemente crece como superficies mínimas y tiene la estructura topológica tan buscada de las schwarzitas amorfas (Benedek *et al.*, 2003).

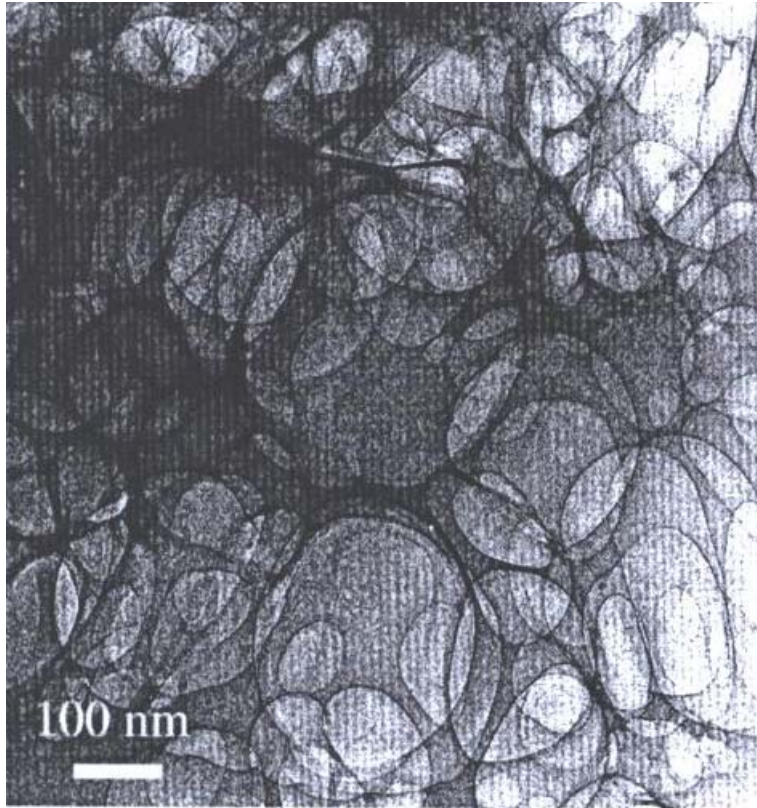


Figura 1.36 Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de una región esponjosa de una película de carbono nanoestructurado (ns-C) producido en presencia de isopropóxido de molibdeno (Benedek *et al.*, 2003).

1.4 REFERENCIAS

- Aburto, J., Ayala, M., Bustos-Jaimes, I., Montiel, C., Terrés, E., Domínguez, J. M. & Torres, E. **2005** Stability and Catalytic Properties of Chloroperoxidase Immobilized on SBA-16 Mesoporous Materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 83, 193–200.
- Ajayan, P.M. **1999** Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.* 99, 1787-1799.
- Ando, T. Matsumura, H., Nakanishi, T. **2002** Theory of Ballistic Transport in Carbon Nanotube, *Physica B+C* 323, 44-50.
- Badamali, S. K., Sakthivel & Selvam, P. **2000** Tertiary Butylation of Phenol over Mesoporous H-FeMCM-41, *Catal. Lett.* 65, 153-157.
- Bangshaw, S. A., Prouzet, E. & Pinnavaia, T. J. **1995** Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants, *Science* 269, 1242-1245.
- Barata-Rodriguez, P.M., Mays, T. J. & Moggridge, G. D. **2003** Structured Carbon Adsorbents from Clay, Zeolite and Mesoporous Aluminosilicates Templates, *Carbon* 41, 2231-2246.
- Baughman, R. H., Zhakidov, A. A. & de Heer, W. A. **2002** Carbon Nanotubes – the Route Toward Applications, *Science* 297, 787-792.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W, Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. & Schlenker, J. L. **1992** A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.

- Benedek, G., Vahedi-Tafreshi, H., Barborini, E., Piseri, P., Milani, P., Ducati, C. & Robertson, J. **2003** The structure of negatively curved spongy carbon, *Diamond and Related Materials* 12, 768-773.
- Branton, P. J.; Hall, P. G.; Sing, K. S. W.; Reichert, H.; Schüth, F. & Unger, K. K. **1994** Physisorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90, 2965-2967.
- Branton, P. J., Hall, P. G. & Sing, K. S. W. **1995** Physisorption of Alcohols and Water Vapour by MCM-41 a Model Mesoporous Adsorbent. *Adsorption* 1, 77.
- Branton, P. J., Sing, K. S. W. & White, J. W. **1997** Adsorption of Carbon Tetrachloride and Nitrogen by 3.4 nm Pore Diameter Siliceous MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 2337-2340.
- Brown, J., Richer, R. & Mercier, L. **2000** One-Step Synthesis of High-Capacity Mesoporous Hg²⁺ Adsorbents by Nonionic Surfactant Assembly. *Microporous Mesoporous Mater.* 37, 41-48.
- Bruner, F., Bertoni, G. & Ciccioli, P. **1976**, *J. Chromatogr.* 120, 307.
- Corma, A.; Fornes, V.; Garcia, H.; Miranda, M. A. & Sabater, M. J. **1994** Highly Efficient Photoinduced Electron Transfer with 2,4,6-Triphenylpyrylium Cation Incorporated inside Extra Large Pore Zeotype MCM-41, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 9767-9768.
- Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V. & Monton, J. B. **1995** Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst, *J. Catal.* 153, 25-31.

- Corma, A. **1997** From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.* 97, 2373-2419.
- Corma, A. & Kumar, D. **1998** Possibilities of Mesoporous Materials in Catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 201.
- Che, S., Sakamoto, Y., Terasaki, O., & Tatsumi, T. **2001** Control of Crystal Morphology of SBA-1 Mesoporous Silica, *Chem. Mater.* 13, 2237-2239.
- Choi, W. B., Chung, D. S., Kang, J. H., Kim, H. Y., Jin, Y. W., Han, I. T., Lee, Y. H., Jung, J. E., Lee, N. S., Park, G. S. & Kim, J. M. **1999** Fully Sealed, High-Brightness Carbon-Nanotube Field-Emission Display, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3129-3131.
- Cundy, C. S. & Cox, P. A. **2003** The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, *Chem. Rev.* 103, 663-701.
- Davis, M. E. & Burkett, S. L. **1995**, Towards the Rational Design and Synthesis of Microporous and Mesoporous Silica-Containing Materials. *Zeolites* 12, 33.
- de Heer, W. A., Chatelain, A. & Ugarte, D. A **1995** Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. *Science* 270, 1179-1180.
- Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J. & Avouris, P. **2001** Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates, *Nano Lett.* 1, 453-456.
- Diaz, J. F. & Balkus, K. J. Jr. **1996** Enzyme Immobilization in MCM-41 Molecular Sieve. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 2, 115-126.

- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H. Bethune, D. S. & Heben, M. J. **1997** Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nature* 386, 377-378.
- Domínguez, J. M., Terrés, E., Vázquez, A. **2003** High Throughput Study on the Induction of Radial Distribution of Nanotubes and Spherical Morphology in Silica Particles by Short-Chain Polar co-Solvents, *Microporous and Mesoporous Materials* 66, 341-348.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. **1996** Science of Fullerene and Carbon Nanotubes, Academic, New York.
- Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Ghaemi, H. F., Thio, T. & Wolff, P. A. **1998** Extraordinary Optical-Transmission Through Subwavelength Hole Arrays, *Nature* 391, 667-668.
- Edler, K. J., Reynolds, P. R., Branton, P. J., Trouw, F. R. & White, J. W. **1997** Structure and Dynamics of Hydrogen Sorption in Mesoporous MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 1667-1974.
- Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S. M., Kobori, K., Shiraishi, M. & Kroto, H. W. **1993** The Production and Structure of Pyrolytic Carbon Nanotubes (PCNTs), *J. Phys. Chem. Solids* 54, 1841-1848.
- Enzel, P. & Bein, T. **1992** Poly(acrylonitrile) Chains in Zeolite Channels: Polymerization and Pyrolysis, *Chem. Mater.* 4, 819-824.
- Eswaramoorthy, M.; Neeraj & Rao, C. N. R. **1998** High Catalytic Efficiency of Transition Metal Complexes Encapsulated in a Cubic Mesoporous Phase, *Chem. Commun.* 615-616.

- Eswaramoorthy, M., Sen, R., Rao, C. N. R. **1999** A Study of Micropores in Single-Walled Carbon Nanotubes by the Adsorption of Gases and Vapors, *Chem. Phys. Lett.* 304, 207-210.
- Fischer, J. E. **2000** Storing Energy in Carbon Nanotubes. *Chem. Innovation* 30, 21-27.
- Flandois, S. & Simon, B. **1999** Carbon Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries, *Carbon* 37, 165-180.
- Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L. & de Heer, W. A. **1998** Carbon Nanotube Quantum Resistors, *Science* 280, 1744-1746.
- Gimon-Kinsel, M. E.; Jimenez, V. L.; Washmon, L. & Balkus, K. J. **1998** Mesoporous Molecular Sieve Immobilized Enzymes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117, 373.
- Grün, M., Kurganov, A. A., Schacht, S., Schüth, F. & Unger, K. K. **1996** Comparison of an Ordered Mesoporous Aluminosilicate, Silica, Alumina, Titania and Zirconia in Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. A* 740, 1.
- Gundiah, G., Govindaraj, A. & Rao C. N. R. **2001**. Macroporous Carbons Prepared by Templating Silica Spheres, *Mater. Res. Bull.* 36, 1751-1757.
- Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Tománek, D., Colbert, D. T. & Smalley, R. E. **1995** Self-Assembly of Tubular Fullerenes, *J Phys. Chem.* 99, 10694-10697.
- Han, S. & Hyeon, T. **1999** Simple Silica-Particle Template Synthesis of Mesoporous Carbons, *Chem. Commun.* 1955-1956.

- Han, S., Kim, M. & Hyeon, T. **1999** The Effect of Silica Template Structure on the Pore Structure of Mesoporous Carbon, *Carbon* 41, 1049-1056.
- Han, S., Sohn, K. & Hyeon, T. **2000** Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes, *Chem. Mater.* 12, 3337-3341.
- Haskouri, J. E., Cabrera, S., Caldés, M., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán, A., Beltrán, D., Marcos, M. D. & Amorós, P. **2002** Surfactant-Assisted Synthesis of the SBA-8 Mesoporous Silica by Using Nonrigid Commercial Alkyltrimethyl Ammonium Surfactants, *Chem. Mater.* 14, 2637-2643.
- Heiney, P.A. **1992** Structure, Dynamics and Ordering Transition of Solid C₆₀. *J. Phys. Chem. Solids* 53, 1333-1352.
- Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M. Dettlaff-Weglikowska, U., Quintel, A., Duesberg, G. S., Choi, Y.-M., Downes, P., Hulman, M., Roth, S., Stepanek, I. & Bernier, P. **2001** Hydrogen Storage in Sonicated Carbon Materials, *Appl. Phys. A* 72, 129-132.
- Hsu, W. K., Hare J. P., Terrones, M., Harris, P. F, J., Kroto, H. W. & Walton, D. R. M. **1995** Condensed-Phase Nanotubes. *Nature* 377, 687-687.
- Hsu, W. K., Terrones, M., Hare, J. P., Terrones, H., Kroto, H. W. & Walton D. R. M. **1996** *Chem. Phys. Lett.* 262, 161-166.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P., Schüth, F. & Stucky, G. D. **1994** Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials, *Nature* 368, 317-321.

- Huo, Q., Leon, R., Petroff, P. M. & Stucky, G. D. **1995**, Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array, *Science* 268, 1324-1327.
- Iijima, S. **1991** Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature* 354, 56-58.
- Iijima, S., **1993** Growth of carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. B – Solid State Mater. Adv. Technol.* 19, 172-180.
- Inagaki, S., Fukushima, Y. & Kuroda, K. **1993** Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 680-682.
- Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K. **1996** Adsorption Isotherm of Water Vapor and Its Large Hysteresis on Highly Ordered Mesoporous Silica, *J. Colloid Interface Sci.* 180, 623-624.
- Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T. & Terasaki, O. **1999** Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxides in Their Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9611-9614.
- Johnson, S. A., Brigham, E. S., Olliver, P. J. & Mallouk, T. E. **1997** Effect of Micropore Topology on the Structure and Properties of Zeolite Polymer Replicas, *Chem. Mater.* 9, 2448-2458.
- Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T. & Terasaki, O. **2002** Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10712-10713.
- Junges, U., Jacobs, W., Giogt-Martin, I., Krutzsch, B. & Schuth, F. **1995** MCM-41 as Support for Small Platinum Particles: A Catalyst for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2283-2284.

- Katz E. & Willner, I. **2004** Biomolecule-Functionalized Carbon Nanotubes: Applications in Nanobioelectronics, *Chem. Phys. Chem.* 5, 1084-1104.
- Kim, S. S., Zhang, W. & Pinnavaia, T. J. **1998** Ultrastable Mesoporous Silica Vesicles. *Science* 282, 1302.
- Kimura, T., Sugahara, Y. & Kuroda, K. **1998a** Synthesis of Mesoporous Aluminophosphates using Surfactants with Long Alkyl Chain Lengths and Triisopropylbenzene as Solubilizing Agent, *Chem. Commun.* 559-560
- Kimura, T., Sugahara, Y. & Kuroda, K. **1998b** Synthesis of Mesoporous Aluminophosphates and Their Adsorption Properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 22, 115-126.
- Kimura, T., Saeki, S. Sugahara, Y., & Kuroda, K. **1999** Organic Modification of FSM-Type Mesoporous Silicas Derived from Kanemite by Silylation, *Langmuir* 15, 2794-2798.
- Klett, J., Hardy, R., Romine, E., Walls, C. & Burchell, T. **2000** High-Thermal-Conductivity, Mesophase-Pitch-Derived Carbon Foams: Effect of Precursor on Structure and Properties, *Carbon* 38, 953-973.
- Kloetstra, K. R. & van Bekkum, H. **1995** Base and Acid Catalysis by the Alkali-Containing MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1005-1006.
- Kloetstra K. R., van Laren, M. & van Bekkum, M. **1997** Binary Caesium-Lanthanum Oxide Supported on MCM-41: A New Stable Heterogeneous Basic Catalyst. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 1211-1220.

- Kozhevnikov, I. V., Sinnema, A., Jansen, R. J. J., Pamin, K. & van Bekkum, H. **1995** New Acid Catalyst Comprising Heteropoly Acid on a Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Catal. Lett.* 30, 241-252.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. **1992** Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature* 359, 710-711.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O' Brian, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. **1985** C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* 318, 162-164.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo R. & Kim, J. M. **1999** Characterization of High-Quality MCM-48 and SBA-1 Mesoporous Silicas, *Chem. Mater.* 11, 2568-2572.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H. & Ryoo, R. **2000** Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chem. Mater.* 12, 1961-1968.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Kim, J. M.. & Ryoo, R. **2003** Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes, *Chem. Mater.* 15, 2815-2823.
- Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. & Tomita, A. **1997** Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels, *Chem. Mater.* 9, 609-615.
- Lee, J., Yoon, S., Hyeon, T., Oh, S. M. & Kim, K. I. **1999** Synthesis of a New Mesoporous Carbon and its Application to Electrochemical Double-Layer Capacitors, *Chem. Commun.* 2177-2178.
- Lee, J., Yoon, S., Oh, S. M., Shin, C-H. & Hyeon, T. **2000** Development of a New Mesoporous Carbon Using an HMS Aluminosilicate Template, *Adv. Mater.* 12, 359-362.

- Lenosky, T., Gozne, X., Teter, M. & Elser V. **1992** Energetics of negatively curved graphitic carbon, *Nature* 355, 333-335.
- Lin, Y., Taylor, S., Li, H., Shiral Fernando, K. A., Qu, L., Wang, W., Gu, L., Zhou B. & Sun Y.P. **2004** Advances Toward Bioapplications of Carbon Nanotubos, *J. Mater. Chem.* 14, 527-541.
- Long, R. & Yang, R. T. **1998** Pt/MCM-41 Catalyst for Selective Reduction of Nitric Oxide with Hydrocarbons in the Presence of Excess Oxygen. *Catal. Lett.* 52, 91-96.
- Lukens, W. W., Jr., Schmidt-Winkel, P., Zhao, D., Feng, J. & Stucky, G. D. **1999** Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Methodology, *Langmuir* 15, 5403-5409.
- Ma, Z., Kyotani, T., & Tomita, A. **2000** Preparation of a High Surface Area Microporous Having the Structural Regularity of Y Zeolite, *Chem. Commun.* 2365-2366.
- Ma, Z. Kyotani, T., Liu, Z., Terasaki, O., & Tomita, A. **2001** Very High Surface Area Microporous Carbon with a Three-Dimensional Nano-Array Structure: Synthesis and Its Molecular Structure *Chem. Mater.* 13, 4413-4415.
- Mackay, A. L. & Terrones, H., **1991** Diamond from graphite *Nature* 352, 762.
- Mahalingam, R. J., Badamali, S. K. & Selvam, P. **1999** Oxidation of Phenols over Mesoporous (Cr)MCM-41. *Chem. Lett.* 1141-1142.

- Menon, V. C. & Komarneni, S. **1998** Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review. *J. Porous Mater.* 5, 43-58.
- Mercier, L. & Pinnavaia, T. J. **1997** Access in Mesoporous Materials: Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion Adsorbent for Environmental Remediation. *Adv. Mater.* 9, 500.
- Mitchell, I. V. **1990** Pillared Layer Structures, Elsevier, New York.
- Moller, K. & Bein, T. **1998** Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts, *Chem. Mater.* 10, 2950-2963.
- Nakayama, Y., & Akita, S. **2003** Nanoengineering of Carbon Nanotubes for Nanotools, *New Journal of Physics* 5, 128.1 - 128.23.
- Ogawa, M., Ishikawa, H. & Kikuchi, T. **1998** Preparation of Transparent Mesoporous Silica Films by a Rapid Solvent Evaporation Methodology. *J. Mater. Chem.* 8, 1783.
- Okeeffe, M., Adams, G. B. & Sankey, O. F. **1992** Predicted new low energy forms of carbon, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2325-2328.
- Peng, S. & Cho, K. **2000** Chemical Control of Nanotube Electronics, *Nanotechnology* 11, 57-60.
- Planeix, J. M., Coustel, N., Coq, B., Brotons, V., Kumbhar, P. S., Dutartre, R., Geneste, P., Bernier, P. & Ajayan, P. M. **1994** Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7935-7936.

- Prouzet, E., Cot, F., Nabias, G., Larbot, A., Kooyman, P. & Pinnavaia, T. J. **1999** Assembly of Mesoporous Silica Molecular Sieves Based on Nonionic Ethoxylated Sorbitan Esters as Structure Directors, *Chem. Mater.* 11, 1498-1503.
- Rabo, J. A. **2002** Future Opportunities in Zeolite Science and Technology, *Applied Catalysis A: General* 229, 7-10.
- Raimondo, M.; Sinibaldi, P. M.; de Stefanis, A. & Tomlinson, A. A. G. **1997** Mesoporous M41S Materials in Capillary Gas Chromatography. *Chem. Commun.* 1343-1344.
- Ramallo-López, J. M., Lede, E. J., Requejo, F. G., Rodriguez, J. A., Kim, J-Y., Rosas-Salas, R. & Domínguez, J. M. **2004** XANES Characterization of Extremely Nanosized Metal-Carbonyl Subspecies (Me) Cr, Mn, Fe, and Co Confined into the Mesopores of MCM-41 Materials, *J. Phys. Chem. B* 108, 20005-20010.
- Rao, Y. V. S., de Vos, D. E. & Jacobs, P. A. **1997** 1,5,7- Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Immobilized in MCM-41: A Strongly Basic Porous Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 2661-2663.
- Reddy, K. M., Wei, B. & Song, C. **1998** Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Supported Co-Mo Catalyst for Hydrodesulfurization of Petroleum Resids, *Catal. Today* 43, 261-272.
- Requejo, F. G., Ramallo-López, J. M., Rosas-Salas, Domínguez, J.M., R., J., Rodriguez, J. A., Kim, J-Y., & Quijada, R. **2005** XANES/EXAFS Study and Catalytic Properties of the Confined Cr Carbonyl-MCM41 System, *Catal. Today* 107, 750-758.

- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L. R., Rodríguez, J. **1998** Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template, *Chem. Mater.* 10, 550-558.
- Rodríguez-Reinoso F. **1977** Introduction to Carbon Technology, ed. H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodríguez, Universidad de Alicante, Secretariado de Pub. Alicante, España, p. 35.
- Rosales-Hernández, M. C., Mendieta-Wejebe J. E., Vázquez Alcántara J. I., Miranda-Ruvalcaba, R., García-Serrano, L. A. & Trujillo-Ferrara, J. **2005** Immobilization of Cytochrome P-450 on MCM-41 with Different Silicon/Aluminum Ratios, *Microporous Mesoporous Mater.* 80, 25–31.
- Rueckert, T., Kim, K., Joselevich, E., Tseng, G. Y., Cheung, C. L. & Lieber, C. M. **2000** Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing, *Science* 289, 94-97.
- Ryoo, R., Kim, J. M., Ko, C. H. & Shin, C. H. **1996** Disordered Molecular Sieves with Branched Mesoporous Channel Network. *J. Phys. Chem.* 100, 17718-17721.
- Ryoo, R., Ko, C. H. & Park, I. S. **1999a** Synthesis of Highly Ordered MCM-41 by Micelle-Packing Control with Mixed Surfactants. *Chem. Commun.* 1413-1414.
- Ryoo, R., Joo, S. H. & Jun, S. **1999b** Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation *J. Phys. Chem. B.* 103, 7743-7746.
- Ryoo, R., Joo, S. H., Jun, S., Tsubakiyama, T., Terasaki, O. **2001** Ordered Mesoporous Molecular Sieves by Templated Synthesis: the Structural Varieties, *International Congress of Mesoporous Material*, Korea.

- Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D. Y., Kim, J. M., Stucky, G., Shin, H. J. & Ryoo, R. **2000** Direct Imaging of the Pores and Cages of Three-Dimensional Mesoporous Materials, *Nature* 408, 449-453.
- Sakthivel-Badamali, S. K. & Selvam, P. **2000** Para-Selective t-Butylation of Phenol over Mesoporous H-*Al*MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 39, 457-463.
- Sano, T., Doi, K., Hagimoto, H., Wang, Z., Uozumi T. & Soga, K. **1999** Adsorptive Separation of Methylalumoxane by Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Chem. Commun.* 733-734.
- Sayari, A. **1996** Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. *Chem. Mater.* 8, 1840-1852.
- Schüth, F. **1995** Surface Properties and Catalytic Performance of Novel Mesostructured Oxides. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 99, 1306.
- Selvam, P., Bhatia, S. K. & Sonwane C. G. **2001** Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3237-3261.
- Sheldon, R. A., Wallau, M., Arends, M., Schuchardt, I. W. C. E. **1998** Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosopher's Stones or Trojan Horses? *Acc. Chem. Res.* 31, 485-493.
- Shi, Z., Lian, Y., Liao, F. H., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., Iijima, S., Li, H., Yue, K. T. & Zhang S-L. **2000** Large Scale Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. *J. Phys. Chem. Solids* 61, 1031-1036.

- Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin J. **2002** Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures, *Chem. Rev.* 102, 4093-4138.
- Subramoney, S. **1998** Novel Nanocarbons - Structure, Properties, and Potential Applications, *Adv. Mater.* 10, 1157-1171.
- Suda, H., Haraya, K. **1997** Gas Permeation through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Kapton Polyimide, *J. Phys. Chem. B* 101, 3988-3994.
- Suzuki, N., Asami, H., Nakamura, T., Huhn, T., Fukuoka, A., Ichikawa, M., Saburi, M. & Wakatsuki, Y. **1999** Immobilization of a C-2-symmetric Ansa-zirconocene Complex on Silica Surfaces Using a Si-Cl Anchor: Catalysts for Isospecific Propene Polymerization, *Chem. Lett.* 341-342.
- Tamon, H., Ishizaba, H., Yamamoto, T. & Suzuki, T. **1999** Preparation of Mesoporous Carbon by Freeze Drying, *Carbon* 37, 2049-2055.
- Tanev, P. T., Chibwe, M. & Pinnavaia, T. J. **1994** Titaniumcontaining Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds, *Nature* 368, 321-323.
- Tanev, P. T. & Pinnavaia, T. J. **1995**, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves, *Science* 267, 865-867.
- Tanev, P. T., Liang, Y. & Pinnavaia, T. J. **1997** Assembly of Mesoporous Lamellar Silicas with Hierarchical Particle Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 8616-8624.

- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tománek, D., Fischer, J. E. & Smalley, R. E. **1996** Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science* 273, 483-487.
- Tian, Z. R., Tong, W., Wang, J. Y., Duan, N. G., Krishnan, V. V. & Suib, S. **1997** Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts, *Science* 276, 926-930.
- Tibbetts, G. G., Meisner, G. P. & Olk, C. H. **2001** Hydrogen Storage Sapacity of Carbon Nanotubes, Filaments, and Vapor-Grown Fibers, *Carbon* 39, 2291-2301.
- Terrés, E. **1995** Síntesis, Caracterización y Modificación de Nuevos Silicatos Laminares Catalíticos, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- Terrés, E. **2000** Formación de Tamices Moleculares Mesoporosos MCM-41 a base de silicatos, Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, IIM, UNAM, México.
- Terrés, E., Panella, B., Hayashi, T., Kim, Y.A., Endo, M., Dominguez, J.M., Hirscher, M., Terrones, H. & Terrones, M. **2005** Hydrogen Storage in Spherical Nanoporous Carbons, *Chemical Physics Letters* 403 ,363-366.
- Terrés, E & J. M. Domínguez **2006** Synthetic Mesoporous Material with Radially Assembled Nanotubes, Patent 7 US 005 118 B2, Feb. 28, 2006, USA
- Terrones, H., & Mackay, A. L. **1992** The geometry of hypothetical curved graphite structures, *Carbon* 30, 1251-1260.

Terrones, H., & Mackay, A. L. **1993** Triply periodic minimal surfaces decorated with curved graphite *Chem. Phys. Letter* 207, 45-50.

Terrones, H., Terrones, M. & Hsu, K. **1995** *Chem. Soc. Rev.* 24, 341-350.

Terrones, M., Grobert, N., Olivares, J., Zhang, J. P., Kordatos, K., Hsu, W.K., Hare, J.P., Townsend, P. D., Prassides, K., Cheetam, A. K., Kroto, H. W. & Walton, D. R. M. **1997** Controlled Production of aligned-nanotube bundles, *Nature* 388, 52-55.

Terrones, H. & Terrones, M. **1997b** Quasiperiodic icosahedral graphite sheets and high-genus fullerenes with nonpositive Gaussian curvature *Phys. Rev. B* 55, 9969-9974.

Terrones, H., Terrones, M. & Morán-López J. L. **2001** Curved nanomaterials, *Current Science* 81, 1011-1029.

Uekawa, N. & Kaneko, K. **1998** Nonstoichiometric Properties of Nanoporous Iron Oxide Films. *J. Phys. Chem. B* 102, 8719-8724.

Vanderbilt, D. & Tersoff, J. **1992** Negative-curvature fullerene analog of C₆₀, *Phys. Rev. Lett.* 68, 511-513.

Vartuli, J. C., Schmitt, K. D., Kresge, W. J., Roth, M. E., Leonowicz, S. B., McCullen, S. D., Hellring, J. S., Beck, J. L., Schlenker, D., Olson, H. & Sheppard, E. W. **1994** Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications, *Chem. Mater.* 6, 2317-2326.

- Wong, S. S., Joselevich, E., Woolley, A. T., Cheung, C., Lieber, C. M. **1998** Covalently Functionalized Nanotubes as Nanometer Probes for Chemistry and Biology, *Nature* 394, 52-55.
- Wu, C. G. & Bein, T. **1994a** Conducting Carbon Wires in Ordered, Nanometer-Sized Channels. *Science* 266, 1013-1015.
- Wu, C. G. & Bein, T. **1994b** Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host. *Science* 264, 1757-1759.
- Wu, J., Gross, A. F. & Tolbert, S. H. **1999** Host-guest Chemistry Using an Oriented Mesoporous Host: Alignment and Isolation of a Semiconducting Polymer in the Nanopores of Ordered Silica Matrix, *J. Phys. Chem. B* 103, 2374-2384.
- Xia, Y. & Mokaya R. **2003** Facile and High Yield Synthesis of Mesostructured MCM-48 Silica Crystals, *J. Mater. Chem.* 13, 657-659.
- Xu, Y. & Langford, C. H. **1997** Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y, *J. Phys. Chem. B* 101, 3115-3121.
- Xu, Y. M.; Wang, R. S. & Wu, F. **1999** Surface Characters and Adsorption Behavior of Pb(II) onto a Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieve. *J. Colloid Interface Sci.* 209, 380-385.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. & Kato, C. **1990** The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Microporous Materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 988-992.
- Yim, Y. F., Mays, T., McEnaney B. **1999** Adsorption of Nitrogen in Carbon Nanotube Arrays, *Langmuir* 15, 8714-8718.

- Yoon, S. B., Sohn, K., Kim, J. Y., Shin, C. H., Yu, J-S. & Hyeon, T. **2002** Fabrication of Carbon Capsules with Hollow Macroporous Core/Mesoporous Shell Structures, *Adv. Mater.* 14, 19-21.
- Yu, J-S, Yoon, S. B., Chai, G. S. **2001** Ordered Uniform Porous Carbon by Carbonization of Sugars, *Carbon* 39, 1442-1446.
- Zhakidov, A. A., Boughman, R. H., Iqbal, Z., Cui, C., Khayrullin, I., Danta, S. O., Marti, J. & Ralchenko V. G. **1998** Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths, *Science* 282, 897-901.
- Zhang, W., Pauly, T. R. & Pinnavaia, T. J. **1997** Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral (S^{0I^0}) Assembly Pathway. *Chem. Mater.* 9, 2491-2498.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. **1998a**. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024-6036.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. **1998b** Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* 279, 548-552.
- Zhao, D., Yang, P., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. **1998c** Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures. *Adv. Mater.* 10, 1380-1385.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Kim, J., Han, Y. & Stucky, G. D. **1999** Novel Mesoporous Silicates with Two-Dimensional Mesostructure Direction Using Rigid Bolaform Surfactants, *Chem. Mater.* 11, 2668-2672.

Zhao, X. S. & Lu, G. Q. **1998** Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. *J. Phys. Chem. B* 102, 1556-1561.

Zhao, X. S., Su, F., Yan, Q., Guo, W., Bao, X. Y., Lu, L. & Zhou, Z. **2005** Templating Methods for Preparation of Porous Structures, *J. Mater. Chem.* 16, 637–648.

Zhou, O., Shimoda, H., Gao, B., Oh, So., L. Fleminhg, & G. Yue **2002** Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration, and Properties of Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 35, 1045-1053.

Capítulo 2.

Síntesis y caracterización de materiales nanoporosos

Uno de los objetivos principales del presente trabajo consiste en obtener estructuras porosas de carbono altamente ordenado y de tamaño uniforme de poro con altas áreas específicas utilizando como moldes a distintos silicatos micro y mesoporosos. En este capítulo primero se revisaran los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo (sección 2.1), posteriormente se presentara el método de síntesis y los resultados de caracterización de los silicatos nanoporosos (sección 2.2). Por último se presentarán los métodos de síntesis para la obtención de carbono nanoporoso, usando como moldes moleculares a los silicatos nanoporosos, y los resultados de la caracterización de las estructuras de carbono nanoporos obtenidas.

2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Aunque todos los materiales usados en el presente trabajo presentan poros de tamaño nanométrico, lo cierto es que cada uno de ellos presenta un distinto intervalo de tamaño de poro y distinto arreglo de los mismos, así como una diferente estructura de las cavidades internas del material. Con el fin de caracterizar los materiales nanoporosos sintetizados en este trabajo se utilizaron varias técnicas que se explicaran a continuación:

2.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las técnicas de difracción de Rayos X permiten determinar parámetros tan importantes como el grado de cristalinidad (en materiales porosos el ordenamiento a largo alcance de los poros), las fases cristalinas (u ordenamiento estructural, en el caso de un material poroso), el estado de agregación y el tamaño de las

partículas metálicas, entre otras características. En la difracción de rayos X, la longitud de onda λ del haz de rayos X es del orden de la distancia entre planos de átomos en la estructura cristalina. Esto permite que los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvíen los rayos X, originando patrones de difracción, a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. En este trabajo la difracción de Rayos X (DRX) se usa para identificar el arreglo estructural de los poros en los materiales sintetizados, aparte de identificar la fase obtenida nos permitirá comprobar el orden a largo alcance del sistema de poros y proporcionar una aproximación de su tamaño de poros al conocer la distancia interplanar del sistema de poros.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal (experimento de Laue), Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera constructiva.

Considérese que:

1. La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).
2. Los planos son equidistantes.
3. La distancia interplanar es d .

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2d \sin \theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente (Figura 2.1). Por otro lado, una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así, la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Ec. 2.1

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg. Hay que resaltar lo siguiente:

1. Aunque cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de θ se suman las reflexiones de todos los planos paralelos, para dar un haz reflejado (difractado) intenso.
2. Que la Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de los planos y requiere de longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Si $\lambda / 2d$ fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igualmente pequeños y, por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable. Esto ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.

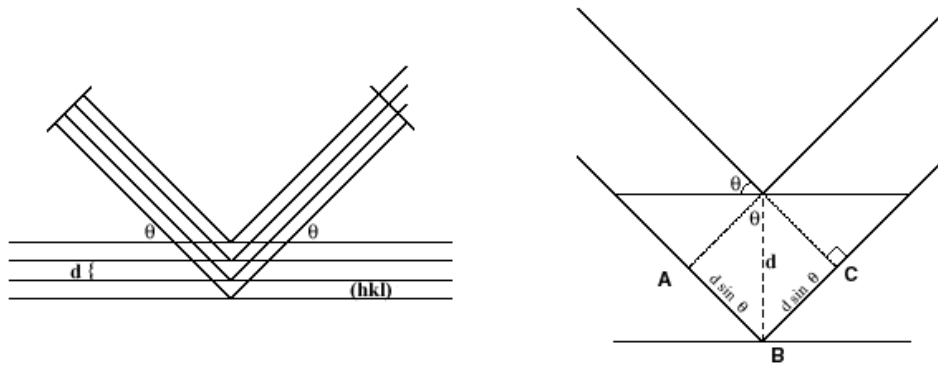


Figura 2.1 Demostración de la ley de Bragg.

Bragg se dió cuenta de que los rayos dispersados por todos los puntos de la red en un plano (hkl) deben estar en fase para que las ecuaciones de Laue sean satisfechas y aún más, la dispersión a partir de los sucesivos planos (hkl) debían así mismo estar en fase. En la Figura 2.1 se ve como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos hkl, con un espaciado interplanar d_{hkl} .

Los patrones de difracción de Rayos X obtenidos en los materiales nanoporosos son el resultado del arreglo periódico a largo alcance del sistema de poros, lo que permite identificar, de manera similar a los materiales cristalinos, la

fase y tipo de material nanoporoso obtenido. El patrón de difracción en los materiales nanoporosos ordenados es una primera aproximación para conocer el tamaño de sus poros, ya que nos permite saber la distancia interplanar de la estructura porosa. Los patrones de DRX fueron obtenidos en un equipo Siemens D500 con una radiación Cu K_α de 0.154 nm en la región de bajo ángulo, $1.5 \leq 2\theta \leq 10^\circ$, para los materiales nanoporosos y hasta los 70° para los materiales cristalinos como la zeolita Y, carburos metálicos y nanofibras de carbono. Se uso un paso de 0.02° con un tiempo de 1.6 segundos a un voltaje de 35 KV a una corriente de 35 mA.

2.1.2 ADSORCIÓN DE N_2

Según la IUPAC (Everett, 1972) los sólidos porosos se dividen en tres grupos de acuerdo a su diámetro de poro: Microporos ($D < 2$ nm), mesoporosos ($2 < D < 50$ nm) y macroporosos ($D > 50$ nm) (Figura 1.1); en base a esta clasificación, a cada grupo le corresponde un comportamiento característico desde el punto de vista de sus propiedades de adsorción de fluidos.

En el contexto de las propiedades texturales de sólidos porosos el **área específica** se refiere a la suma del área geométrica externa e interna que posee un material, la cual se encuentra expuesta a un gas (N_2 , Kr, etc.) es medida en metros cuadrados por gramo (m^2/g) de material adsorbente. Mediante la isoterma de adsorción se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente sobre la superficie del sólido. Se define la existencia de la monocapa por la culminación de la curva de volumen adsorbido vs P/P_0 (donde P es la presión atmosférica y P_0 es la presión de saturación del adsorbato), obteniéndose un número N_a de moléculas adsorbidas que completan la monocapa. Las isotermas de adsorción pueden ser determinadas experimentalmente por métodos estáticos o dinámicos, los métodos estáticos, admiten cantidades sucesivas de sustancias a un volumen constante previamente evacuado, donde se coloca una muestra del material a estudiar y se determina la

cantidad adsorbida en el material en el equilibrio, para cada valor de presión (P/P_0). Una cantidad adsorbida puede ser determinada gravimetricamente usando una microbalanza o volumetricamente, en este caso, el cálculo se basa en la aplicación de la ley de los gases ideales una vez conocido el volumen del sistema (calibración previa). Uno de los métodos más usados está basado en la adsorción de N_2 a 77 K, debido a su baja reactividad, fácil condensación y acceso a los poros del material (Rouffignac *et al.*, 1986).

Las técnicas experimentales para la determinación de las propiedades texturales están basadas en el fenómeno de adsorción física en donde una fuerza de atracción tipo Van der Waals entre las moléculas del adsorbato y la superficie del sólido. La concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido es mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfaz adsorbida entre el gas condensado y el sólido. Este fenómeno espontáneo, ha recibido el nombre de **adsorción**, el cual debe distinguirse de **absorción**, ya que en este último las moléculas del gas no permanecen sobre la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo más o menos largo, dentro del sólido. La Figura 2.2 esquematiza estos procesos.



Figura 2.2 Se ilustra la diferencia entre la absorción y la adsorción (Rouffignac *et al.*, 1986).

El estudio de las propiedades superficiales de los sólidos respecto a la adsorción comenzó con Langmuir en 1916 quien dedujo que las moléculas de gas adsorbidas sobre una superficie metálica forman una cobertura completa con una capa de grosor molecular (la monocapa). Más tarde Brunauer, Emmett y Teller, sugirieron una extensión a esta teoría, asumiendo que la adsorción puede llegar más allá de la monocapa, lo que resulta en una adsorción tipo multicapa, esta es la teoría BET (Brunauer *et al.*, 1938). Adicionalmente la teoría BDDT (Brunauer *et al.*, 1940) es una extensión de la teoría BET y es todavía usada para la interpretación de los datos de adsorción para la determinación del área específica total en sólidos no porosos divididos finamente.

La energía con la que se adhieren a la superficie las moléculas adsorbidas de un fluido se clasifican en adsorción en física y química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida y normalmente es $E_a < 20$ Kcal/mol, la teoría BET se aplica solo al caso de adsorción física. Sin embargo, en la adsorción química la fuerza de interacción es mayor y localizada, pudiéndose comparar a un enlace químico covalente en el que sólo intervienen algunas moléculas del sólido ($100 < E_a < 200$ Kcal/mol). Las moléculas adsorbidas químicamente no pueden eliminarse por evacuación, sino que el sólido tiene que ser sometido a altas temperaturas y aún así este procedimiento puede ser insuficiente.

Un revisión exhaustiva de resultados (Sing *et al.*, 1985) permite clasificar las isotermas de adsorción en seis tipos característicos que son presentados en la Figura 2.3. La clasificación originalmente propuesta en la teoría BDDT (Brunauer *et al.*, 1940) incluía a los primeros cinco tipos. Algunas isotermas presentan el fenómeno de histéresis y la forma de ésta provee información directa acerca de la estructura porosa del sólido (Sing *et al.*, 1985), clasificándose en cuatro tipos, H1 a H4 (Figura 2.4). La presencia de histéresis generalmente implica que una condensación capilar ha tenido lugar.

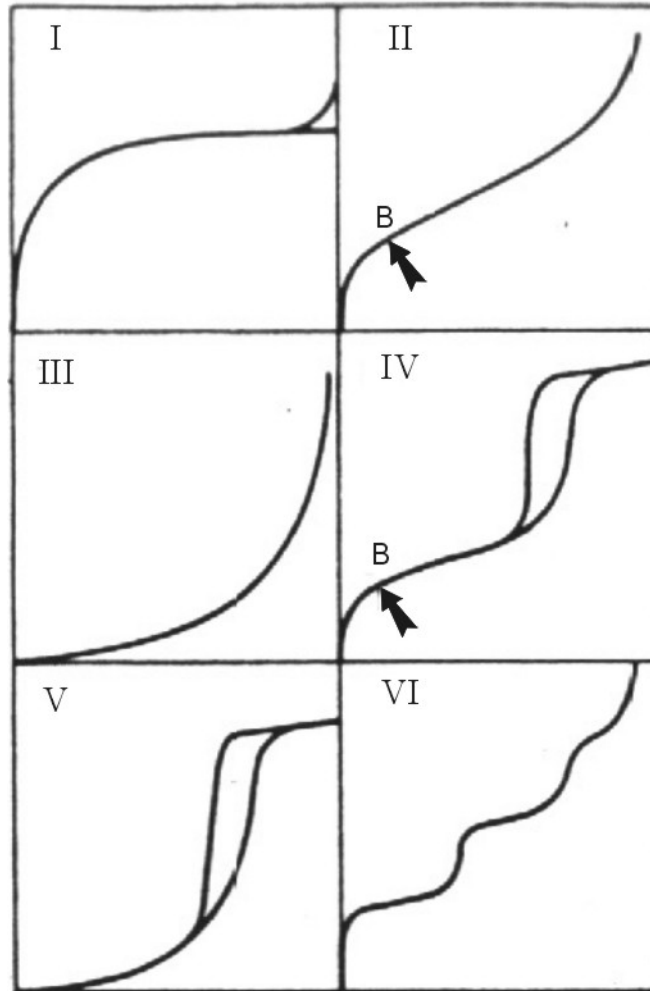


Figura 2.3 Tipos de isothermas de adsorción de van der Waals (Sing *et al.*, 1985).

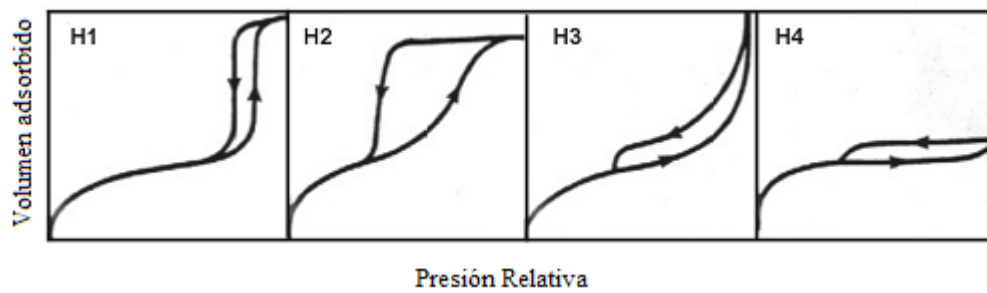


Figura 2.4 Tipos de histéresis (Sing *et al.*, 1985).

2.1.2.1 Método BET

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan generalmente mediante la interacción del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La isoterma de Langmuir corresponde a un equilibrio dinámico entre adsorción y desorción, pero también se tiene la posibilidad de la adsorción en multicapas a partir de la segunda capa. Además, las siguientes hipótesis fueron aplicadas:

- a) En cada capa la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción ($V_a = V_d$) en el equilibrio.
- b) El calor de adsorción a partir de la segunda capa es constante e igual al valor de condensación $(\Delta H)_{liq} = cte$.
- c) Cuando $P = P_o$ el vapor condensa como un líquido ordinario y el número de capas adsorbidas es infinito.

El número de moléculas adsorbida N_a puede convertirse a un volumen adsorbido V_a en condiciones normales de temperatura T y presión P mediante la ley de gases ideales:

$$P V_a = N_a R T \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde R es la constante de los gases. El método BET supone que la adsorción física ocurre en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación del vapor. Basándose en estas condiciones y mediante una derivación cinética o estadística se puede obtener la ecuación linealizada para la isoterma de BET (Brunauer *et al.*, 1938):

$$\frac{P/P_o}{V_a (1 - P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad \text{Ec. 2.3}$$

en donde V_a es el volumen de gas adsorbido (adsorbato) a la presión P , en condiciones normales de presión y temperatura (NTP), V_m es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa completa, C es una constante que depende de la temperatura y P_o es la presión de saturación del adsorbato.

En la ecuación 2.3 hay tres constantes (P_o , C y V_m). Una de ellas, P_o , es característica del adsorbato y puede obtenerse su valor de tablas, las dos restantes (C y V_m) se calculan a través de los datos experimentales graficando $(P/P_o)/V_a(1 - P/P_o)$ contra (P/P_o) . A la recta resultante se le calcula la pendiente y la ordenada al origen (intersección). Estas últimas se identifican de la ecuación 2.3 como:

$$\text{Intersección} = \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$\text{Pendiente} = \frac{C - 1}{V_m C} \quad \text{Ec. 2.5}$$

De estas dos ecuaciones es posible evaluar las dos constantes C y V_m , en particular el volumen de la monocapa completa, la cual esta dada por:

$$V_m = \frac{1}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

El valor de V_m así obtenido puede usarse para calcular el área específica de un sólido mediante la ecuación 2.7.

Para calcular el área específica utilizando como adsorbato al nitrógeno y el método BET, basta con trabajar en la región lineal de la ecuación 2.3, la que generalmente se encuentra situada en el intervalo entre 0.04 a 0.3 de la presión

relativa; en la práctica se toman los primeros 5 puntos de la isoterma. Trabajando en este intervalo se calcula el volumen de la monocapa completa (V_m), y conociendo el área transversal de una molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra, se calcula el área específica del adsorbato. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de la molécula de nitrógeno es $\sigma_N = 16 \text{ \AA}^2$, sin embargo cuando se sospecha que la muestra tiene un área específica pequeña ($\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$), es conveniente usar como adsorbato al gas Kriptón (debido a su menor presión de saturación) en lugar del nitrógeno; el área transversal del Kriptón es $\sigma_K = 21 \text{ \AA}^2$ (Mc Clellan *et al*, 1967).

Entonces, el área específica de una muestra, si se utiliza al nitrógeno como adsorbato, se calcula partir de la ecuación:

$$A_{\text{BET}} = \sigma_N N_A V_m \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde

σ_N = área ocupada por una molécula de nitrógeno como adsorbato (\AA^2)

N_A = número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_m = volumen de la monocapa (cc/g)

al sustituir el valor de σ para el nitrógeno, el número de avogadro N_A y el volumen de la monocapa V_m , la ecuación se reduce a:

$$A_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{[\sigma (\text{\AA}^2) \text{E-20}] N_A [V_m(\text{cc/gr})]}{22.414\text{E}03}$$

$$A_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{4.35}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

2.1.2.2 Método BJH

Para obtener la distribución de diámetros de poro a partir de los datos de adsorción, se necesita proceder con más cuidado. Hasta ahora, el método más frecuentemente utilizado es el BJH (Barret *et al.*, 1951) basándose en un modelo de poros cilíndricos.

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones planas, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. La cuantificación del área específica de los poros del sólido es muy importante, debido a que ahí es dónde se pueden llevar a cabo distintos fenómenos; por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal que permitan a las moléculas difundirse en su interior. Eso se logra mediante el cálculo de la distribución del diámetro de poros.

Una vez que la isoterma de adsorción termina, se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción, observándose la histéresis. La evacuación se hace poco a poco para obtener puntos en el equilibrio y tener así una serie de puntos experimentales. Con los datos de desorción se calcula la distribución de diámetro de poro:

Si llamamos L_K a la longitud total de poros con radios entre $(R_K - \Delta R_K)$ y $(R_K + \Delta R_K)$, con tamaño medio R_K , en cualquier intervalo de presiones $(P_K - \Delta P_K)$ a $(P_K + \Delta P_K)$ podemos escribir:

$$V_p - V_i = \sum_{k=1}^i \pi (R_K - t_i)^2 L_K \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde V_i es el volumen total del adsorbato en un punto de la isoterma y P_i/P_s es el límite inferior del intervalo de presión i -ésimo y t_i es la capa adsorbida a esta presión. La ecuación (2.9) puede ser resuelta para L_i :

$$L_i = \frac{1}{\pi (R_i - t_i)^2} \left\{ V_p - V_i - \sum_{k=1}^{i-1} \pi (R_k - t_k)^2 L_k \right\} \quad \text{Ec. 2.10}$$

dividiendo la isoterma en intervalos de presiones adecuados hacia abajo de la saturación, se calcula la distribución completa de $L_i (R_i)$, el volumen de poro y la superficie. La ecuación es específica para poros cilíndricos, pero puede ser fácilmente modificada para otras geometrías.

2.1.2.3 Cálculo del tamaño de mesoporo y área específica para estructuras hexagonales.

Las relaciones entre el diámetro del mesoporo (d_{Me}), el volumen específico del mesoporo (V_{Me}) y el área específica del mesoporo (A_{Me}), así como otras características geométricas de los sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal, han sido reportadas por Fenelonov *et al.*, en 1999, con la finalidad de obtener una mayor exactitud en la determinación experimental de estos parámetros. Los términos 'textura' y 'estructura' son idénticos cuando se aplican a mesofases porosas, o en nuestro caso materiales nanoporosos con estructura hexagonal.

Las mesofases usualmente consisten de partículas con forma irregular (Beck *et al.*, 1992), y tales partículas son llamadas bloques mesoporosos, BM. La estructura interna de los BM está constituida de arreglos ordenados de mesoporos cilíndricos y está caracterizada por los valores d_{100} obtenidos a partir de patrones de difracción de rayos X y de la relación:

$$a_0 = (2 / \sqrt{3}) d_{100} \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde a_0 es el parámetro de red de una celda hexagonal de poros. Este parámetro es igual a la distancia entre los centros cercanos de mesoporos cilíndricos con un tamaño de poro d_{Me} y puede ser expresado como:

$$a_0 = d_{Me} + h_w \quad \text{Ec. 2.12}$$

donde h_w es el grosor de las paredes del poro (Figura 2.5). La relación entre d_{Me} , V_{Me} y A_{Me} puede ser obtenido a partir de la geometría de un cilindro:

$$d_{Me} = \frac{4 v_{Me}}{a_{Me}} = \frac{4 \Sigma v_{Me}}{\Sigma a_{Me}} = \frac{4 V_{Me}}{A_{Me}} \quad \text{Ec. 2.13}$$

donde v_{Me} y a_{Me} son el volumen interno y área superficial de un mesoporo cilíndrico, respectivamente. $\Sigma v_{Me} = V_{Me}$ y $\Sigma a_{Me} = A_{Me}$ son el volumen interno total y la superficie total (interna) de todos los mesoporos por unidad de masa.

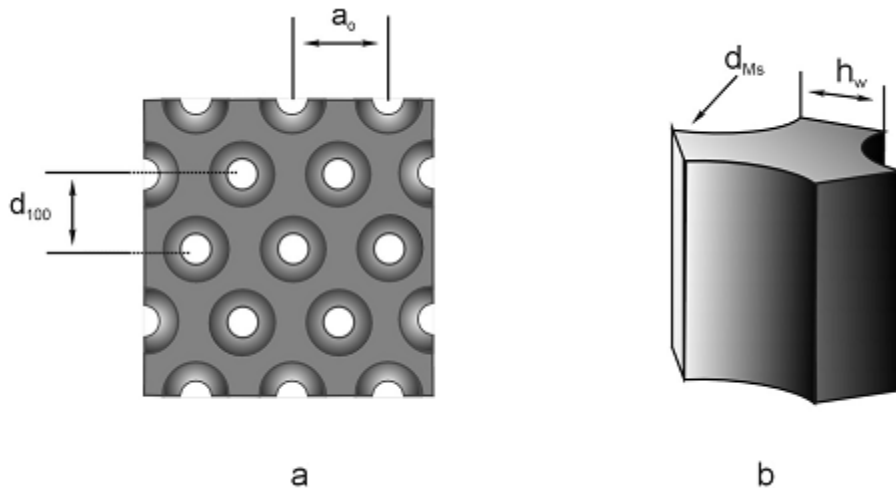


Figura 2.5 (a) Representación esquemática de la estructura de sólidos mesoporosos hexagonales, y (b) celda unitaria de la fase sólida (Fenelonov *et al*, 1999).

Si todos los mesoporos en un espacio de cualquier BM están libres de inclusiones y tienen una longitud promedio h_L , su longitud empieza a ser constante para cada BM, entonces la porosidad interna del BM (ε_{Me}) puede ser definida como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi d^2 M_e}{(2/\sqrt{3}) a_o^2} = 0.907 \frac{(d_{Me})^2}{a_o} \quad \text{Ec. 2.14}$$

o por la ecuación:

$$d_{Me} = a_o \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \varepsilon_{Me} \quad \text{Ec. 2.15}$$

Generalmente, la mesoporosidad ε_{Me} esta relacionada a V_{Me} por la relación:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{V_{Me} \rho}{V_{Me} \rho + 1} \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde ρ es la densidad verdadera de los sólidos mesoporosos. Además, ε_{Me} puede ser expresado por medio de la relación $h_w / d_{Me} = \zeta$, quedando como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi (d_{Me})^2}{(2\sqrt{3}) a_o} \approx \frac{0.907}{(1 + \zeta)^2} \quad \text{Ec. 2.17}$$

ó

$$V_{Me} \rho = \frac{1}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} (1 + \zeta)^2 - 1} \quad \text{Ec. 2.18}$$

Las ecuaciones 2.13 y 2.18 representan dos diferentes métodos para calcular d_{Me} . Es fácil mostrar que los resultados obtenidos por la ecuación 2.15 son más sensibles a errores en la medición de V_{Me} , pero dependen de la

precisión en la determinación de a_0 y d_{100} por DRX. De aquí se sigue que el valor de d_{Me} puede ser denotado como d_v , si ha sido calculado por la ecuación 2.13, y como d_ϵ si ha sido calculado por la ecuación 2.15 y se usa d_{Me} cuando el método de cálculo empleado no ha sido indicado.

d_v y d_ϵ pueden distinguirse de d_{Me} cuando éste es calculado como:

$$d_{Me} = \frac{4 V_S}{A_{BET}} \quad \text{Ec. 2.19}$$

donde A_{BET} es el área específica, calculada a partir de las isothermas de adsorción por el método BET (Gregg *et al.*, 1982), V_S es el volumen de poro total, determinado por el límite superior del valor de adsorción a la presión relativa P/P_0 cercana a 1. La razón es que $A_{Me} \neq A_{BET}$ y $V_{Me} \neq V_S$. De hecho, si el sólido mesoporoso consiste de BM (Rathousky *et al.*, 1994 y 1995), entonces el valor del área específica total A_Σ , calculado a partir de la región donde empieza la isoterma de adsorción, puede expresarse como:

$$A_\Sigma = A_{Me} + A_{ext} \quad \text{Ec. 2.20}$$

donde A_{ext} es el área superficial externa de los BM sobre la cual la adsorción continúa, cuando los mesoporos dentro de los BM están llenos. Por analogía con el área específica, el valor V_S es medido a cualquier presión relativa después de haberse llenado el mesoporo dentro de los BM, este valor incluye V_{Me} y cualquier valor de δV ; lo anterior es debido a la adsorción en los poros entre los BM y sobre la superficie externa de los Bm's. Para calcular d_v y V_{Me} tiene que haberse determinado correctamente A_{Me} ; para calcular d_ϵ , tanto ϵ_{Me} como d_{100} deben haberse definido previamente.

Para sólidos con mesoporos cilíndricos arreglados hexagonalmente, A_{Me} esta definido por la ecuación 2.13, como una función de V_{Me} y d_{Me} . Sustituyendo V_{Me} en la ecuación 2.18 se obtiene la ecuación 2.21, la cual define A_{Me} como una función de ζ :

$$A_{Me} \rho = \frac{4 \Psi(\xi)}{h_w} \quad \text{Ec. 2.21}$$

donde

$$\Psi(\xi) = \frac{\xi}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} (1 + \zeta)^2 - 1} = \xi V(\xi) \quad \text{Ec. 2.22}$$

La ecuación 2.21 expresa A_{Me} como el área específica por unidad de masa del sólido (ó $A_{Me}\rho$, como el área específica por unidad de volumen) sobre el tamaño de las unidades estructurales primarias de la fase inorgánica, de la cual la estructura de los sólidos mesoporosos es construida.

Por analogía con la cantidad A_{Me} , A_{ext} esta definida por la relación:

$$A_{ext} \rho = \frac{\alpha_{MB}}{(1 - \varepsilon_{MB}) D_{Me}} \quad \text{Ec. 2.23}$$

donde α_{MB} y D_{Me} son los coeficientes de la forma y del tamaño típico de un BM, respectivamente. El área superficial específica total puede entonces ser expresada como:

$$A_{\Sigma} = A_{Me} + A_{ext} = A_{Me} \left(1 + \frac{\alpha_{MB} d_{Me}}{4d_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) \quad \text{Ec. 2.24}$$

y, después de sustituir ε_{Me} de la ecuación 2.16

$$A_{\Sigma} = A_{Me} \left[1 + \frac{\sqrt{3}\alpha_{MB} d_{Me}}{2\pi D_{Me}} (1 + \xi)^2 \right] \quad \text{Ec. 2.25}$$

Para la notación del área específica, el método alternativo, independiente de la composición química de los materiales mesoporosos, puede basarse en la determinación de esta área por unidad de volumen del sólido mesoporoso, lo anterior puede ser simulado como un aglomerado ó gránulo, etc., con densidad aparente δ , y así expresarse por medio de la ecuación:

$$A_{Me} \delta = A_{Me} \rho (1 - \varepsilon_{ext}) (1 - \varepsilon_{Me}) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{(1 - \varepsilon_{ext})}{(1 + \zeta)^2 d_{Me}} \quad \text{Ec. 2.26}$$

El valor de ε_{ext} corresponde a la porosidad 'externa' del BM, por ejemplo, a la relación entre el volumen de poro entre los BM y el volumen del aglomerado, gránulo, etc., como resultado se tiene

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left(1 + \frac{\alpha_{MB}}{4} \frac{d_{Me}}{D_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) (1 - \varepsilon_{ext}) \quad \text{Ec. 2.27}$$

o

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left\{ 1 + \frac{\sqrt{3} \alpha_{MB}}{2\pi} \frac{d_{Me}}{D_{Me}} (1 + \delta)^2 \right\} (1 - \varepsilon_{ext}) \quad \text{Ec. 2.28}$$

Los valores de ε_{ext} y, consecuentemente, de $A_{\Sigma} \delta$, son determinados por la morfología y el arreglo de MBs, donde los valores de $A_{Me} \rho$ están determinados por la estructura geométrica interna solo de los MBs.

Sin embargo, para la aplicación de la ecuaciones anteriores, se requieren métodos correctos para la determinación de d_{Me} y h_w . Ahora hay posibilidades adicionales para definir las características de los materiales mesoporosos a partir de la su misma isoterma de adsorción (Figura 2.6). Para calcular V_{me} y A_{me} se usa el método comparativo de análisis de isotermas de adsorción (Karnaukhov *et al.*, 1989), el cual es una modificación del método-t (Lippens *et al.*, 1965). Todos estos métodos están basados en una comparación de la isoterma de adsorción $\alpha(P / P_0)$

para la muestra bajo estudio con una misma isoterma de referencia (IR) a los mismos valores de presión relativa de nitrógeno (P / P_0), donde P_0 es la presión de equilibrio de vapor de nitrógeno saturado a 77 K. En este trabajo la IR es la reportada por Karnaukhov en 1989, donde los datos de adsorción están relacionados al área superficial y son denotados como $\alpha(P / P_0)$.

Las gráficas comparativas basadas sobre la IR se muestran en la Figura 2.6, en general, tres regiones características pueden ser distinguidas en estas gráficas: la región lineal I a baja cobertura, la región II de un marcado incremento y la región lineal final III a altas coberturas de P/P_0 cercana a 1. La región lineal I para una fase mesoporosa es extrapolada al origen, esto evidencia la ausencia de microporos en la muestra a base de silicio, la región lineal I corresponde a la adsorción simultánea de A_{Me} y A_{ext} . El llenado de los poros ocurre en la región II, cuando el llenado de los volúmenes de los BM es completo y el área superficial es reducida a A_{ext} , después la adsorción corresponde a la región lineal III. La extrapolación de la gráfica lineal III al eje de las ordenadas nos permite calcular V_{Me} , donde la diferencia entre las pendientes de las regiones lineales I y III nos da A_{Me} .

Adicionalmente, los valores del área superficial externa A^*_{ext} , pueden ser calculados como:

$$A^*_{ext} = A_{\Sigma} - \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad \text{Ec. 2.29}$$

y los valores de A^*_{Me} , pueden ser calculados como:

$$A^*_{Me} = \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad \text{Ec. 2.29a}$$

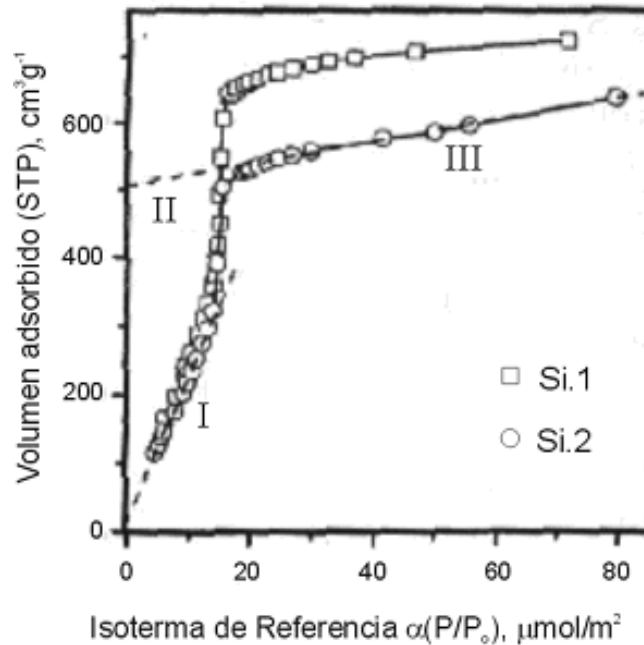


Figura 2.6 Gráfica comparativa de la isoterma de referencia con la isoterma experimental (Fenelonov *et al.*, 1999).

En resumen, el análisis o interpretación de los datos obtenidos en las isotermas de adsorción-desorción nos permite conocer el tamaño principal del poro, la distribución de diámetros de poro y por consiguiente el tamaño del poro en el intervalo de los mesoporos. También podemos calcular el área total de la muestra y el volumen total de poro. Experimentalmente las isotermas de adsorción-desorción de N_2 fueron obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP 2000 a 77K usando como adsorbato al N_2 , el área total fue calculada por el método BET (Brunauer *et al.*, 1938) y el volumen total de poro fue obtenido a una presión relativa P/P_0 de 0.99. La curvas de distribución de diámetro de poro fueron obtenidas usando el método BJH (Barret *et al.*, 1951).

2.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En el microscopio electrónico ocurren diferentes fenómenos físicos como resultado de la interacción de un haz de electrones de alta energía (e_p) con la materia (M) (Figura 2.7). El resultado de esta interacción es la emisión simultánea de un conjunto de señales, por ejemplo, los electrones secundarios (e_s), los electrones retrodispersados (e_{RBS}), electrones Auger (e_A), electrones transmitidos elásticamente (e_{DRX}) e inelásticamente (e_{EELS}) o la combinación de ambos (e_{MET}), rayos X (RX), fotones de luz visible (Φ_{CDL}), etc. Cada una de estas señales proviene de la interacción del haz primario de electrones con el material (M), y su detección proporciona una información valiosa sobre las características estructurales y sobre las propiedades físicas y química de la muestra (Barrios, 1982).

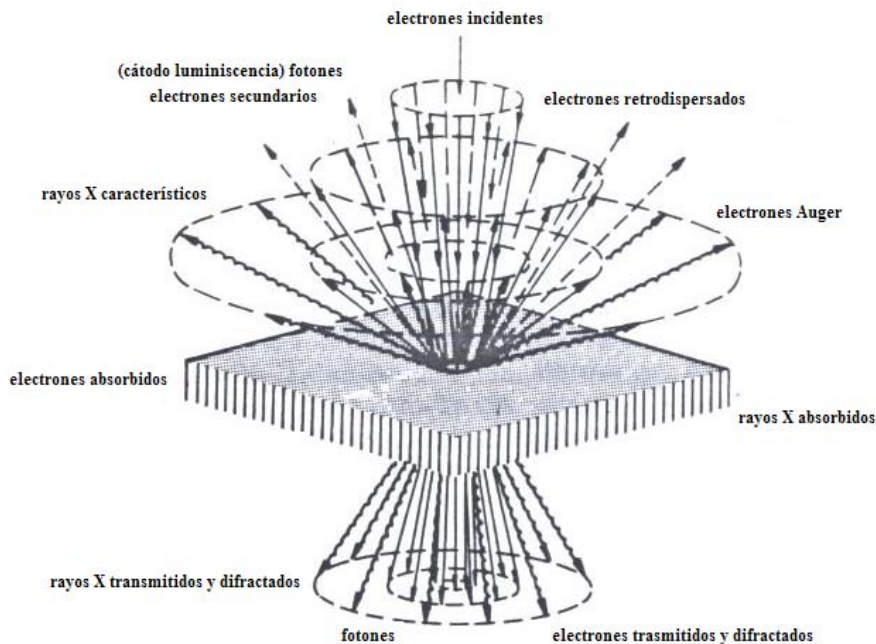


Figura 2.7 Reacciones e interacciones de un haz de electrones incidiendo en un sólido (Barrios, 1982).

La captura y procesamiento posterior de los electrones secundarios (e_s), los cuales son electrones característicos del material, arrancados por efecto de la colisión con el haz primario, permiten integrar una imagen de la superficie de la

muestra, mediante la técnica de microscopía de barrido (SEM, del inglés “Scanning Electron Microscopy”). Similarmente el haz de electrones transmitidos, compuestos por electrones que atraviesan la muestra, permite integrar la imagen de campo claro (BF, del inglés “Bright Field”) por microscopía de transmisión. Los electrones retrodispersados (RBS, “Rutherford Backscattering”) son electrones primarios que rebotan hacia atrás, por efecto del choque con los átomos del material, siendo esta señal proporcional al número atómico de los elementos presentes en la muestra, lo que permite integrar una imagen de contraste entre los elementos más pesados que se encuentran en la superficie de la muestra. Los electrones primarios que son dispersados elásticamente por los planos cristalinos, atravesando la muestra, generan el patrón de difracción, el cual contiene la información sobre la naturaleza de las fases cristalinas del material.

Por otra parte, el haz primario en el microscopio electrónico de transmisión puede tener una energía de entre 40 y 300 KeV, choca contra los átomos del material (M), genera transiciones electrónicas entre los niveles atómicos de los átomos que componen al material, mediante el proceso de recombinación entre niveles emitiendo rayos X de frecuencia variable, los cuales son característicos del material, lo que genera información valiosa sobre la naturaleza química de los elementos presentes, esencialmente sobre el número atómico del elemento y su concentración, lo cual permite identificar a los elementos presentes y así realizar el análisis químico en el microscopio electrónico.

La integración de toda la información proveniente de esas señales permite conocer las propiedades de los materiales tales como la estructura, la textura superficial, la composición química, la coordinación y los arreglos estructurales a escala atómica, la naturaleza y el tipo de estructura cristalina; la orientación cristalográfica, la interacción del metal con el soporte, el estado de agregación, etc.

2.1.3.1 Geometría del microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión es semejante a un microscopio óptico invertido, tal y como se ilustra en la Figura 2.8. La diferencia esencial entre ambos instrumentos es la fuente de iluminación; en el microscopio electrónico se utiliza un haz de electrones de alta energía, mientras que en el microscopio óptico se utiliza la luz visible, proveniente de una fuente natural (luz solar) o de una lámpara eléctrica. Otra diferencia básica es el ambiente de alto vacío (10^{-6} a 10^{-8} torr) para el primero, debido a que los electrones emitidos por el filamento incandescente (F) o el cristal emisor de campo, deben recorrer la columna sin pérdida de energía, por las colisiones con las moléculas del aire; en contraste, el microscopio óptico funciona a presión atmosférica, en un ambiente ordinario.

La fuente de electrones consiste de un filamento incandescente o de un cristal que emitiendo electrones que son acelerados mediante un campo eléctrico con una diferencia de potencial muy alta (≤ 100 KV) alrededor del filamento. Los electrones acelerados viajan según una trayectoria espiral, convergiendo sobre un punto del plano focal de la lente condensadora, en donde se crea un fuerte campo electromagnético que comprime o expande al haz electrónico, modificando su diámetro, proporcionalmente a la corriente de la lente. La principal ventaja del microscopio electrónico es su poder de resolución, lo cual es el resultado de la longitud de onda de los electrones, muy pequeña en comparación con otras formas de radiación, tales como rayos X, luz visible o neutrones.

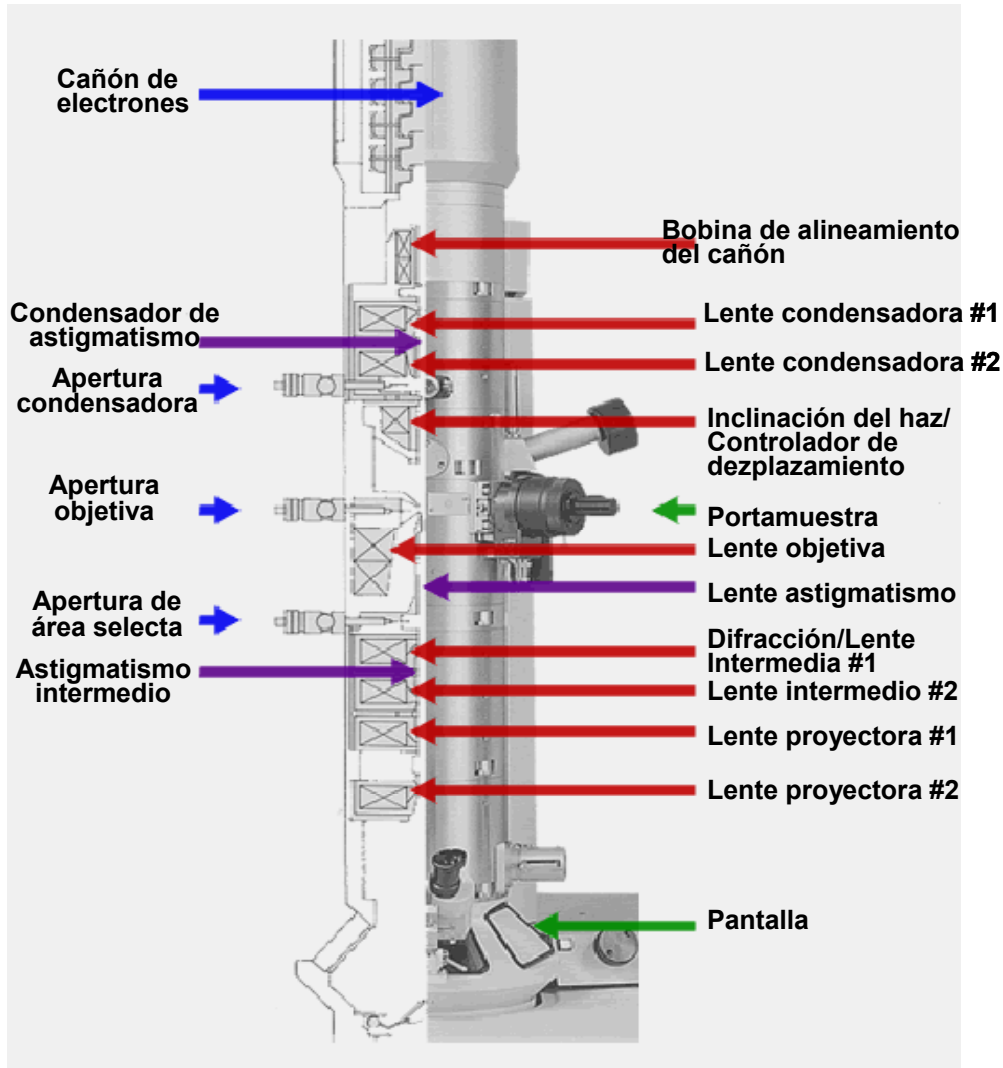


Figura 2.8 Esquema de la columna típica del microscopio electrónico de transmisión.

Esta técnica de caracterización nos permite conocer el arreglo real de los átomos y poros, lo que permite explorar el orden a largo alcance, confirmar el tipo de estructura identificada por DRX, el tamaño de los poros y también el espesor de las paredes que separan a los poros. Las fotomicrografías de los materiales estudiados fueron obtenidas en un equipo Tecnai G² 30 de FEI a 300 KV.

2.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen, punto por punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido del haz de electrones en la pantalla del aparato de televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse a través de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones secundarios son recolectados y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído sobre la muestra corresponde a un píxel en un monitor de T.V. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor (Figura 2.9). Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Otra ventaja del SEM es que produce imágenes aparentemente tridimensionales y realistas de la superficie del objeto, debido a la profundidad de foco.

En este trabajo el microscopio electrónico de barrido se utilizó para conocer la morfología de las partículas de carbono nanoporoso, así como de los silicatos nanoporosos usados como moldes moleculares, y la composición química de los materiales sintetizados, usando la técnica de EDS acoplada al microscopio. La morfología así como el análisis elemental fueron obtenidas en un equipo Phillips XL30 ESEM operando a voltajes de 25 a 30 KV sin ninguna preparación especial de la muestra.

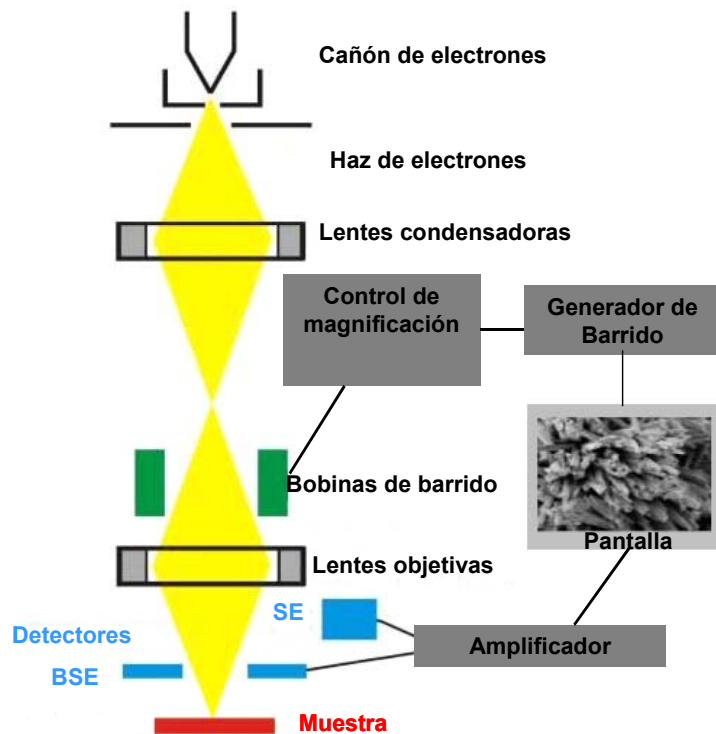


Figura 2.9 Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

2.1.5 EELS

La espectroscopia de electrones por pérdida de energía (EELS del inglés *Electron Energy Loss Spectroscopy*) es una técnica analítica que esta basada en la dispersión inelástica de electrones de alta energía; adicionalmente puede dar información sobre el entorno químico. Las colisiones inelásticas dan información sobre la estructura electrónica de los átomos que componen la muestra y revelan detalles sobre la naturaleza de los átomos, su enlace y distribución de vecinos cercanos (número de coordinación); también nos da información de la composición química, estructura de banda, densidad de conducción electrónica, polarización, etc.

Un típico espectro de EELS consiste de tres partes:

Pico de pérdidas de energías cero a 0 eV. Este contiene electrones que aún tienen la energía original del haz (E_0). En muestras delgadas, la intensidad del haz a cero pérdida es alta, pudiendo dañar la cámara (CCD). El haz a pérdida cero de energía es omitido durante la recolección del espectro EELS.

Región de baja pérdida (< 100 eV). Aquí, los electrones han inducido oscilaciones del plasmon. Puesto que la generación del plasmon es más frecuente en las interacciones inelásticas del haz con la muestra, la intensidad de esta región del espectro es relativamente alta. La intensidad y el número del plasmon se incrementa con el espesor de la muestra.

Región de altaa pérdidas de energía (> 100 eV). Para la ionización de los átomos, se requiere una energía mínima (E_C) o el umbral de ionización, los cuales originan los bordes de ionización en el espectro a energías de pérdida que son características para cada elemento. Comparada a la generación del plasmon, la ionización de las capas internas es un proceso menos probable, lo que da la formación de picos de baja intensidad. En la región de altas pérdidas de energía, la cantidad de electrones dispersados inelásticamente decrece drásticamente con el incremento de la pérdida de energía; así pequeños picos pueden estar superpuestos sobre un fondo que decrece exponencialmente.

La energía de ionización crítica E_C es sensible al estado químico del elemento, por ejemplo, el borde L del Cu y del CuO están desplazados uno con respecto al otro (desplazamiento químico). Sin embargo, los procesos de ionización pueden tomar más energía que E_C y, por lo tanto, esta también es una intensidad localizada después del borde correspondiente. En la Figura 2.10 se muestra el espectro de EELS de nanotubos de óxido de vanadio, en el que se pueden apreciar claramente las tres partes que forman al espectro de EELS.

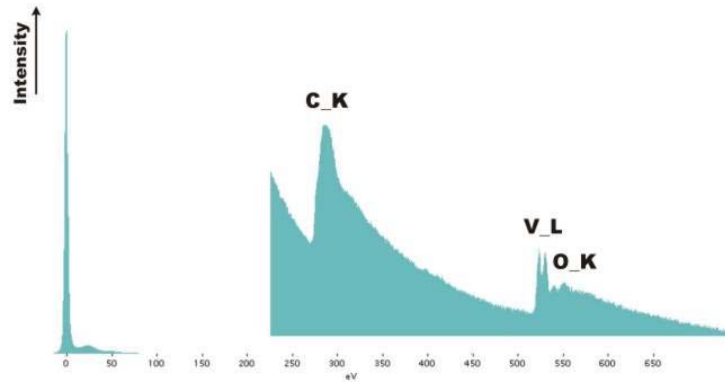


Figura 2.10 Espectro EELS de nanotubos de óxido de vanadio (<http://www.microscopy.ethz.ch>)

Diamante, grafito y fullerenos son tres materiales formados sólo por átomos de carbono, de tal manera, que todos tienen un pico de absorción a 284 eV en el espectro de EELS. De la estructura fina del pico de absorción, las diferencia en el estado de enlace y estado electrónico local puede ser detectado. El pico agudo al borde de absorción corresponde a la excitación de electrones de carbono de la capa K (electrón 1s) para el orbital π de anti-enlace vacío. Este enlace no es observado en el diamante porque no existe el electrón π en éste (Figura 2.11).

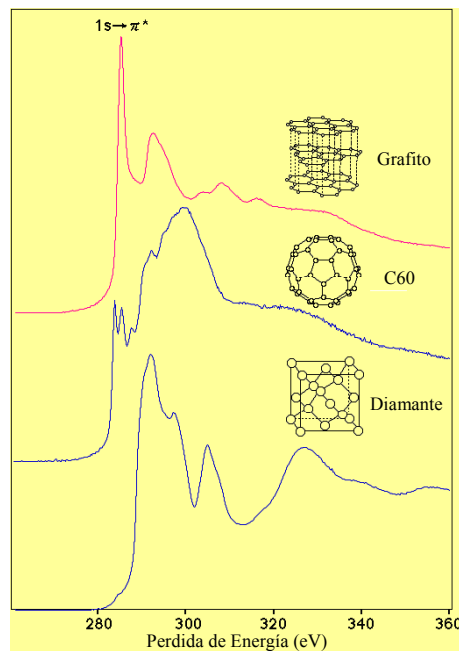


Figura 2.11 Espectro EELS de diferentes materiales de carbono: grafito, C60 y diamante en lo que se puede apreciar la diferencia en la estructura fina del pico de adsorción (<http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp>)

2.1.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

El efecto Raman es un fenómeno en el que la radiación de luz es dispersada por moléculas que contienen fotones con la misma frecuencia que la radiación incidente, pero también tienen un pequeño número de fotones con diferente frecuencia. A diferencia de la espectroscopia infrarroja, el efecto Raman es un proceso de dispersión, más que de absorción. La dispersión Raman se presenta por los cambios de la polarizabilidad de una molécula; la polarizabilidad es una medida de la facilidad con la cual pueden distorsionarse las nubes electrónicas que están alrededor de los átomos de las moléculas. Los átomos más pesados tienen nubes electrónicas más grandes y en consecuencia tienen mayor polarizabilidad individual.

La espectroscopia Raman, es una técnica utilizada apropiada en el análisis de nanotubos de carbono y a menudo requiere que la muestra sea transferida de un microscopio de barrido de electrones (SEM) a un espectrómetro Raman. Desde 1991 los nanotubos de carbono han atraído un intenso interés científico por sus extraordinarias propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas. La estructura puede ser visualizada como una capa de grafito enrollada en un cilindro sin ensambladuras, con cada extremo abierto o cerrado con la mitad de una molécula tipo fullereno. Los puntos en los que la hoja de grafito enrollada están conectados definen los diámetros de los tubos y la quiralidad, lo que gobierna sus propiedades.

La espectroscopia Raman es una de las técnicas analíticas que son clave para caracterizar SWNTs. Los espectros Raman son utilizados para determinar el diámetro del tubo, la quiralidad, propiedades electrónicas y tensiones en los nanotubos. Además, la alineación de nanotubos de carbono dentro de los materiales compuestos puede ser determinada por la espectroscopia Raman. Las principales características en el espectro Raman de nanotubos de carbono son: el modo RBM (Radial Breathing Mode), que es un modo vibracional total-simétrico (en el plano del anillo) con simetría A; la banda D del desorden inducido, también

con simetría A y su correspondiente banda G de segundo orden; y la banda G tangencial, que está constituida por una mezcla de modos en planos simétricos y asimétricos (simetría A y E1) y los modos fuera de plano (simetría E2).

Los nanotubos de carbono a menudo se forman como una masa enredada de cuerdas o paquetes y, dado que la frecuencia del RBM (normalmente en la región 150 cm^{-1} a 300 cm^{-1}) depende directamente del diámetro del nanotubo, los espectros resonantes Raman de este modo son usados para determinar la distribución de diámetros de los nanotubos en una muestra. La estructura fina, vista en la banda tangencial G, depende del diámetro del tubo y de la quiralidad, siendo la característica más dependiente del diámetro (1590 cm^{-1}) puede ser utilizada (en conjunción con los RBMs) para ayudar a identificar SWNTs individuales metálicos y semiconductores. La banda G es también afectada por el estado de oxidación y ha sido utilizada para medir la tensión en los SWNTs dentro en una matriz. La frecuencia de la banda D de desorden, depende del diámetro y quiralidad del nanotubo, haciéndolo fuertemente dependiente de la estructura electrónica. La banda G es el sobretono de segundo orden de la banda D y a diferencia de la banda D, su intensidad no se reduce por los cristales altamente ordenados. En consecuencia, la banda G se utiliza para proporcionar información estructural electrónica en SWNTs aislados (Figura 2.12).

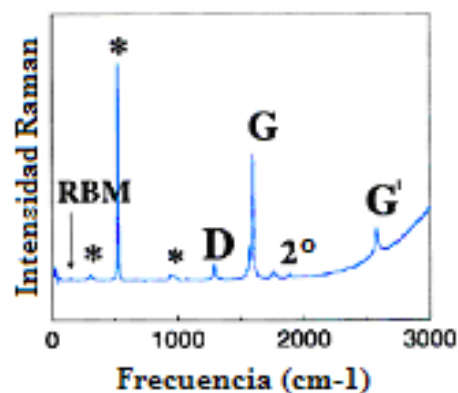


Figura 2.12 Espectro Raman de un nanotubo tomado sobre un amplio intervalo de frecuencias usando un $E_{\text{laser}} = 1.58\text{ eV}$ de excitación (785 nm), se muestra los modos de vibración RBM, la banda D, la banda G y la banda G'. Modos de segundo orden también son observados. Los rasgos marcados con * a 303 , 521 y 693 cm^{-1} son del sustrato Si/SiO₂ y son usados para la calibración del espectro Raman del nanotubo (Dresselhaus *et al.*, 2002).

2.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SILICATOS NANOPOROSOS

A continuación se describen la síntesis y los resultados de la caracterización de las propiedades estructurales de los distintos silicatos micro y mesoporosos que se utilizaron como agentes moldeantes para generar carbones mesoporosos.

2.2.1 SILICOALUMINATO MICROPOROSO: ZEOLITA Y

La estructura tipo Faujasita, tiene una estructura 3-dimensional de poros y una celda unitaria cúbica con $a = 24.7\text{\AA}$ (Breck, 1974), y un grupo espacial $Fd3m$ (Figura 2.13).

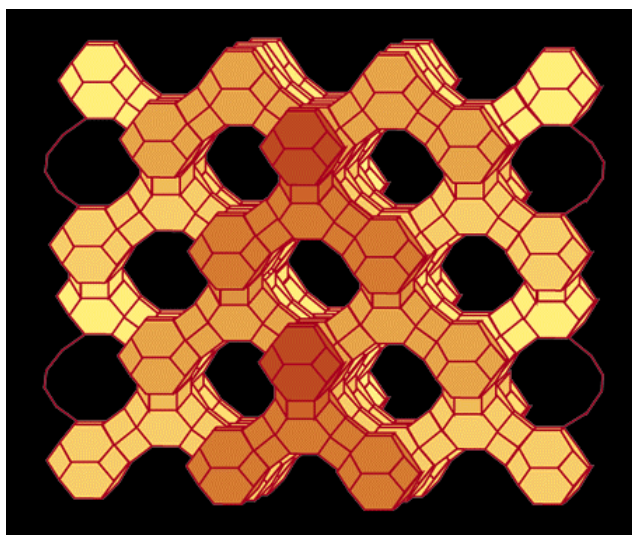


Figura 2.13 Representación tridimensional de la zeolita Y (<http://topaz.ethz.ch/IZA-IC>)

Este es único material que no fue sintetizado en este trabajo, sino que fue obtenido de una muestra comercial (Conteka, CBV 610) con una relación $\text{Si/Al} = 5.6$. El patrón de difracción de rayos X (DRX) de la zeolita Y comercial se muestra en la Figura 2.14, en la que se puede apreciar el alto grado de cristalinidad de este material; el primer plano de difracción (111) está a una distancia interplanar de 1.3 nm. En el caso de las pruebas de adsorción de N_2 , debido a la capacidad de medición del equipo no es posible distinguir poros menores a 1 nm para la zeolita

Y, pero se reporta que tiene microporos de 0.74 nm de diámetro (*Ribeiro et al.*, 1984), en la gráfica de distribución de diámetro de poro el menor tamaño de poro que podemos medir es de 3.25 nm, y corresponde a una porosidad intergranular (Figura 2.15), tiene una área específica de 693 m²/g y un volumen de poro de 0.33 cm³/g.

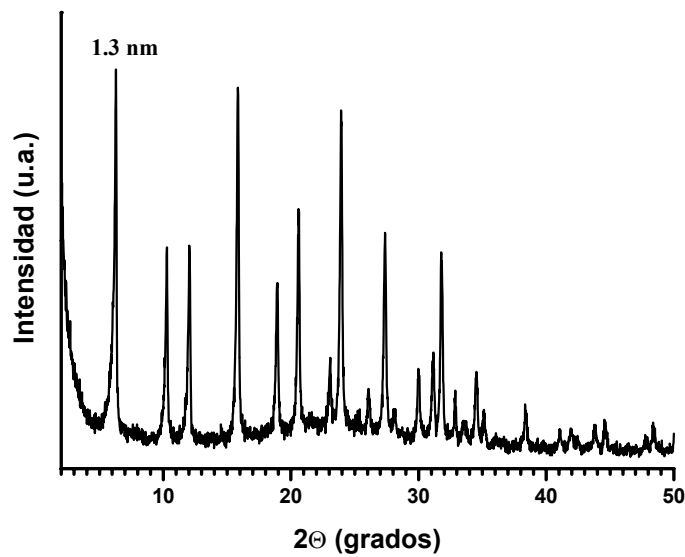


Figura 2.14 Patrón de difracción de la Zeolita Y.

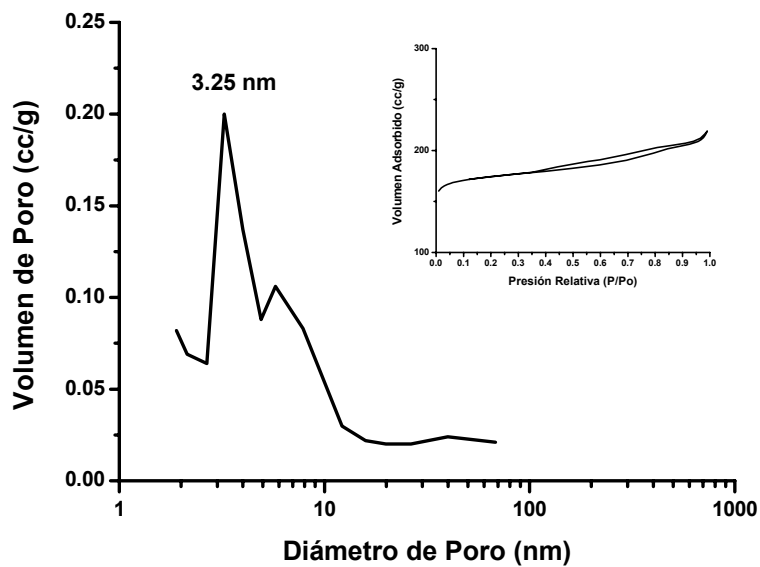


Figura 2.15 Distribución de diámetro de poro de la zeolita Y con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N₂.

En la imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, Figura 2.16) se puede apreciar el arreglo de poros de la Zeolita Y con una distancia interplanar de 1.3 nm, lo cual concuerda con la distancia interplanar en la dirección (111) obtenida en su patrón de difracción de rayos X (Figura 2.14) y el tamaño del poro concuerda con lo reportado para esta zeolita. La morfología de las partículas que forman a la zeolita Y obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (Figura 2.17) a distintas ampliaciones, (a) 5000X y (b) 8000X, muestra que la zeolita Y esta formada por partículas de aproximadamente 1 μm con algunos lados facetados aunque sin tener una forma definida.

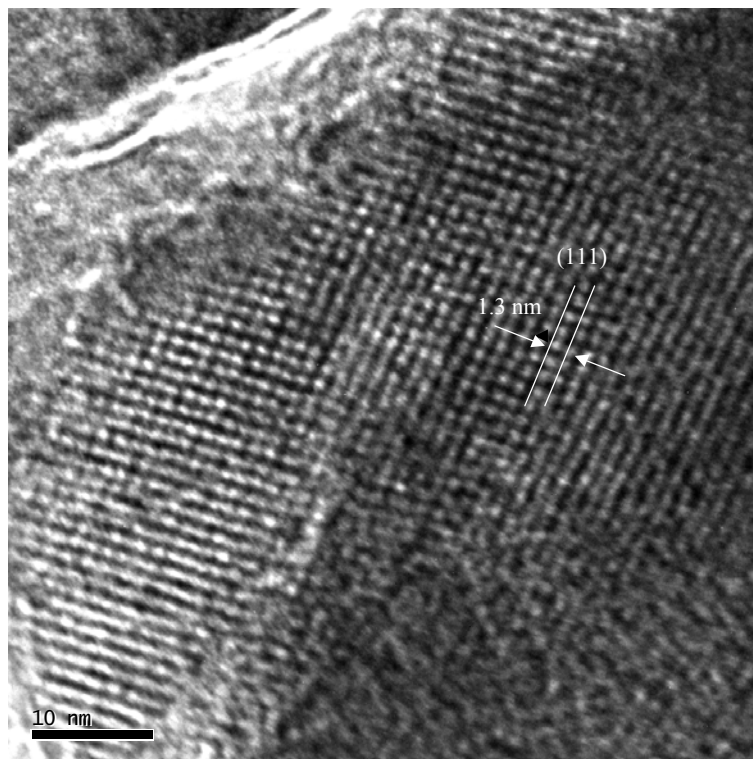


Figura 2.16 Imagen de microscopía electrónica de Transmisión de la zeolita Y en la que se observa el arreglo cúbico de poros con una distancia interplanar de 1.3 nm.

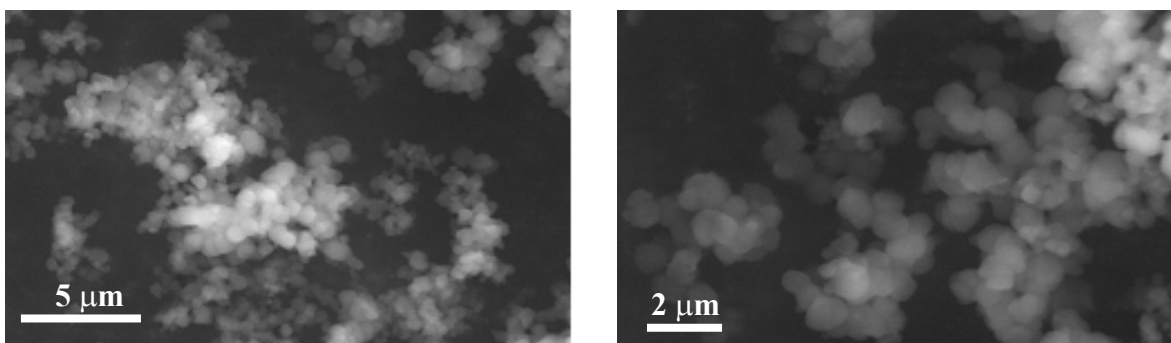


Figura 2.17 Imagen de microscopía electrónica de barrido de la zeolita Y en las que se pueden apreciar partículas de aproximadamente 1 μm.

2.2.2 SILICATO MESOPOROSO MCM-48

Se ha reportado que el silicato mesoporoso MCM-48 presenta una estructura cúbica de poros (Beck *et al.*, 1992), y en este trabajo se usó un método de síntesis para obtener partículas esféricas con un arreglo cúbico de poros en su interior (Schumacher *et al.*, 1999) y con un grupo espacial $Ia3d$ (Figura 2.18, Anderson, 1997), fue sintetizado a temperatura ambiente usando una modificación del método de Stöber (Stöber *et al.*, 1968). A una solución acuosa de 4.5% en peso de bromuro de cetiltrimetilamonio usado como tensoactivo (CTAB, 99.9% Aldrich) se le agrega etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Merck 99%), hidróxido de amonio (NH_4OH , Merck 98%) y tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich 98%) en las cantidades necesarias para tener relaciones molares $[\text{CTAB}/\text{CH}_3\text{OH}] = 0.016$, $[\text{CTAB}/\text{NH}_4\text{OH}] = 0.076$ y $[\text{CTAB}/\text{TEOS}] = 4$. La mezcla resultante se agita por 24 horas y posteriormente se filtra al vacío hasta secarse, el sólido obtenido se calcina a 550 °C por 6h en atmósfera de N_2 y 4h en aire (Domínguez *et al.*, 2003).

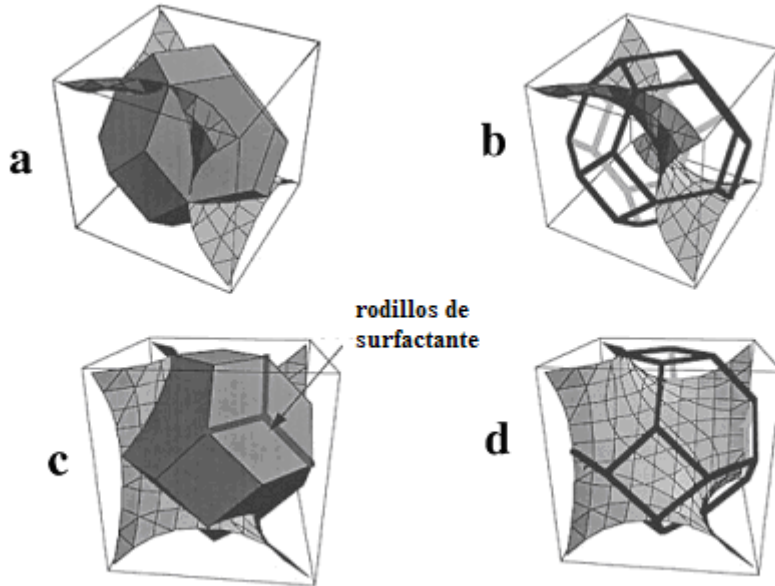


Figura 2.18 Representación esquemática de la superficie giroide (MCM-48). La unidad asimétrica de la superficie giroide puede ser descrita como una sección un octaedro regular truncado (caja sodalita). La superficie giroide divide la caja sodalita en dos, seis cortes de las ocho cara hexagonales de la caja sodalita. Las restantes dos caras hexagonales, localizadas del lado opuesto de la caja sodalita, dan la localización de los rodillos del tensoactivo (c). Repitiendo las unidades sodalita 16 veces vía una serie de rotaciones 2-fold, el volumen de la celda unitaria es construido. La caja sodalita no es en si misma la unidad fundamental de repetición (volumen asimétrico) la cual es obtenida subdividiendo la caja en seis partes (primero dividir perpendicularmente a la mitad a $[111]$, entonces en tres a lo largo de los planos $(-12-1)$ y $(11-2)$). La unidad básica tiene un volumen de $(1/96)$ de la celda unitaria y replica para producir la superficie giroide de acuerdo al grupo espacial $Ia3d$ (a) y desde otro punto de vista (c) y desde un punto ligeramente diferente (d). El origen es tomado al centro de la caja sodalita.

El patrón de difracción de rayos X del silicato MCM-48 (Vartuli *et al.*, 1994) es mostrado en la Figura 2.19, que corresponde a una estructura cúbica, la distancia del primer plano de difracción, (110) es 3.23 nm. La curva de distribución de diámetros de poro nos indica que el diámetro principal de poro del silicato MCM-48 es de 2.33 nm (Figura 2.20), con un área específica de $939 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poro $0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$. La diferencia que existe entre la distancia interplanar obtenida por DRX y el tamaño de poro es el espesor de pared (h_w) que separa a los poros.

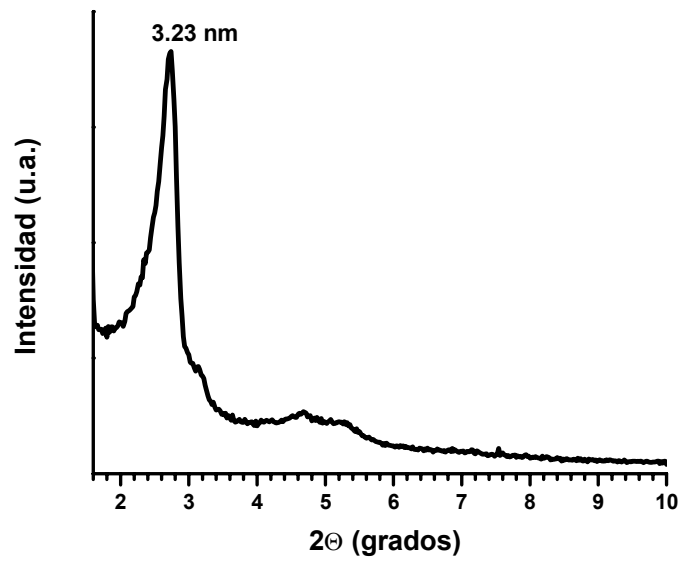


Figura 2.19 Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso MCM-48.

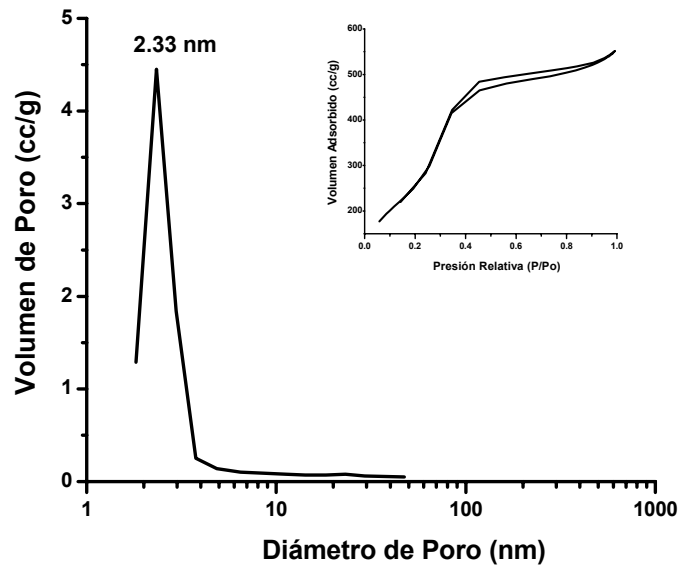


Figura 2.20 Distribución de diámetro de poro de MCM-48 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión (Figura 2.21) muestran el arreglo de poros del silicato MCM-48. Aquí es posible apreciar el arreglo en 2D (cuadrado) de los poros de silicato MCM-48, lo que confirma el resultado obtenido por difracción de rayos X (Figura 2.19). Por otro lado los resultados de microscopia electrónica de barrido nos muestran que el silicato MCM-48 (Figura 2.22) está formado de partículas esféricas de aproximadamente $0.5\ \mu\text{m}$ ($500\ \text{nm}$) de diámetro.

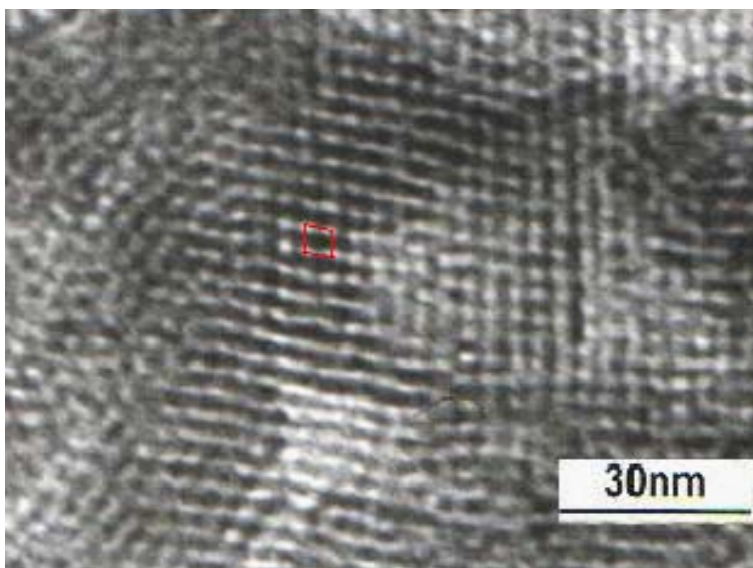


Figura 2.21 Micrografía de transmisión con un arreglo cuadrado (2D) de poros dentro del silicato mesoporoso MCM-48.

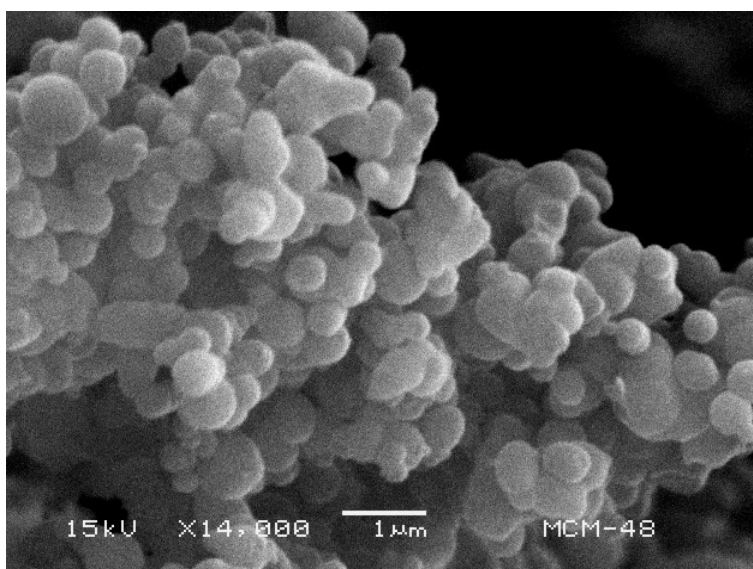


Figura 2.22 Micrografía de barrido del silicato mesoporoso MCM-48 mostrando las partículas cuasi-esféricas de este material mesoporoso.

2.2.3 SILICATO MESOPOROSO MCM-41

El material MCM-41 tiene una estructura con arreglos hexagonales de poros (Beck et., 1992) y fue preparado a temperatura ambiente en las mismas condiciones y relaciones molares que el silicato MCM-48, excepto que para MCM-41 no se adiciona etanol (Terrés, 2000). El patrón de difracción del silicato MCM-41 (Figura 2.23) corresponde a una estructura con simetría hexagonal y grupo espacial P6mn (Beck *et al.*, 1992) y la distancia del primer plano de difracción, (100), es de 3.58 nm. La gráfica de distribución de diámetros de poro (Figura 2.24) nos indica que el tamaño principal de poro es de 2.55 nm un área específica de 923 m²/g y un volumen de poro de 0.79 cm³/g.

Los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión (Figura 2.25a y b) muestran un arreglo hexagonal de poros a largo alcance, y la distancia entre poros coincide con la determinada por difracción de rayos X (Figura 2.23), también podemos apreciar los poros cilíndricos saliendo hacia la superficie cuando la muestra esta ligeramente inclinada con respecto a la superficie (Figura 2.25b).

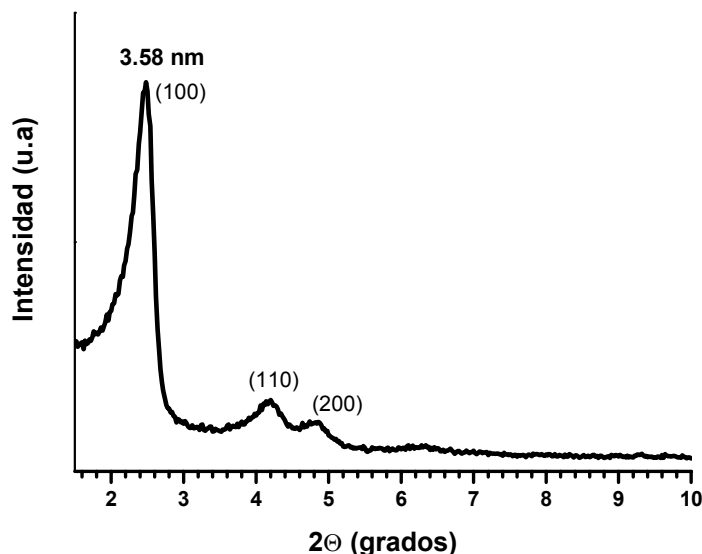


Figura 2.23 Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso MCM-41.

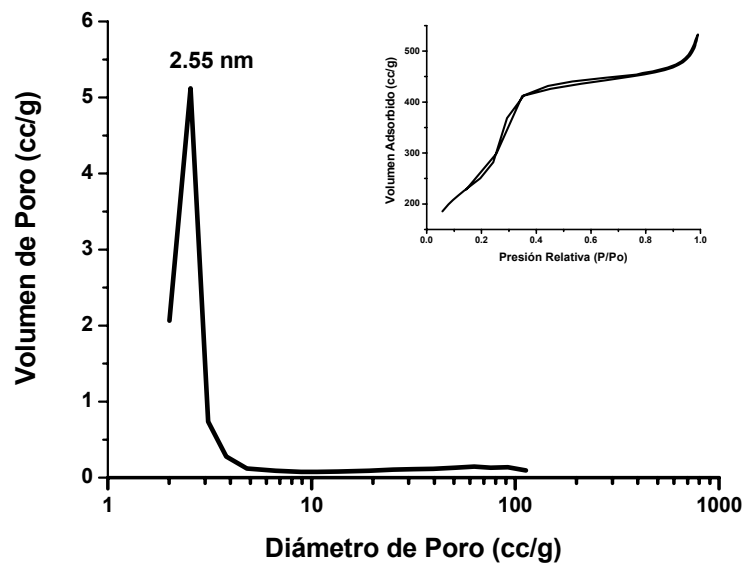


Figura 2.24 Distribución de diámetro de poro de MCM-41 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

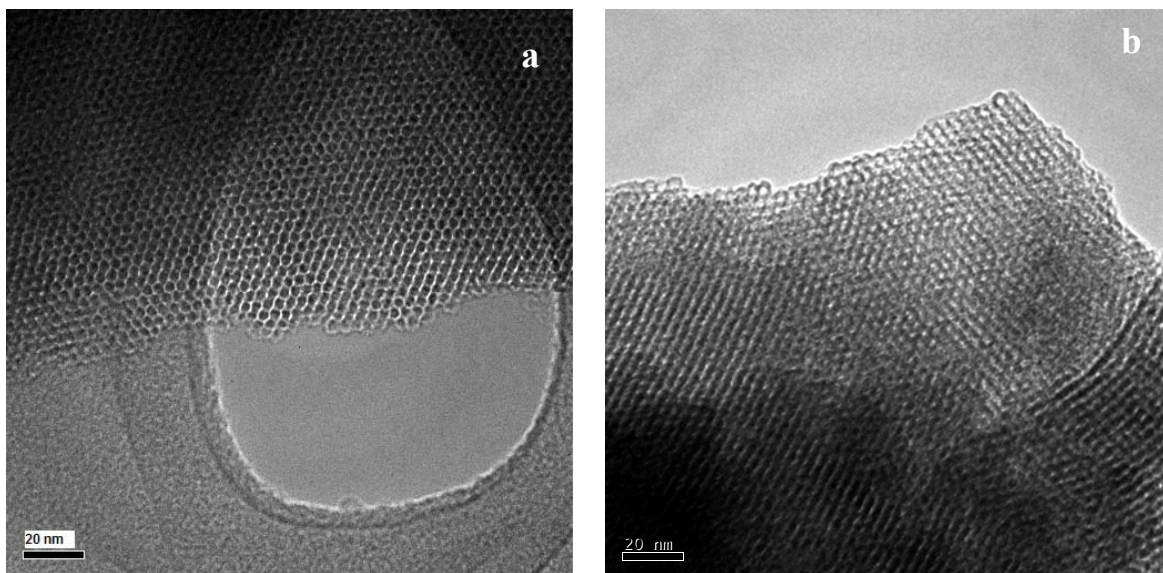


Figura 2.25 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en la que se puede observar (a) el arreglo hexagonal de poros y (b) los canales porosos saliendo de la superficie de la muestra del silicato MCM-41.

Las imágenes de la morfología obtenidas por microscopia electrónica de barrido para el material MCM-41 (Figura 2.26) muestran un material poco denso, reflejo de su alta porosidad, que está formado por partículas sin forma definida con tamaños de partícula entre 0.5 y 1 μm .

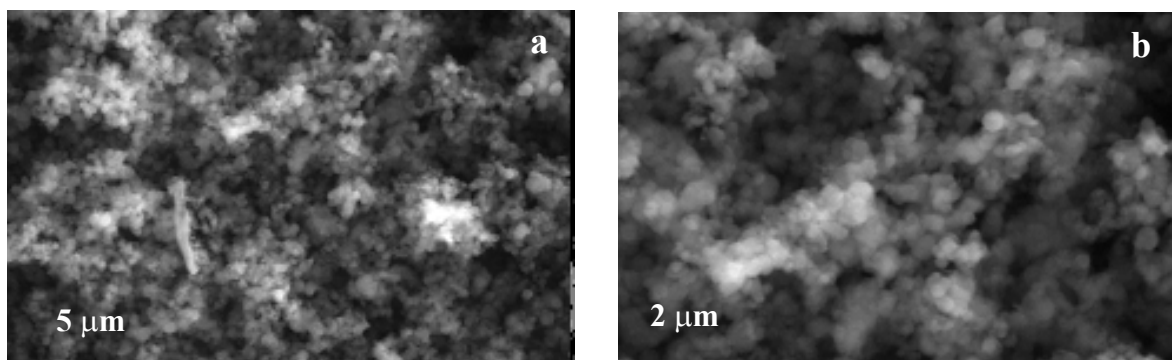


Figura 2.26 Imágenes de microscopia electrónica de barrido del silicato mesoporoso MCM-41

2.1.4 SILICATO MESOPOROSO SBA-15

Fue preparado a partir de una solución acuosa (Zhao *et al.*, 1998) del tensoactivo no iónico denominado Pluronic F123 ($\text{EO}_{20}\text{OP}_{70}\text{EO}_{20}$, P.M. 5838 g/gmol, Sigma, donde EO: ethylene oxide, y OP: oxide polyethylene). Este se disuelve en una solución 2N de HCl (Merck, 37%), posteriormente se agrega la fuente de silicio (TEOS). La solución resultante se agita por 30 min y posteriormente se deja por 24 horas a 40 $^{\circ}\text{C}$, seguida de otras 24 h a 100 $^{\circ}\text{C}$. El sólido se recupera por filtración y se lava con etanol y agua, una vez seco, se calcina a 550 $^{\circ}\text{C}$ por 4 hs en un flujo de aire.

El silicato mesoporoso SBA-15 (Figura 2.27) presenta una estructura con simetría hexagonal, el plano (100) está a una distancia de 9.65 nm, lo que indica la existencia de poros de mayor tamaño comparándolo con los otros silicatos mesoporosos, MCM-41 y MCM-48. La curva de distribución de diámetro de poros muestra que el principal tamaño es de 6.71 nm (Figura 2.28) con un área específica de 924 m^2/g y un volumen de poro de 0.90 cm^3/g .

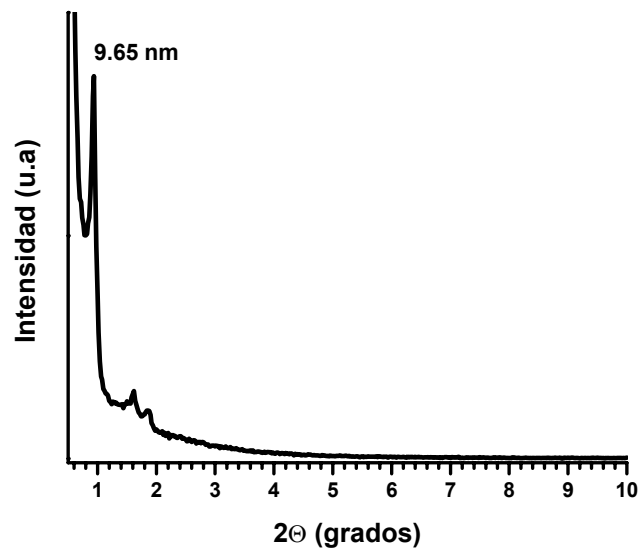


Figura 2.27 Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso SBA-15.

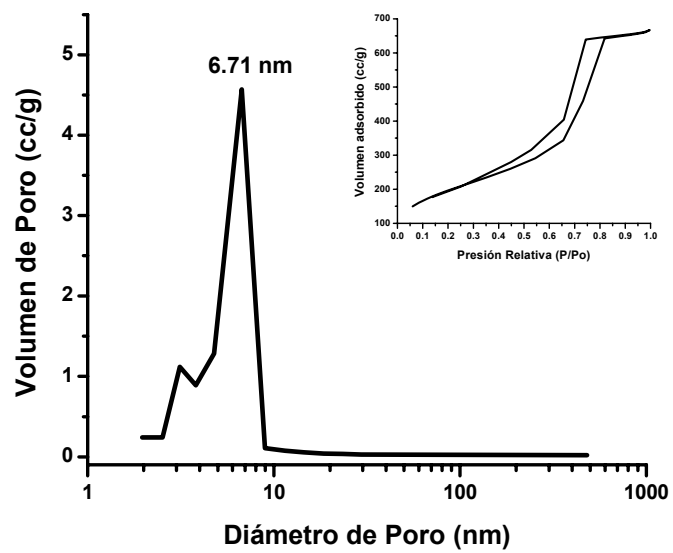


Figura 2.28 Distribución de diámetro de poro de SBA-15 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Para el silicato SBA-15, los resultados de microscopía electrónica de transmisión (Figura 2.29) confirman que las partículas porosas muestran un arreglo hexagonal de poros en 2D, con tamaños de aproximadamente 6 nm de diámetro (más grandes que los que presenta el silicato MCM-41 (ver Figura 2.25). Estas partículas son alargadas con 200 nm de diámetro y casi 1 μm de largo.

Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (Figura 2.30) a diferentes ampliificaciones nos muestra de manera mas general la morfología de la partículas, a bajas ampliificaciones, 2500X y 5000X (Figura 2.30 a y b), podemos ver que todo el material esta formado por el mismo tipo de partículas en tamaño y forma; a altas ampliificaciones, 10000X y 20000X (Figura 2.30 c y d), vemos más claramente que estas son partículas hexagonales, lo que confirma la morfología observada por microscopía electrónica de transmisión (Figura 2.29).

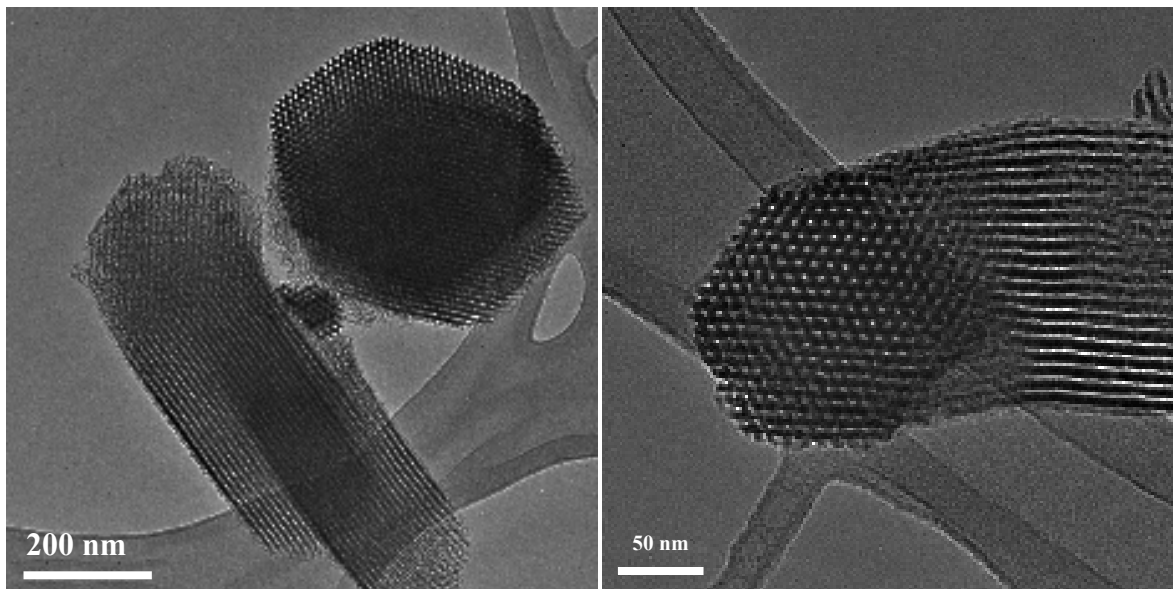


Figura 2.29 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión, se pueden observar el arreglo hexagonal de poros en partículas facetadas del silicato mesoporoso SBA-15.

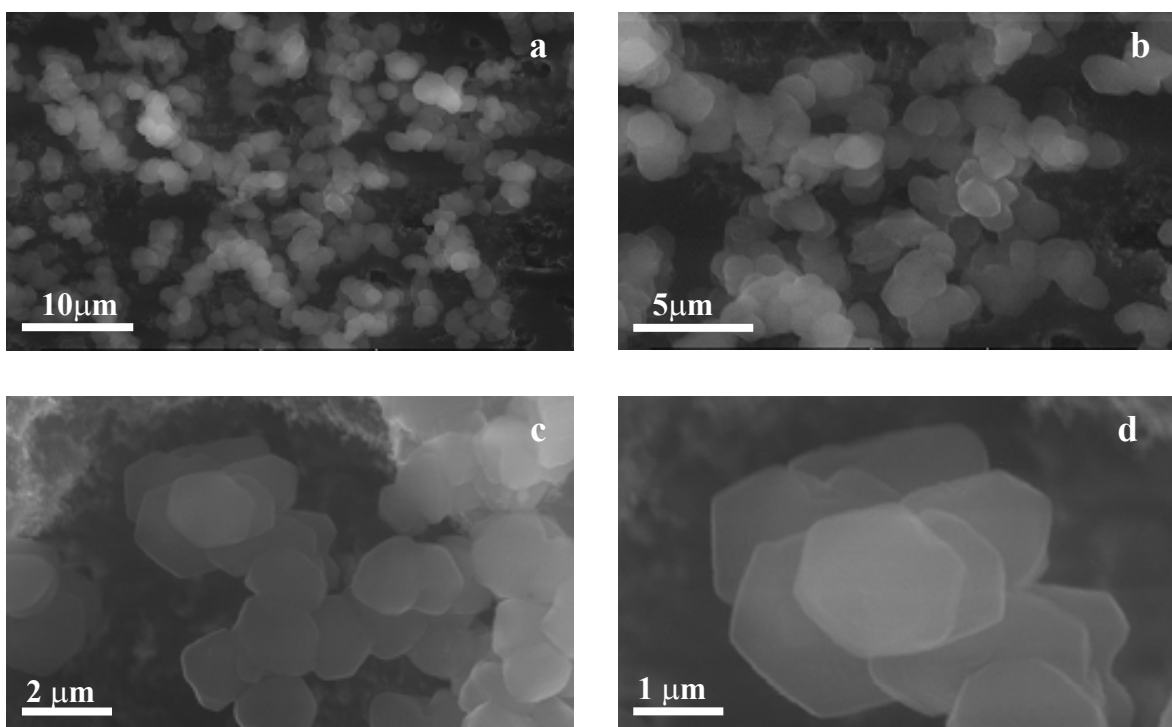


Figura 2.30 Imágenes de microscopía electrónica de barrido en las que se muestra la morfología externa del silicato mesoporoso SBA-15.

Un resumen de las propiedades de los silicatos nanoporosos que se van a emplear para la obtención de carbono nanoporoso (sección 2.3) se presentan en la Tabla 2.1. Se observa que la zeolita, es un silicoaluminato microporoso, y presenta un área menor a comparación de los silicatos mesoporos sintetizados en este trabajo.

Tabla 2.1 Propiedades texturales de los silicatos nanoporosos sintetizados

Silicato	d_{drx} (nm)	Diámetro de poro principal (nm)	Área (m^2/g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro promedio (nm)
Zeolita Y	1.3	3.25*	693	0.33	1.8
MCM-41	3.58	2.55	923	0.79	3.45
MCM-48	3.23	2.33	939	0.84	3.6
SBA-15	9.65	6.71	924	0.90	3.9

* Porosidad intergranular

2.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONO NANOPOROSO

El carbono nanoporoso fue obtenido usando los silicatos nanoporoso como moldes moleculares duros, la fuente de carbono se infiltra al silicato poroso y es estabilizada a 1000 °C, posteriormente se elimina el silicato con HF para tener la estructura final de carbono. En este trabajo se utilizaron dos fuentes distintas de carbono y, por consiguiente, dos métodos distintos de síntesis. En el primer método el prefijo CM se refiere a la estructura de un carbono nanoporoso que fue obtenida utilizando a la sacarosa como fuente de carbono; en cambio en el segundo método el prefijo PAN se refiere a la estructura de carbono nanoporoso que fue obtenida usando poliacrilonitrilo como fuente de carbono.

2.3.1 MÉTODO 1: SUCROSA

El primer método de síntesis (Ryoo *et al.*, 1999) consiste en la infiltración de sacarosa (Aldrich 99%) como fuente de carbono dentro de los poros de los silicatos MCM-48 y SBA-15. En un primer paso, 1 g del silicato es saturado con una solución que contiene 1.25 g de sacarosa (Aldrich, 99%), 5 ml de H₂O y 0.07 ml de H₂SO₄ (Merck, 98%), se agita por 30 min y se seca a 100 y 160 °C por 6 h a cada temperatura, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Después del secado el procedimiento de infiltración se repite, esta ocasión con el 60 % de las cantidades iniciales de sacarosa y H₂SO₄, posteriormente se seca a 100 y 160 °C , según lo mencionado arriba.

El carbono incorporado dentro de los poros del silicato es pirolizado a 1000 °C en atmósfera inerte (Ar); dos métodos de calentamiento fueron utilizados:

- A) **Método 1A:** La muestra se coloca dentro del horno desde el inicio del calentamiento (10 °C/min) y es pirolizada a 1000 °C por 1 h en una atmósfera inerte (Ar), se deja enfriar el horno lentamente para recuperar la muestra.

B) **Método 1B**: el horno se calienta previamente a 1000 °C y es entonces cuando la muestra se introduce de manera súbita en éste y se mantiene dentro del horno durante 30 min, todo en una atmósfera de Ar; una vez transcurrido este tiempo la muestra se saca rápidamente del horno y se enfría en aire. En la Figura 2.31 se muestra el dispositivo experimental empleado en la pirolisis de las muestras. .

El carbono nanoporoso es obtenido mediante la eliminación del silicato con una solución de ácido fluorhídrico, (HF, Baker 48%). El carbono es recuperado mediante el filtrado y lavado con agua. El esquema general de síntesis usando como fuente de carbono a la sacarosa se resume en la Figura 2.32.



Figura 2.31 Dispositivo experimental empleado para la pirolisis de los compuestos silicato-carbono

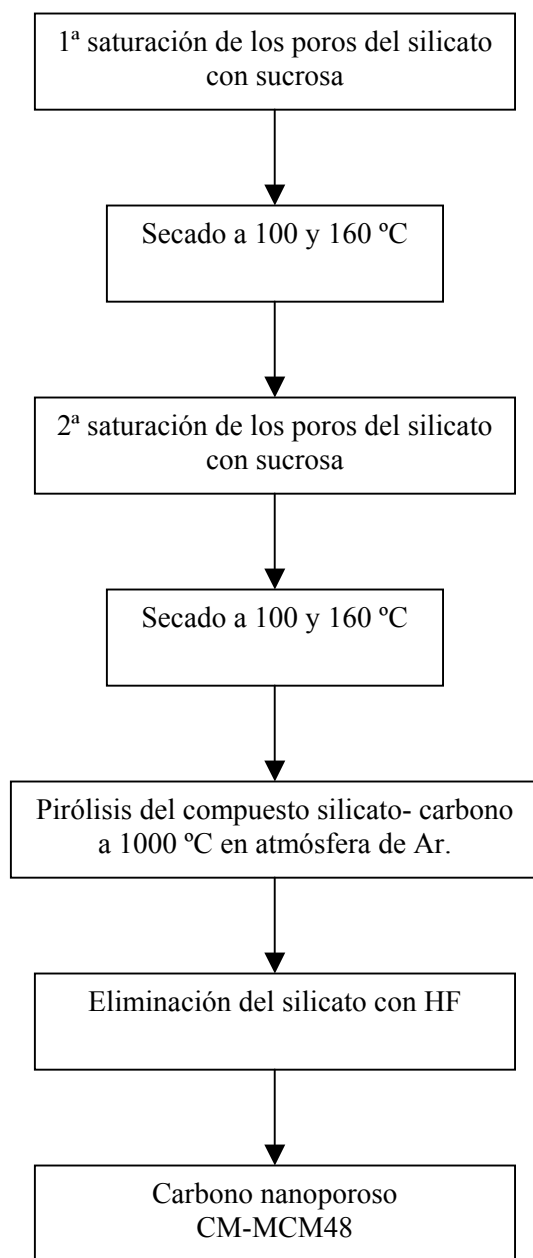


Figura 2.32 Método general de síntesis para la obtención de carbono nanoporoso, utilizando a la sacarosa como fuente de carbono.

2.3.1.1 CARBONO NANOPOROSO CM-MCM48

El patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso CM-MCM-48 (Figura 2.33) presenta dos picos de difracción, a distancias de 4.83 y 2.84 nm, que son el resultado de un sistema de poros con dos tamaños distintos, la gráfica de distribución de diámetros de poro (Figura 2.34) confirma estos resultados obtenidos en DRX, al obtenerse dos tamaños de poros de ca. 4.05 y 2.13 nm. La diferencia entre las distancias que aparecen en el patrón de DRX (4.83 nm y 2.84 nm) con respecto a la distribución de diámetros de poro (4.05 y 2.13 nm) se debe a los espesores de las paredes de los poros (h_w), ya que la reflexión observada en el patrón de difracción de rayos X es la suma del tamaño de poro y del espesor de pared. Un resumen de los datos de área específica, volumen total de poro y tamaño de poro promedio de las muestras CM-MCM48 se presenta en la Tabla 2.2 y se compara con el silicato MCM-48 que sirvió de precursor. Se observa claramente que el carbono mesoporoso tiene áreas específicas mayores al material usado como molde, lo cual indica una mayor posibilidad de aplicaciones.

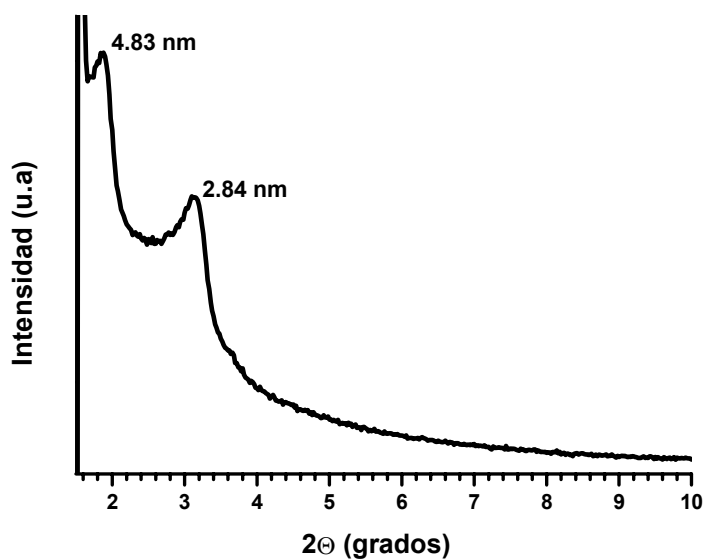


Figura 2.33 Patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso CM-MCM48.

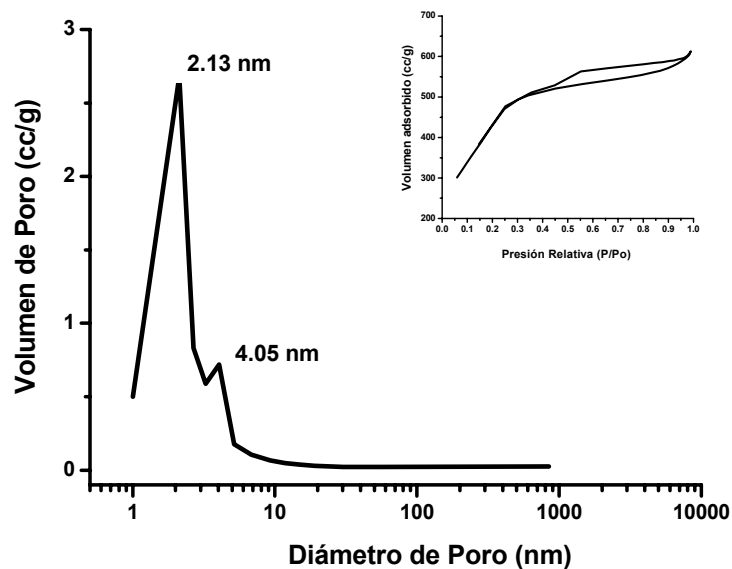


Figura 2.34 Distribución de diámetro de poro del carbono nanoporoso CM-MCM48 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Tabla 2.2 Propiedades texturales de las muestras de carbono nanoporoso CM-MCM48.

Muestra	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro promedio (nm)
MCM-48 (silicato)	939	0.84	3.60
CM5B	1168	0.66	2.27
CM5B-7	1427	0.83	2.31
CM5B-8	1477	0.90	2.45
CM5A-7	1609	0.93	2.32
CM5A-8	1456	0.87	2.40
CM5B-9	987	0.56	2.29
CM5B-17	973	0.53	2.18
CM5A-25	1031	0.57	2.23

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión del material CM-MCM48 muestran que la estructura de carbono nanoporoso mantiene la morfología esférica (Figura 2.35a) del material MCM-48 que fue usado como molde (Figura 2.22), y se ve que la estructura del carbono nanoporoso ya no es cúbica, ahora presenta dos distancias entre los poros (Figura 2.35b), que corresponden a las que aparecen en su respectivo patrón de difracción de rayos X (Figura 2.33).

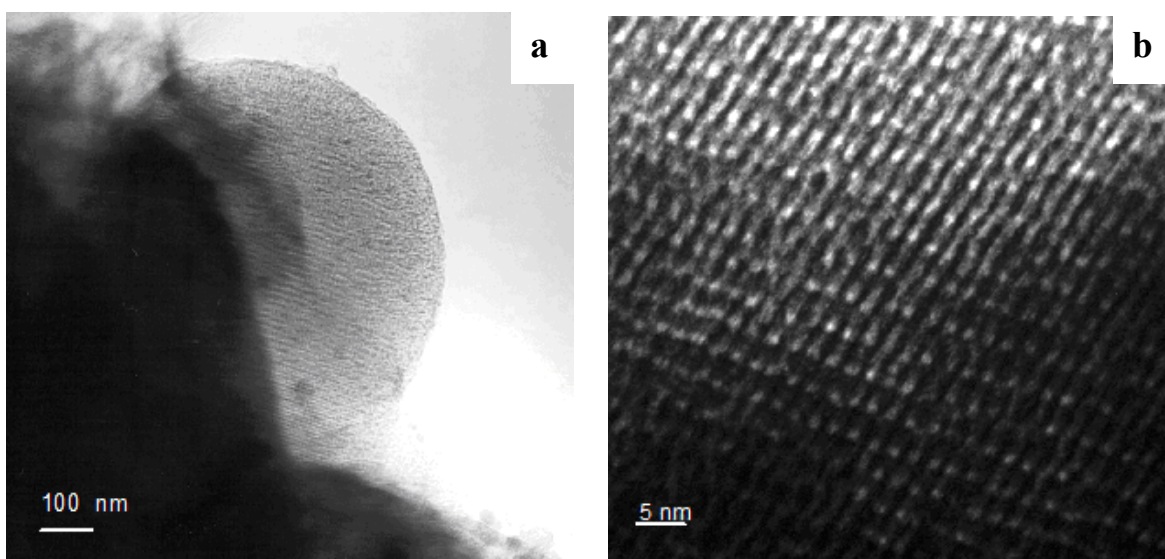


Figura 2.35 a) Partícula esférica del carbono nanoporoso CM-MCM48 y b) estructura de poros en dentro de la partícula en la que se puede apreciar dos distancias entre poros.

Además de las esferas también encontramos la presencia de planos grafiticos de carbono (Figura 2.36) y en algunas regiones los planos se arreglan en forma cíclica (Figura 2.36a-c) y en otras se trata de planos grafiticos desordenados (Figura 2.32d). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figura 2.37a-c) muestra que las partículas de carbono de CM-MCM48 conservan el tamaño y forma del silicato MCM-48 usado como molde molecular y estas partículas son cuasi-esféricas, de 0.5 μm (500 nm) de diámetro; un análisis elemental por EDS (Figura 2.37d) indica que el material está constituido

principalmente por carbono: 85.02 % de C, 14.7% de O y 0.28% de Si (% en peso). Es posible que el oxígeno provenga de la humedad del material debida a la adsorción de moléculas de H₂O y O₂ del ambiente, o al que este asociado con el Si.

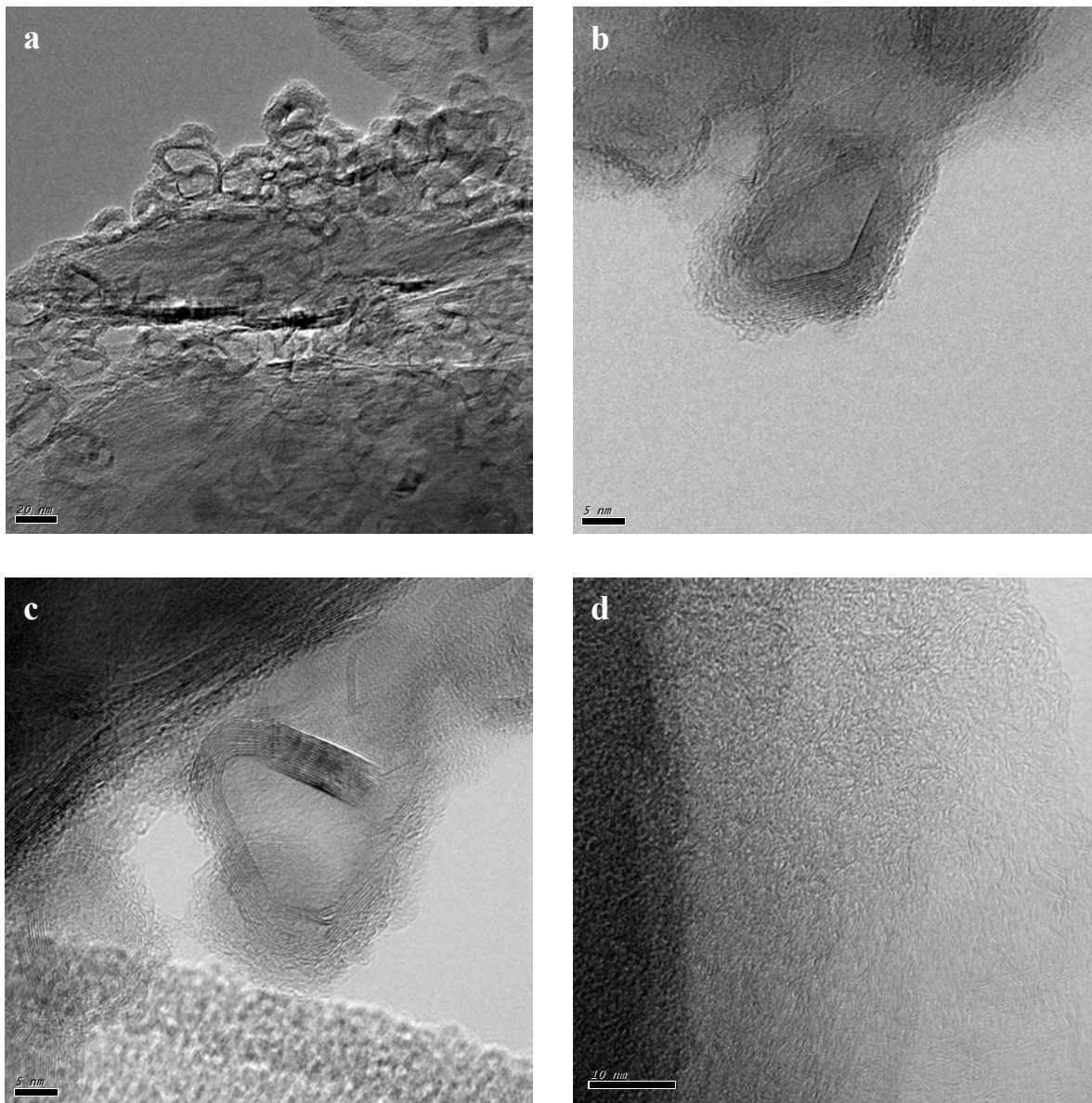


Figura 2.36 Diferentes arreglos grafiticos presentes en el carbono nanoporoso CM-MCM48, a - c) planos grafiticos triangulares y d) planos grafiticos desordenados.

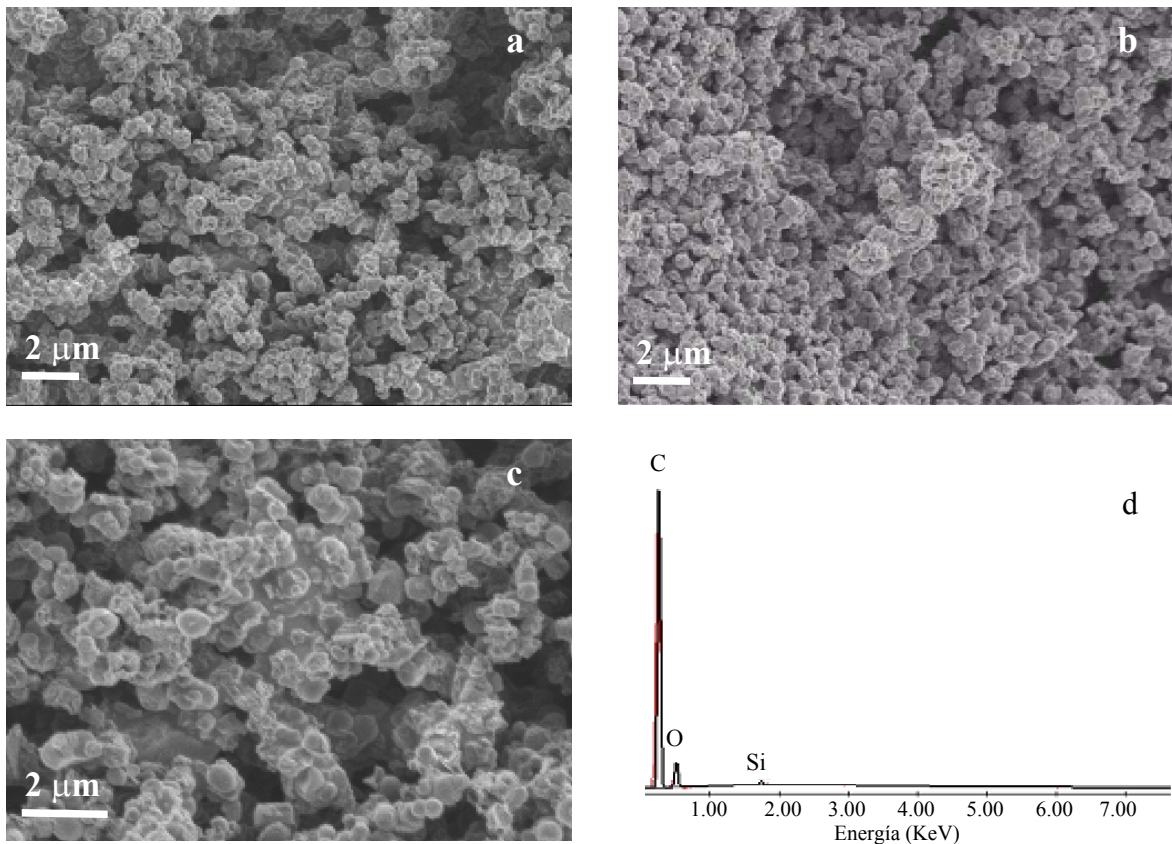


Figura 2.37 Imágenes de microscopía electrónica de barrido en la que se puede observar partículas esféricas del carbono nanoporoso CM-MCM48 a diferentes ampliaciones, con su respectivo espectro de EDS.

Para determinar el tipo de hibridación de los átomos de carbono en el material CM-MCM48 se realizaron estudios de espectroscopia EELS y RAMAN. El espectro de Raman (Figura 2.38) indica una combinación de carbono desordenado (D) y carbono grafitico (G), confirmado con el espectro de EELS (Figura 2.39) con las señales de los enlaces π^* , correspondientes a una hibridación sp^2 del carbono, y los enlaces σ^* , que corresponden a la hibridación sp^3 del carbono; tanto EELS como Raman nos permiten distinguir los diferentes ambientes o vecinos próximos debidos a los diferentes modos de vibración según el ambiente químico en el que se encuentren.

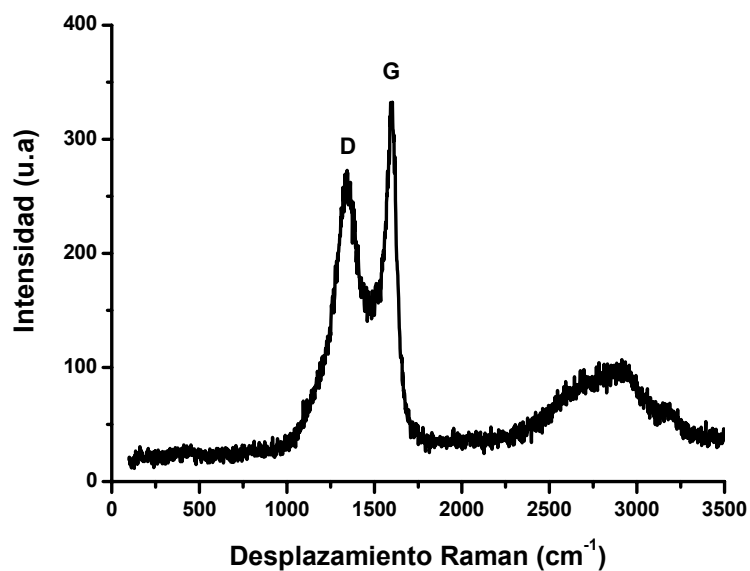


Figura 2.38 Espectro Raman del carbono nanoporoso CM-MCM48; el pico D se refiere a la señal de carbono desordenado y el pico G al carbono gráfico.

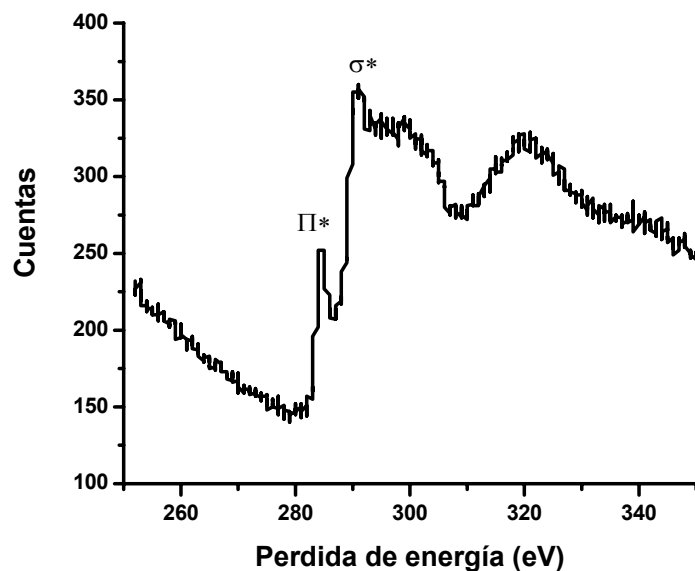


Figura 2.39 Espectro EELS del carbono nanoporoso CM-MCM48, la señal π^* corresponde a una hibridación sp^2 y la señal σ^* corresponde a la hibridación sp^3 del carbono.

2.3.1.1.1 ESTABILIDAD TÉRMICA DEL CARBONO NANOPOROSO CM-MCM48

Para estudiar la estabilidad térmica de las estructuras porosas de carbono se realizaron tratamientos térmicos en argón a diferentes temperaturas que varían de 1000 °C a 2800 °C. La estructura y morfología de estos materiales se estudió utilizando microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Raman y microscopía electrónica de transmisión.

Los espectros Raman definen el grado de grafitización conforme aumenta la temperatura de tratamiento y con la morfología del carbono nanoporoso CM-MCM48, se determina la temperatura máxima de grafitización sin perder la estructura original (Figura 2.40). A 1000 °C se observan partículas cuasi-esféricas de carbono (Figura 2.40a) similares a las del silicato MCM-48 que sirvió como molde. En su espectro Raman (Figura 2.40b) se muestra la presencia de señales grafiticas (banda G) y desordenadas (D); el pico D, corresponde al carbono amorfo, es importante y ligeramente menor al del grafito (G); la relación de intensidades I_D/I_G es de 0.82. Cuando aumentamos la temperatura de tratamiento a 2000 °C, la morfología cuasi-esférica se conserva (Figura 2.40c), pero ahora el pico D es ligeramente mayor a G en su respectivo espectro Raman (Figura 2.40d), pero ahora la relación I_D/I_G es de 1.13, es decir, tenemos más carbono desordenado. A 2800 °C se tiene una mayor contribución del carbono grafitico (pico G) en el espectro Raman y la contribución del carbono desordenado (pico D) es mínima (Figura 2.40f), teniendo ahora una relación $I_D/I_G = 0.42$; la desventaja a esta temperatura es que la morfología cuasi-esférica se pierde y se transforma en una red porosa (Figura 2.40e), resultado de la coalescencia de las partículas de carbono nanoporoso. Como puede verse el carbono nanoporoso CM-MCM48 es estable a temperaturas de aproximadamente 2000 °C, y el porcentaje de carbono grafitico (G) y desordenado (D) puede ser variado con la temperatura de tratamiento (Tabla 2.3).

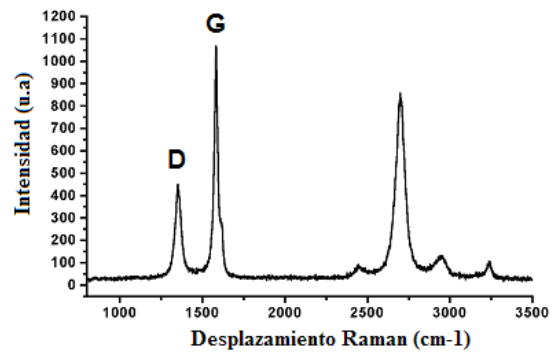
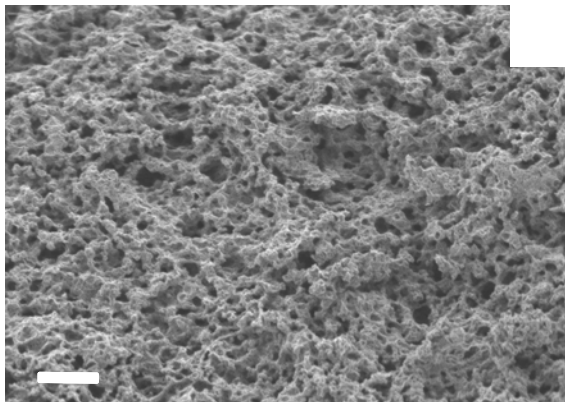
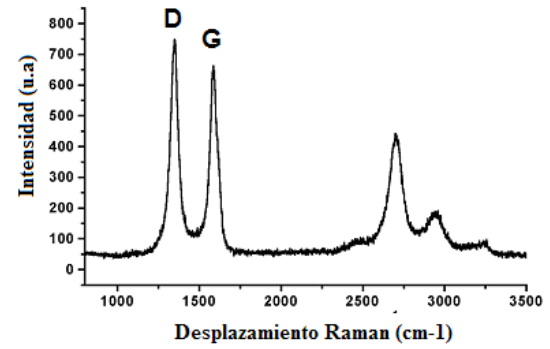
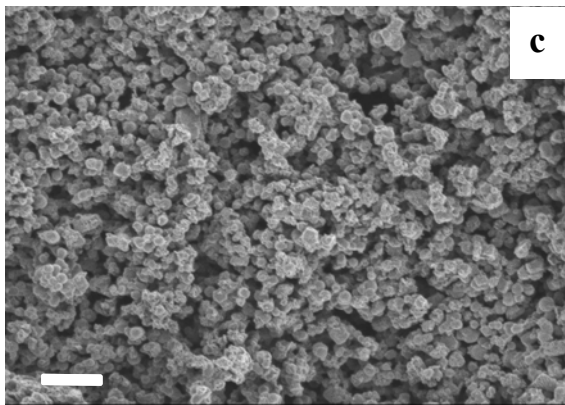
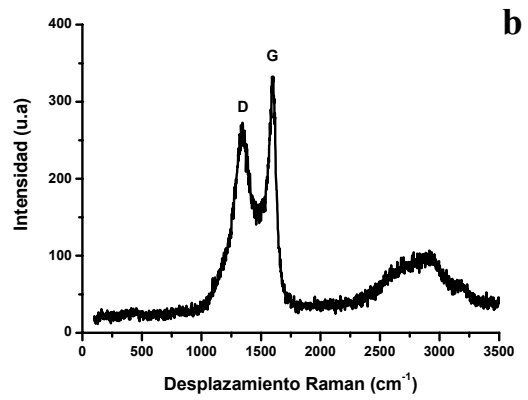
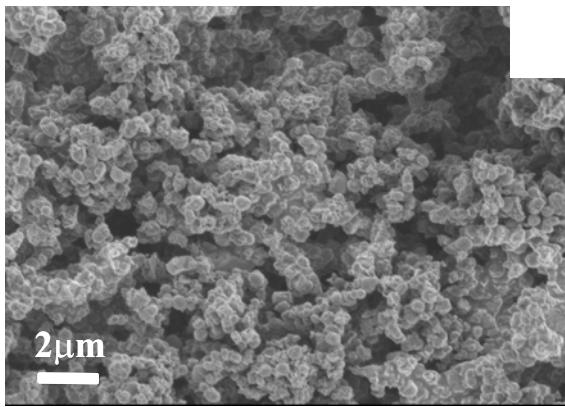


Figura 2.40 Morfología del carbono nanoporoso CM-MCM48 con su respectivos espectros de Raman a las diferentes temperaturas de tratamiento: 1000 ° (a) y (b); a 2000 °C (c) y (d); y a 2800 °C (e) y (f).

Tabla 2.3 Relación I_D/I_G a diferentes temperaturas de tratamiento del carbono nanoporoso CM-MCM48

Muestra	Temperatura de tratamiento	I_D / I_G
CM-MCM48	1000 °C	0.82
CM-MCM48	2000 °C	1.13
CM-MCM48	2800 °C	0.42

Las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión muestran que a 2000 °C las partículas cuasi-esféricas conservan su morfología (Figura 2.41a-b y c) y se forman listones en su interior formados por planos grafiticos como resultado del tratamiento térmico, pero en la superficie el carbono es desordenado (Figura 2.41 c y d). A 2800 °C la morfología original se ha perdido (Figura 2.42a) pero el número de listones formados por planos grafiticos ha aumentado (Figura 2.42b-d), acorde a lo observado en los espectros Raman (Figura 2.40f) en el que la intensidad I_G aumenta, la variación en el cociente I_D / I_G a las diferentes temperaturas de tratamiento se presenta en la Tabla 2.3.

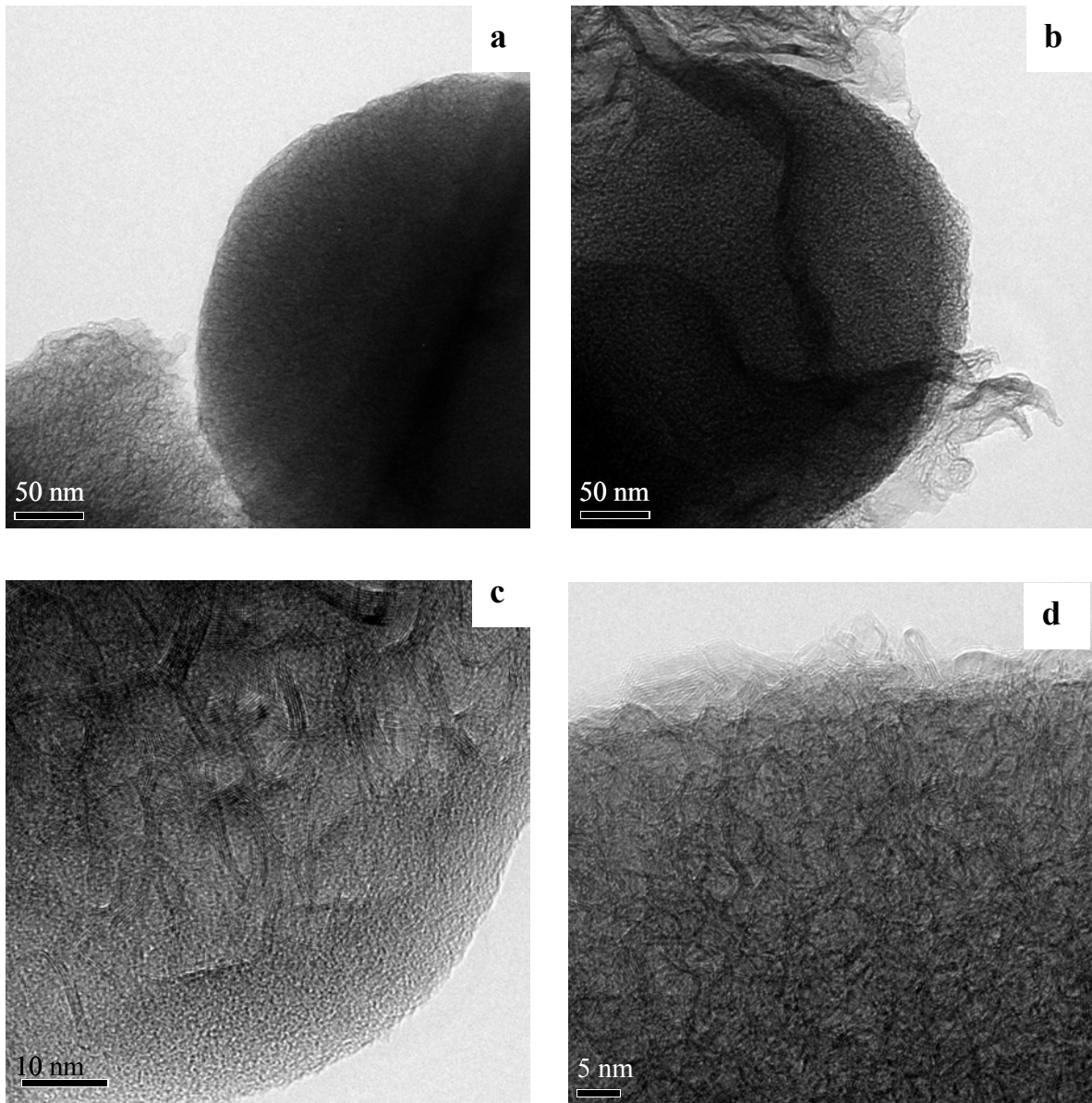


Figura 2.41. Micrografías de transmisión del carbono nanoporoso CM-MCM48 tratado a 2000 °C, en las que se puede observar (a) y (b) la morfología esférica de las partículas; (c) el arreglo de los listones de carbono que se forman al interior de la partícula y (d) los planos grafiticos en forma de listones que se forman sobre la superficie de la partícula.

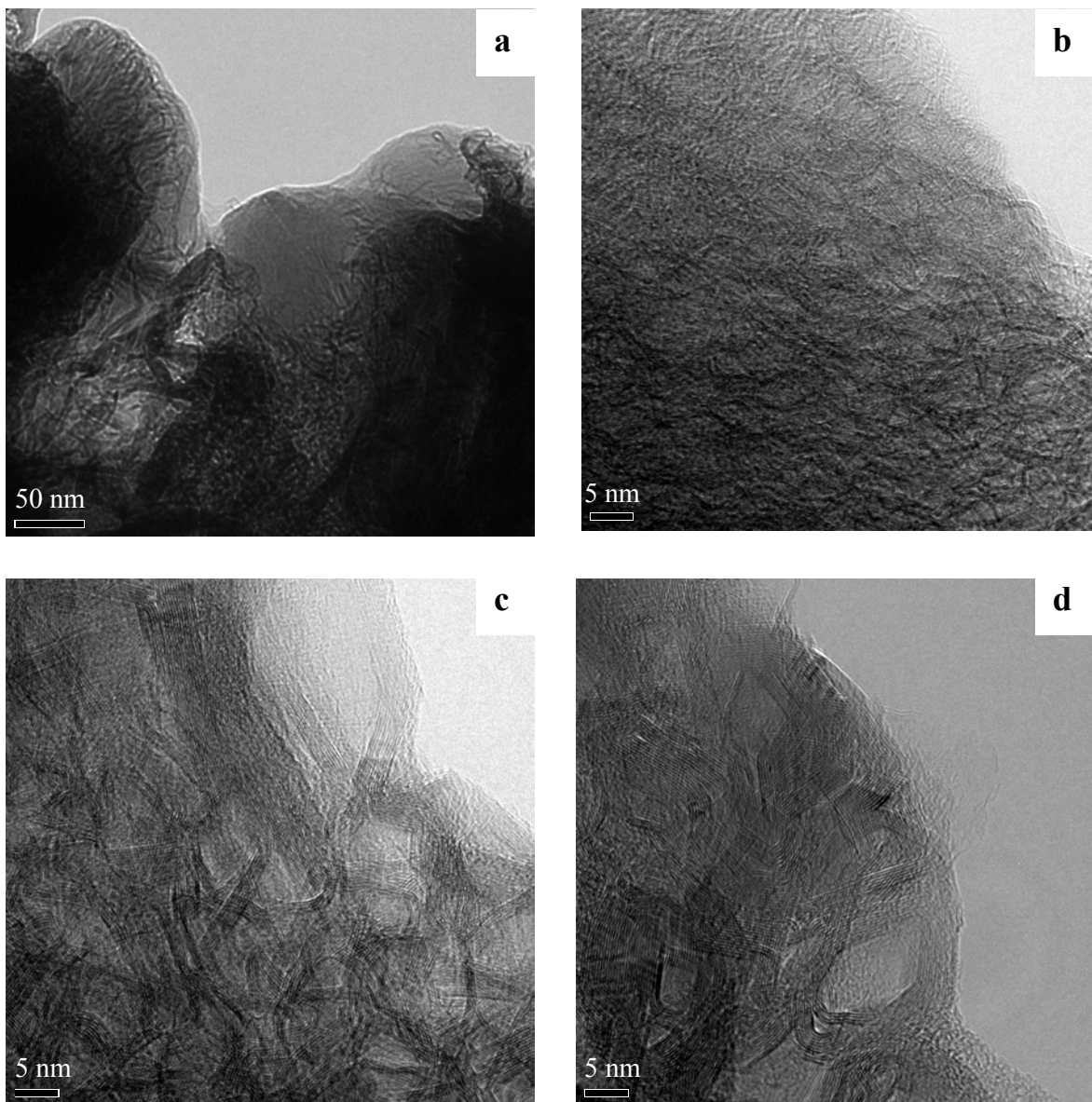


Figura 2.42. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión del carbono nanoporoso CM-MCM48 tratado a 2800 °C: (a) las partículas que perdieron la morfología cuasi-esférica, (b) y (c) listones de planos grafiticos sobre la superficie de las partículas y (d) planos grafiticos cíclicos en la superficie de la partícula.

2.3.1.2 CARBONO NANOPOROSO CM-SBA15

El patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso CM-SBA15, obtenido a partir del silicato SBA-15 y usando sacarosa como fuente de carbono, se presenta en la Figura 2.43. El primer plano de difracción se presenta a una distancia de 8 nm y mantiene una estructura con simetría hexagonal, la distribución de diámetros de poro indica que tiene un diámetro de poro principal de 3.24 nm (Figura 2.44), lo que significa que el espesor de la pared es igual a 4.76nm, el área específica es de 969 m²/g y un volumen de poro de 0.95 cc/g. En la imagen de microscopía electrónica de transmisión (Figura 2.45) se confirma la simetría hexagonal al ver el arreglo de los poros de este material.

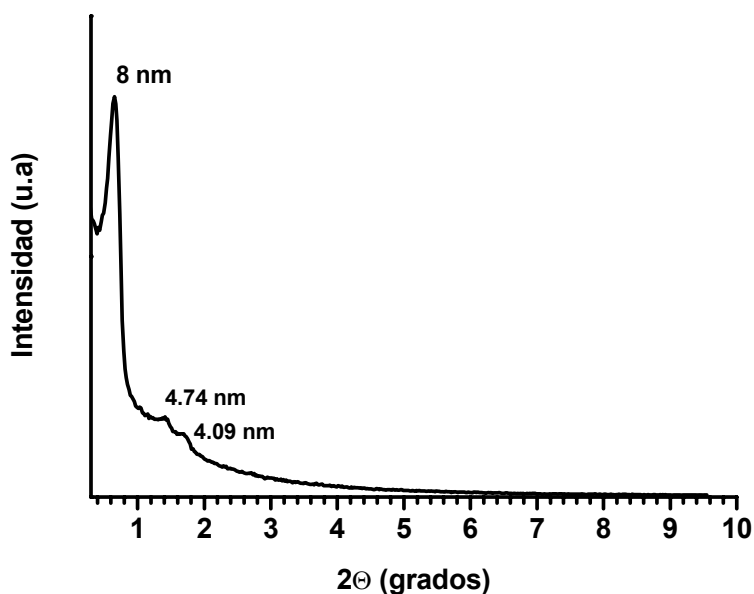


Figura 2.43 Patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso CM-SBA15.

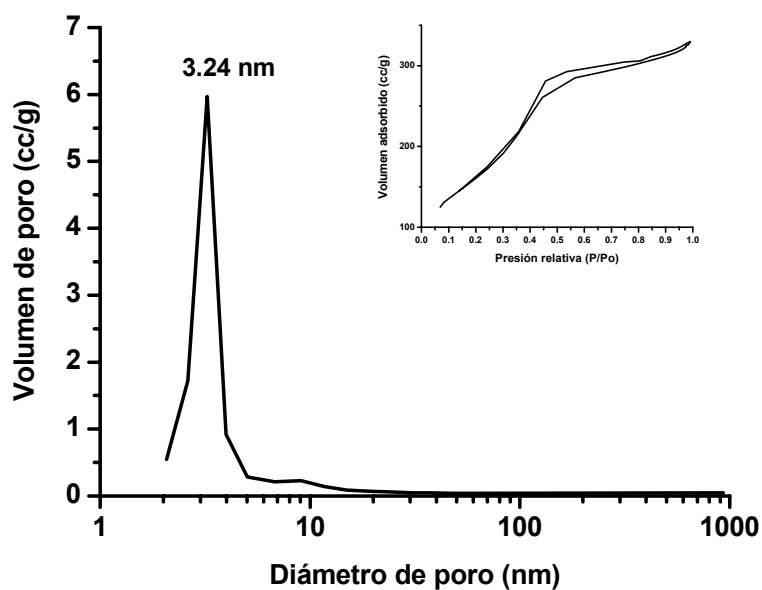


Figura 2.44 Distribución de diámetro de poro de CM-SBA15 con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N₂.

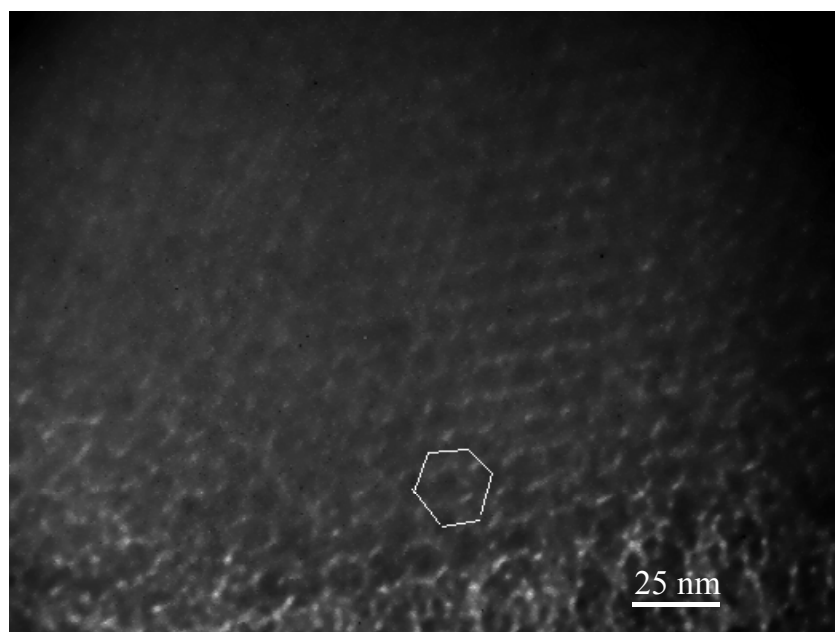


Figura 2.45 Imagen de microscopia electrónica de Transmisión en la que se puede observar el arreglo hexagonal de poros del material CM-SBA15.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figura 2.46a y b) muestran que las partículas de carbón de CM-SBA15 conservan la forma hexagonal y el tamaño de la partícula del silicato SBA-15 que fue usado como molde. El análisis por EDS (Figura 2.46c) indica que el material está constituido por 90.81% C, 7.77% O y 1.42% Si (peso). La presencia del oxígeno se debe a H_2O y O_2 adsorbida por la muestra a partir del medio ambiente, no hay que olvidar que una característica de estos materiales es que son buenos adsorbentes. El oxígeno también viene asociado con el Si que quedó del molde utilizado, debido a que SBA-15 es básicamente una estructura de óxidos (SiO_2) e hidróxidos de Silicio ($SiOH$).

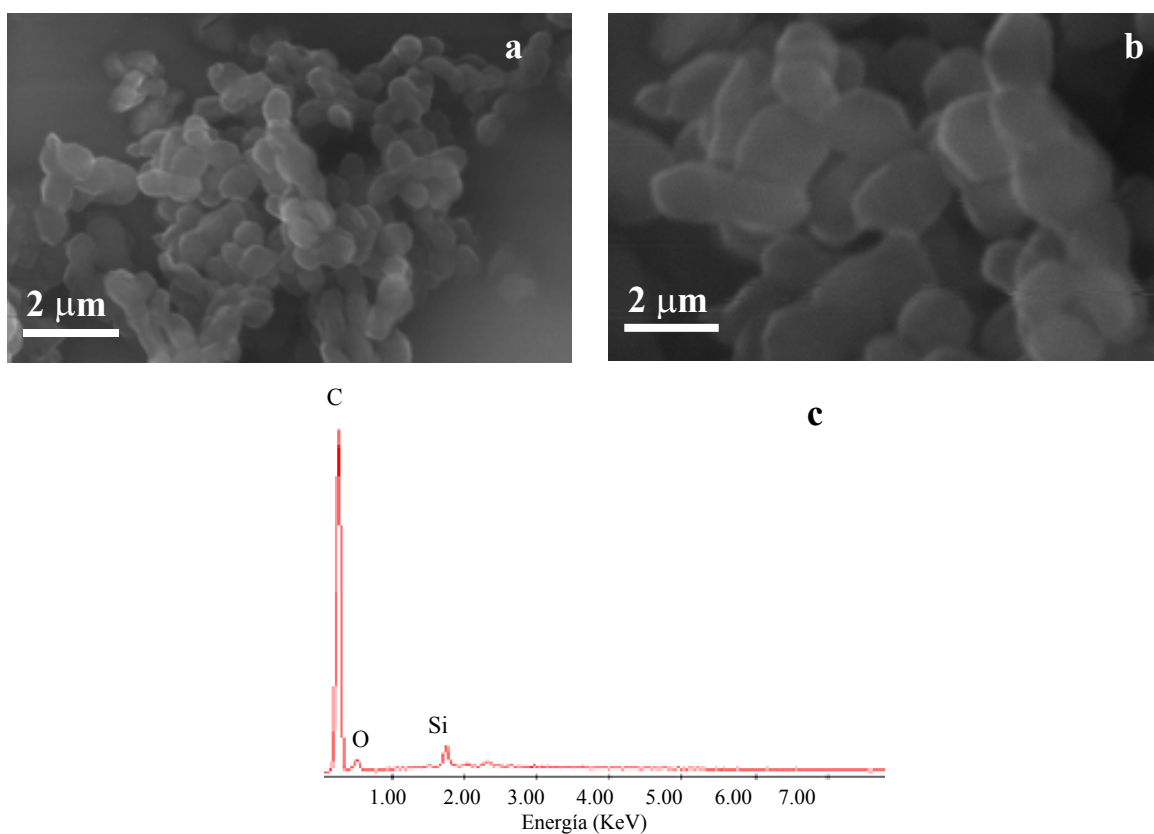


Figura 2.46 a -b) Imágenes de microscopía electrónica de barrido en la que se puede observar partículas hexagonales del carbono nanoporoso CM-SBA15 y c) su respectivo espectro de EDS

2.3.2 MÉTODO 2: ACRILONITRILO

En este segundo método se utilizó acrilonitrilo como fuente de carbono; el acrilonitrilo es adsorbido en el interior de los poros del silicato SBA-15 hasta el punto de saturación, posteriormente es polimerizado usando peroxido de benzoilo como iniciador en una atmósfera de N_2 , para obtener poliacrilonitrilo (PAN). Una vez polimerizado el acrilonitrilo dentro de los poros este es estabilizado a 230 °C en aire y posteriormente se somete a un tratamiento de pirolisis a 1000 °C, de manera similar al método 1. La estructura final de carbono nanoporoso es obtenida nuevamente al eliminarse el silicato con una solución de HF y posteriormente ser filtrado; un esquema del método de síntesis se presenta en la Figura 2.47. El prefijo **PAN** antes del nombre del silicato se refiere al carbono nanoporoso que fue obtenido usando poliacrilonitrilo como precursor.

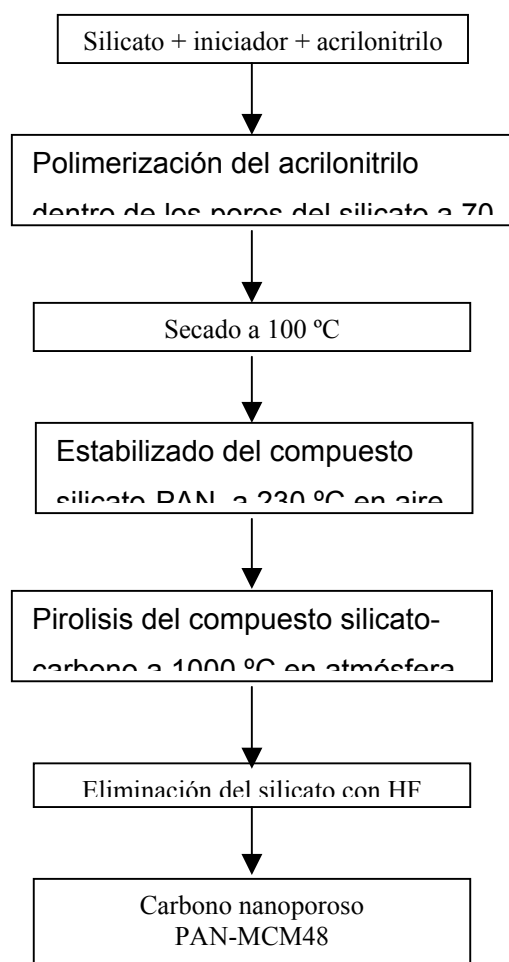


Figura 2.47 Método general de síntesis para la obtención de carbono nanoporoso utilizando al acrilonitrilo como fuente de carbono

2.3.2.1 CARBONO NANOPOROSO PAN-SBA15

La Figura 2.48 es el patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso PAN-SBA15, en donde se puede verificar la simetría hexagonal la reflexión principal a 8.3nm. La gráfica de distribución de diámetros de poro (Figura 2.49) nos indica que el diámetro principal de poro es de 3.29 nm y la diferencia entre la reflexión del patrón de difracción de rayos X y el tamaño de diámetro de poro corresponde al espesor de la pared de carbono, es decir 5 nm, con un volumen de poro de 0.5 cm³/g y un área específica de 577 m²/g.

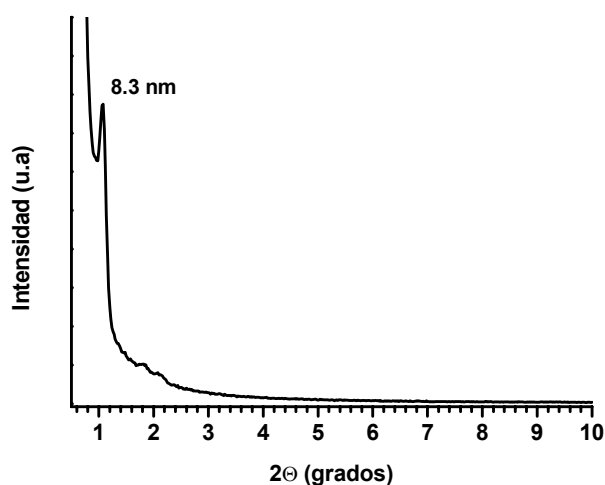


Figura 2.48 Patrón de difracción de rayos X del carbono nanoporoso PAN-SBA15

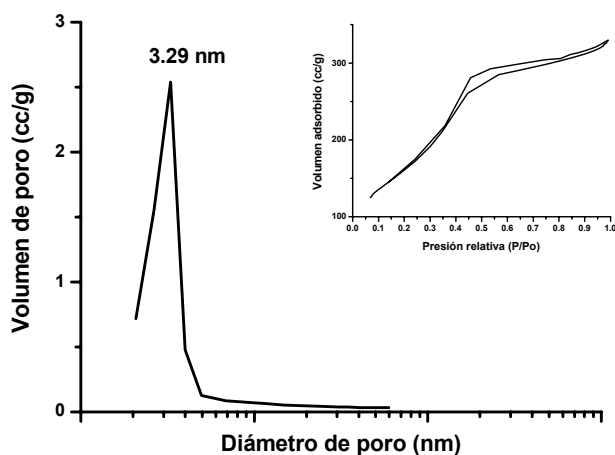


Figura 2.49 Distribución de diámetro de poro del carbono nanoporoso PAN-SBA15, con sus correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido muestran que el carbono nanoporoso PAN-SBA15 está formado de partículas que tienen aproximadamente 5 μm de diámetro, facetas definidas y se puede apreciar que se acomodan unas encima de otras, formando capas (Figura 2.50). El análisis por EDS nos indica que el material está constituido por un 92.293% C, 6.64% O, 1.07% Si. La morfología hexagonal del material precursor (SBA-15) se conserva en el carbono mesoporoso PAN-SBA15; la presencia de Si en el análisis de EDS indica que se trata de restos del silicato SBA-15 que no se pudo eliminar con HF.

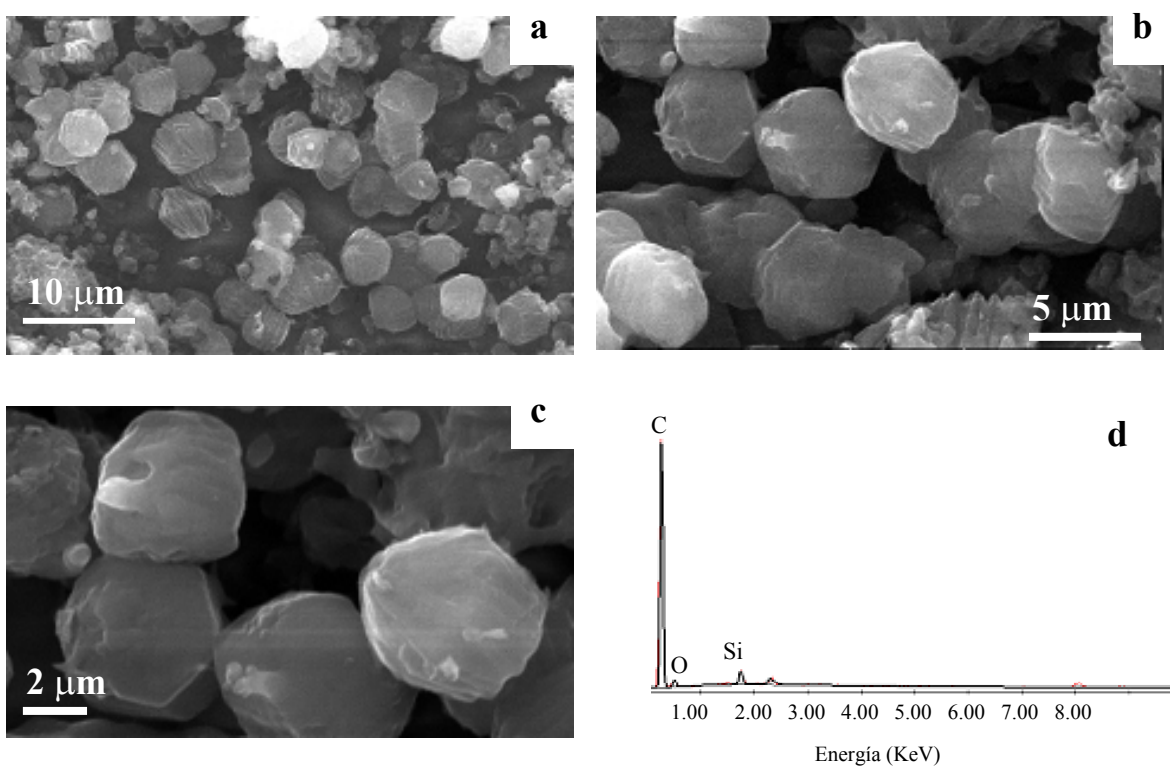


Figura 2.50 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PAN-SBA15, a) y b) se observa la homogeneidad en el tamaño y forma de las partículas, c) un acercamiento permite ver que la morfología es casi hexagonal y que las partículas se acomodan en forma de capas, (d) su espectro de EDS indica la composición del material.

2.3.3 MÉTODO 3: MATERIALES COMPUESTOS SILICATO-CARBONO NANOPOROSO

Este método es una variación del método 2, en donde las paredes internas del poro del silicato sólo se recubren para formar una capa de PAN sobre la superficie del poro, a diferencia del segundo método en el que los poros se saturan completamente. Este método es usado en los silicatos mesoporosos MCM-41 y MCM-48 y en este caso el silicato o aluminosilicato no se elimina, por lo que se obtiene un material compuesto silicato-carbono nanoporoso, que servirá como soporte para la síntesis de carburos metálicos y de nanofibras de carbono (ver sección 2.4).

2.3.3.1 SILICATO-CARBONO NANOPOROSO PAN-MCM41

El patrón de difracción de rayos X de MCM-41 cubierto con poliacrilonitrilo, PAN-MCM41, a bajo ángulo se muestra en la Figura 2.51. Como puede apreciarse, el primer pico de difracción aparece a una distancia de 3.6nm, prácticamente en la misma posición (3.58nm) que el pico de difracción del silicato MCM-41 puro (Figura 2.23), lo que nos indica que la estructura se mantiene aún después tratamiento de pirolisis a 1000 °C. En la Figura 2.52 el patrón de difracción del compuesto nanoporoso PAN-MCM41 es graficado hasta 70° en la escala 2Θ , pero puede apreciarse un pico ancho alrededor de 25° (escala 2Θ), correspondiente a carbono estructurado en los planos (002) del grafito. Esta reflexión es muy ancha por lo que puede concluirse que este material consiste de carbono desordenado, principalmente.

El diámetro principal de poro pasa de 2.55 nm para MCM-41 (Figura 2.24) a 2.45 nm para PAN-MCM41 (Figura 2.53), siendo esta disminución el resultado del recubriendo de las paredes de los poros, es decir que se aumento el espesor de la pared, como consecuencia de la disminución del diámetro de poro, también el área disminuyó a 899 m²/g en comparación a 923 m²/g del silicato MCM-41 puro. Como la distancia interplanar entre el silicato MCM-41 puro y el recubierto PAN-

MCM41 no cambia entonces se deduce que la disminución del diámetro de poro y de su área específica son el resultado del recubrimiento de la superficie de los poros con carbono y, por consiguiente, aumenta el espesor de la pared entre los poros.

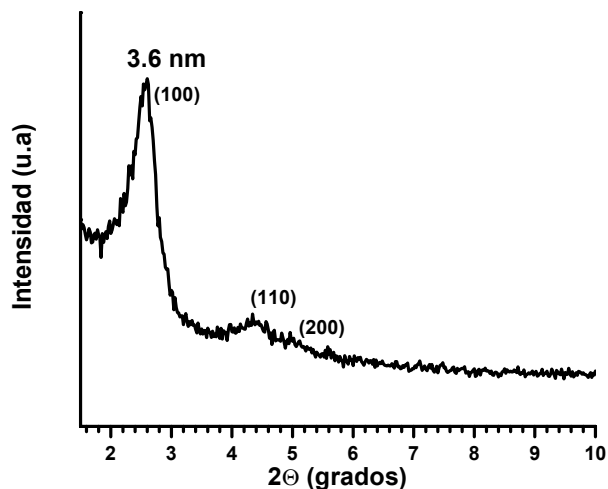


Figura 2.51 Patrón de difracción de rayos X del material PAN-MCM41 en el que pueden apreciarse los planos de difracción originales del silicato MCM-41 usado como molde. Los picos son un poco más anchos.

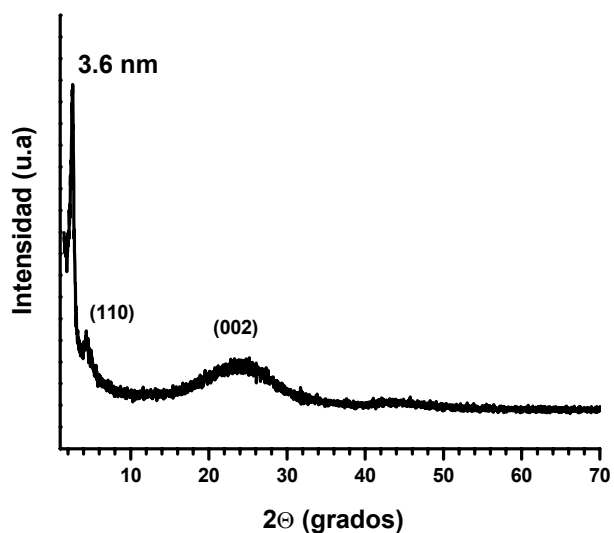


Figura 2.52. Patrón de difracción de rayos X del material PAN-MCM41 en el que pueden apreciarse el plano (002) del grafito y los correspondientes a la estructura original del silicato MCM-41 usado como molde.

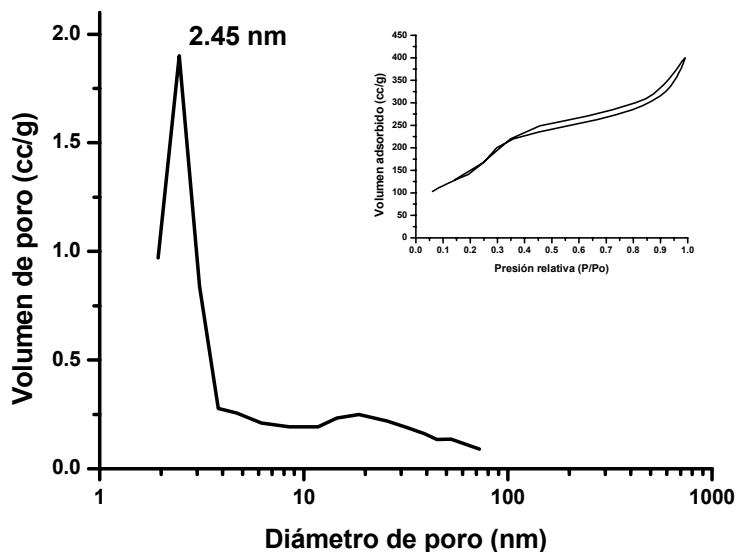


Figura 2.53 Distribución de los diámetro de poro de PAN-MCM41 con sus correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Un análisis más detallado de las propiedades texturales de los materiales nanoporosos con simetría hexagonal siguiendo el método de isotermas de referencia (Fenelonov et al., 2001) fue realizado. Este método combina los datos obtenidos por difracción de rayos X y con los datos de adsorción de N₂ y ello nos permite obtener el espesor de la pared (h_w) y una mejor aproximación del diámetro del nanoporo. Los resultados son presentados en la Tabla 2.4 para el silicato puro MCM-41 y el material recubierto con PAN-MCM41.

Tabla 2.4 Análisis de las propiedades texturales del silicato nanoporoso MCM-41 puro y recubierto con carbono

MUESTRA	d_{100} (nm)	a_o (nm)	A_t (m ² /g)	V_t (cc/g)	A_{ext} (m ² /g)	A_n (m ² /g)	V_n (cc/g)	D_n (nm)	h_w (nm)
MCM-41	3.58	4.13	923	0.79	40.4	883.1	0.752	3.4	0.72
PAN-MCM41	3.6	4.16	899	0.66	50.7	848.3	0.618	2.9	1.22

d_{100} : distancia interplanar obtenida del patrón de difracción de rayos X

A_o : parámetro de red.

A_t : área total

V_t : volumen total

D_n : diámetro del poro

A_n : área del nanoporo

V_n : Volumen del nanoporo

A_{ext} : área exterior

H_w : espesor de la pared

La micrografía de transmisión del material compuesto silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM41 (Figura 2.54) muestra un arreglo de poros con simetría hexagonal con distancia entre poros de 3.5 nm, lo cual confirma que se mantiene la simetría hexagonal, original del silicato MCM-41 (Figura 2.25). El análisis por EDS nos indica que la muestra está compuesta por 60.94% C, 23.37% O y 15.68% Si en peso. La alta concentración de Si en el material PAN-MCM41 se debe a que en este método de preparación (método 3) no se elimina el silicato, por eso se tiene un material compuesto a base de silicato-carbono nanoporoso en el que la superficie está formada por carbono. En realidad tenemos un material compuesto mayoritariamente por carbono con una matriz de silicio.

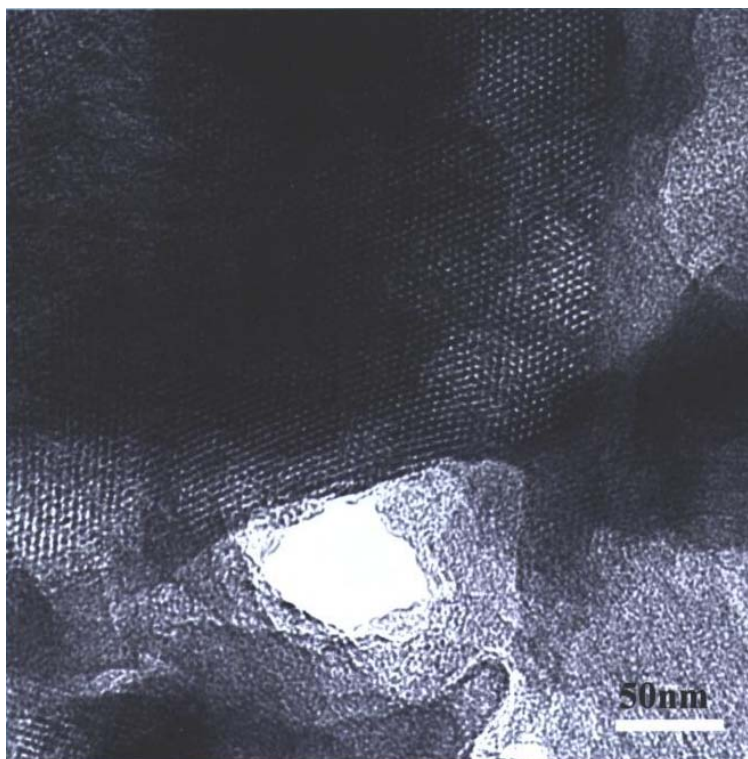


Figura 2.54 Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la muestra PAN-MCM41 en la que puede observarse que el arreglo hexagonal de poros se mantiene una vez que se incorpora el carbono a la superficie de los poros.

2.3.3.2 SILICATO-CARBONO NANOPOROSO PAN-MCM48

La Figura 2.55 muestra un patrón de difracción de rayos X del material compuesto silicato-carbono PAN-MCM48, en donde se puede apreciar a bajo ángulo (3 nm) el pico característico de MCM-48, con lo que podemos confirmar que la estructura original (cúbica) se conserva con el proceso de incorporación y estabilización del PAN a 1000 °C; también podemos apreciar el pico (002) ancho por lo que podemos decir que se trata de carbono amorfo o desordenado, similar al obtenido con el material PAN-MCM41 (Figura 2.52).

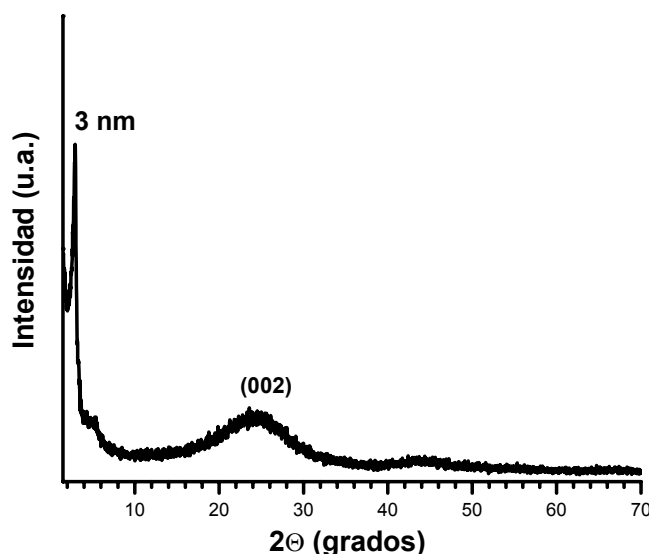


Figura 2.55 Patrón de difracción de rayos X del material compuesto PAN-MCM48 en el que puede apreciarse a 3nm el pico del silicato MCM-48 y del carbono amorfo (002) a 25°.

El material compuesto silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM48 presenta un área específica de 513 m²/g y un volumen de poro de 0.34 cc/g, un diámetro de poro principal de 2.1 nm. Se tiene que las propiedades texturales de este material son menores a la del material precursor MCM-48 debido al recubrimiento (PAN) de sus poros. Si comparamos la distribución de diámetros de poro, las isothermas de

adsorción-desorción del silicato MCM-48 (ver Figura 2.20) con las del PAN-MCM48 (Figura 2.56) veremos que el comportamiento es similar, sólo que disminuyen sus valores. Hay que recordar que en método 3 sólo se recubren los poros del material, conservando la matriz original del silicato, por lo que aún cuando el patrón de difracción de rayos X no sufre cambios, el volumen efectivo si disminuye con la consecuente disminución del área específica.

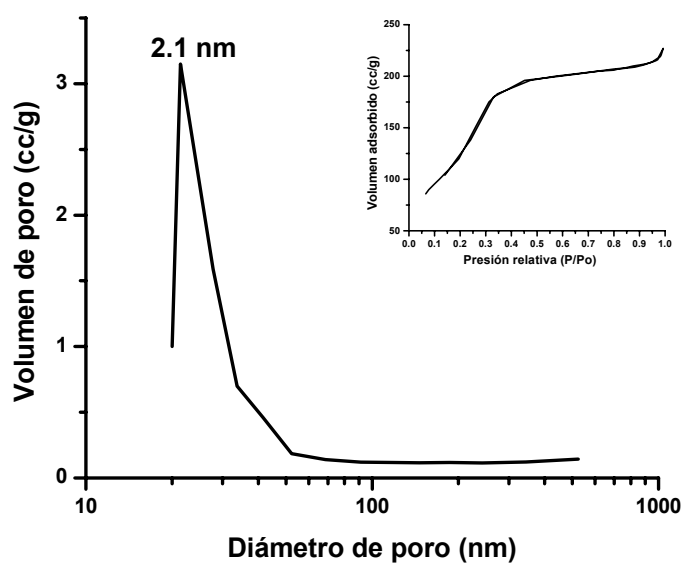


Figura 2.56 Distribución de diámetro de poro del material compuesto silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM48 con sus correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N₂.

2.3.4 MÉTODO 4: NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF)

Los materiales compuestos silicato-carbono nanoporoso, obtenidos por el método 3, PAN-MCM41 (sección 2.3.3.1), PAN-MCM48 (sección 2.3.3.2) así como la zeolita Y (sección 2.2.1) son los materiales que usaremos como soportes para la obtención de nanofibras de carbono (Krijn *et al.*, 2000), método 4: estos materiales fueron impregnados con las respectivas sales de Ni y Mo, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich chemical Co., 99.97%) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich chemical Co., 99.97%) respectivamente, para tener 2.8 átomos de Mo/nm² y una relación atómica Ni/(Ni+Mo) = 0.5. Después de la impregnación de los metales precursores por el método de mojado incipiente, se seca el material a 100 °C y posteriormente los productos son calcinados en aire a 500 °C, para obtener sus óxidos. Los óxidos son sometidos a un tratamiento con NH_3 de 25 a 540 °C y posteriormente son sometidos a una pirolisis de CH_4/H_2 (relación 2:1) hasta 700 °C para obtener los carburos metálicos y las nanofibras de carbono. Todos los materiales usados como soportes fueron impregnados con el mismo porcentaje de metales y fueron sometidos a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento. El proceso general de síntesis para la obtención de nanofibras de carbono se resume de manera esquemática en la Figura 2.57. Las muestras que tienen nanofibras de carbono se designaran con el nombre de los carburos que tienen, seguido del prefijo CNF (nanofibras de carbono en inglés) mas el prefijo PAN indicando que fue estabilizado con poliacrilonitrilo y el nombre del soporte que fue utilizado. Si ya se eliminó el silicato, entonces agregara las letras HF, para indicar que el silicato se eliminó con ácido fluorhídrico. El nombre del silicato se mantiene intacto para indicar que silicato fue utilizado como soporte en la obtención de las nanofibras de carbono.

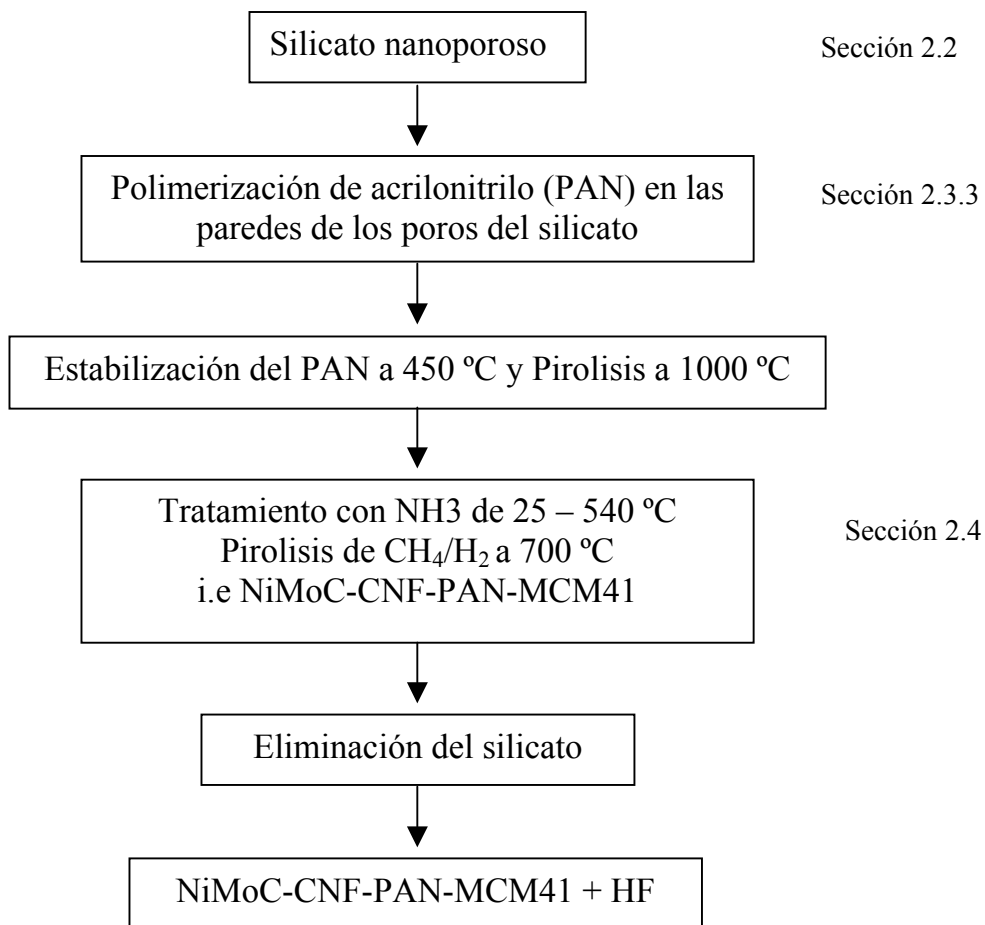


Figura 2.57 Método general de síntesis de nanofibras de carbono usando como soporte a silicatos nanoporosos

2.3.4.1 NiMoC-CNF-PAN-MCM41

La Figura 2.58 muestra el patrón de difracción de Rayos X de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF. Aquí podemos apreciar la aparición de las reflexiones del plano (002) del grafito, adicionalmente aparecen los picos correspondientes a los carburos de Ni (111), (200) y al carburo de Mo (101).

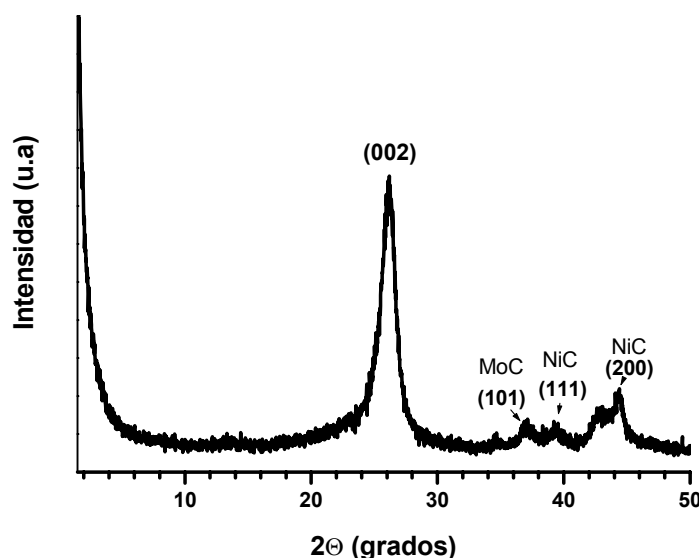


Figura 2.58 Patrón de difracción de rayos X de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF en la que se puede apreciar el pico grafitico de los nanofibras y los picos de MoC y NiC.

La Figura 2.58 muestra el pico de difracción que corresponde a los planos (002) del grafito, pero para la comprobación de la existencia de las nanofibras es necesario usar microscopia electrónica. En una primera aproximación se obtuvieron imágenes de las nanofibras usando microscopia electrónica de barrido, posteriormente se utilizó microscopia electrónica de transmisión, con el fin de estudiar a más detalle la estructura de las nanofibras obtenidas. Si no es eliminado el silicato solo se aprecia una especie de nube, que corresponde al silicato, y que nos impide observar claramente las nanofibras de carbono (Figura 2.59).

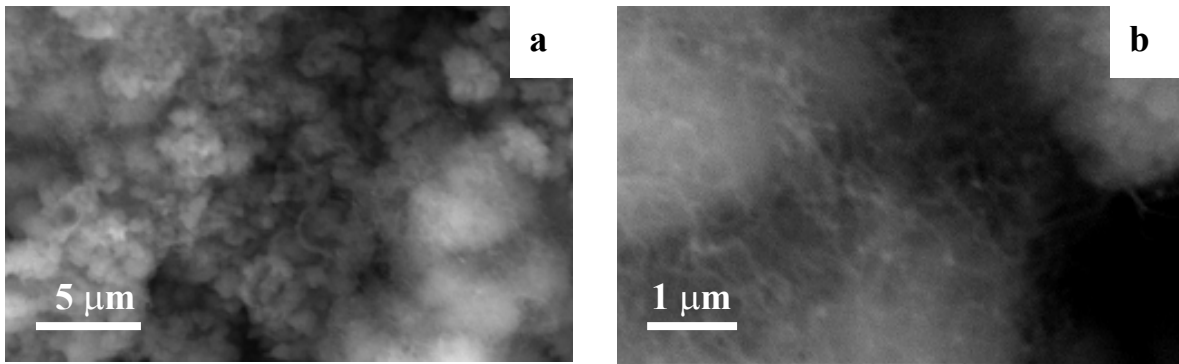


Figura 2.59 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanotubos de carbono de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 antes de la eliminación del silicato.

Para la observación de los nanofibras de carbono se eliminó el silicio presente en el material precursor, ya que con éste solo se aprecia una especie de “nube” (correspondiente al silicato). En estos casos se deja el nombre del silicato para recordar que material fue el precursor y se agregan las letras HF para indicar que el silicato fue eliminado; el prefijo antes del nombre del silicato nos indica el tipo de carburo o carburos así como la presencia de nanofibras.

Las Figuras 2.60 a y b muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 10000 y 5000X, respectivamente, una vez que se eliminó el silicato. Se aprecian la gran cantidad de nanofibras sobre el PAN, y eso en las zonas más dispersas, ya que en las zonas con mayor densidad de nanofibras de carbono es difícil identificar entre una y otra. Con el microscopio de barrido de alta resolución (Figuras 2.60 c y d) se logran ampliificaciones de 10000 y 20000X respectivamente; la morfología es similar a lo observado en las Figuras 2.60 a y b, pero la Figura 2.60e distingue las nanofibras presentes en una madeja e incluso distingue las paredes (Figura 2.60f), las zonas brillantes en esta imagen corresponden a las partículas metálicas en la punta de la nanofibra, estas son catalizadores para la formación de las mismas.

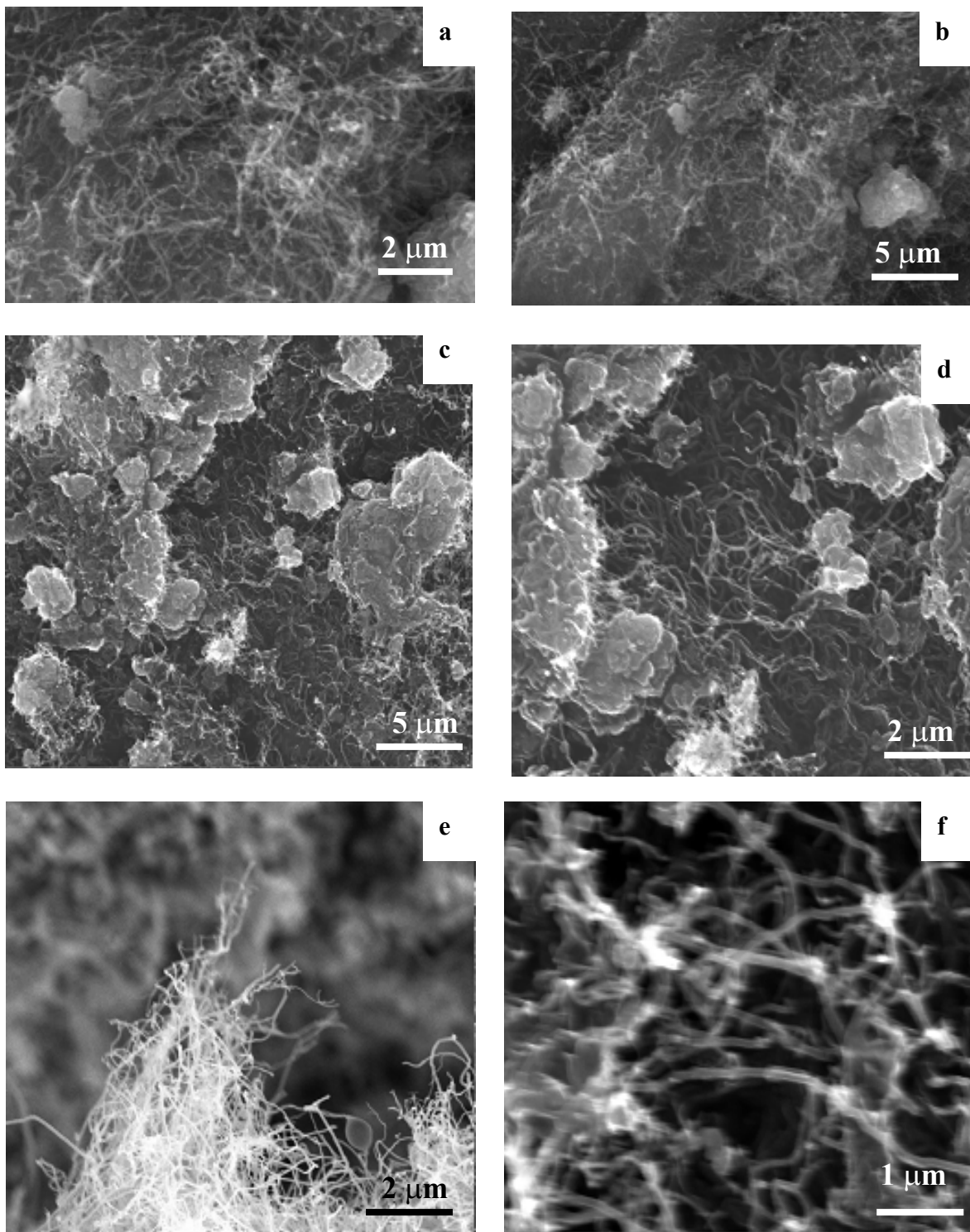


Figura 2.60 Imágenes de microscopía electrónica de barrido a diferentes ampliaciones, nanofibras de carbono en la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 + HF.

La microscopía electrónica de transmisión (Figura 2.61) permite distinguir claramente las nanofibras de carbono. En la Figura 2.61a-b ilustra las nanofibras y conforme nos acercamos podemos ver que se trata de un arreglo de conos anidados (Figura 2.61c-d). Lo más característico de estas nanofibras de carbono es que las paredes siguen una forma diagonal en relación con el eje central de la nanofibra de carbono; con este arreglo se tiene que, tanto la pared externa como interna, está formada por una secuencia de paredes diagonales que terminan en la superficie del nanofibra.

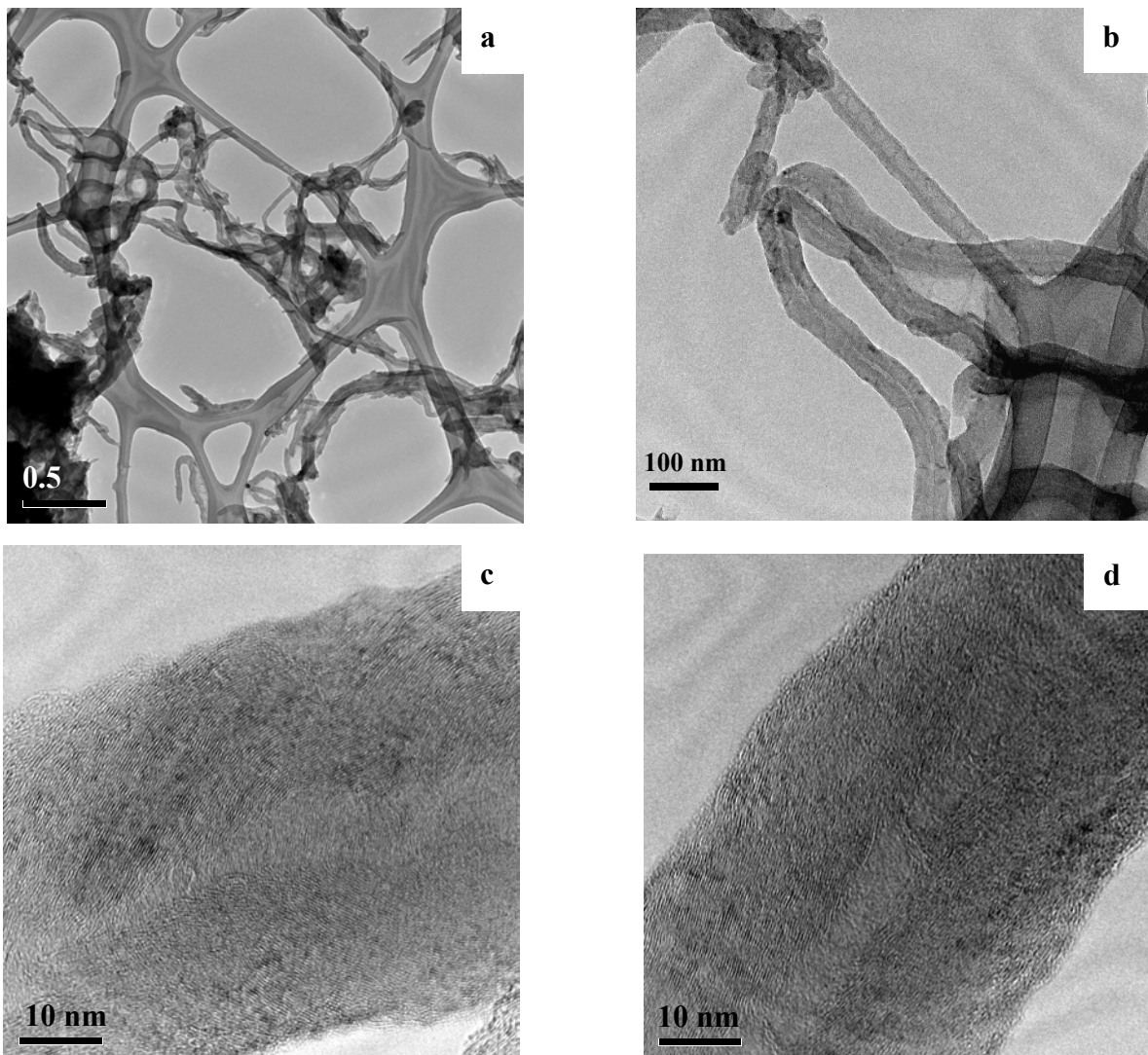


Figura 2.61 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanofibras de carbono de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 + HF en las que se puede apreciar una estructura cónica anidada.

2.3.4.2 NiC-CNF-PAN-MCM48

Las nanofibras de carbono también se obtuvieron utilizando el material PAN-MCM48 como soporte, pero en este caso sólo se preparó el carburo de níquel (NiC) para determinar la posible influencia del molibdeno en la obtención de las nanofibras. La figura 2.62 se muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de alta resolución de la muestra NiC-CNF-PAN-MCM48, en las que aprecian las nanofibras de carbono sobre el PAN, similares a las nanofibras de carbono obtenidas en muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 (Figura 2.60)

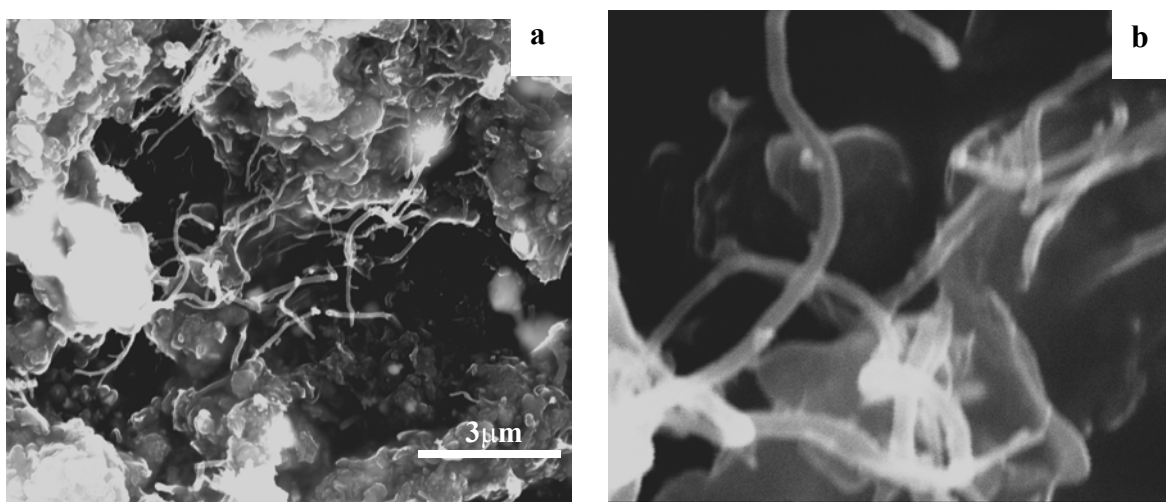


Figura 2.62 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanofibras de carbono en la muestra NiC-CNF-PAN-MCM48 + HF.

Nuevamente, la microscopía electrónica de transmisión (Figura 2.59) nos permite distinguir claramente las nanofibras de carbono, las cuales son similares a la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41, pero usando sólo al Ni como catalizador, confirmando que este es el metal que participa como un catalizador en la formación de las nanofibras de carbono. La figura 2.63a presenta un panorama general de los nanotubos en la muestra, mientras que la Figura 2.63b ilustra los detalles de las paredes que forman al nanotubo y, como ya se había comentado anteriormente, son similares a la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 en la que se utilizaron dos metales, Ni y Mo.

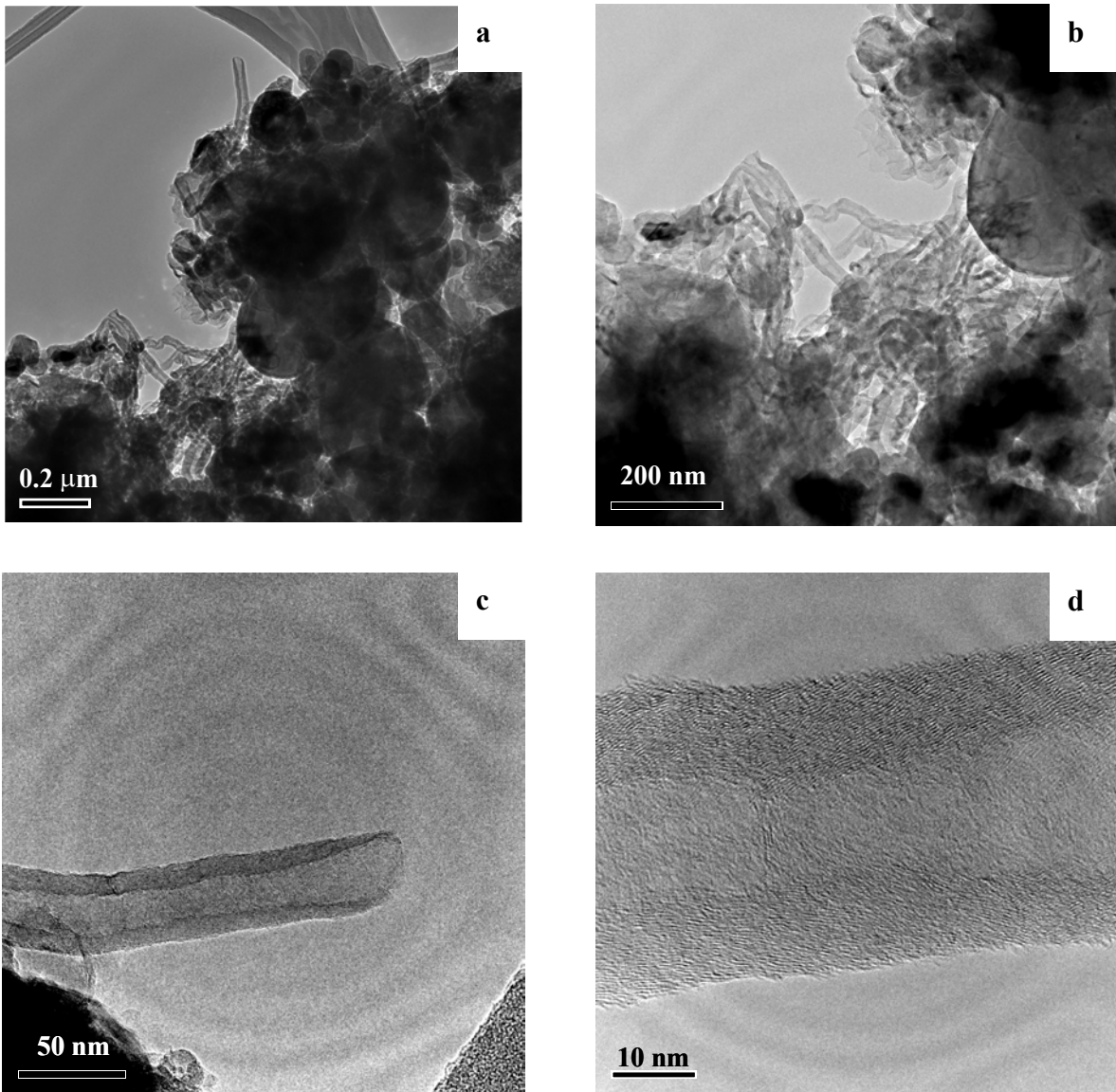


Figura 2.63 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanofibras de carbono de la muestra NiC-CNF-PAN-MCM48 + HF en las que puede apreciarse la estructura de conos anidados.

2.3.4.3 NiC-CNF-Zeolita Y

El patrón de difracción de Zeolita Y usada como soporte en la síntesis de nanofibras de carbono y carburo de níquel (NiC-CNF-Zeolita Y + HF) presenta la señal correspondiente a los planos (002) del grafito, así como los planos (200) del NiC (Figura 2.64), en esta muestra sólo se usó Ni como catalizador, aunque se graficó hasta 50° (2θ), y solo aparecen las señales del grafito y del NiC, debido a que la zeolita (aluminosilicato) se eliminó con HF.

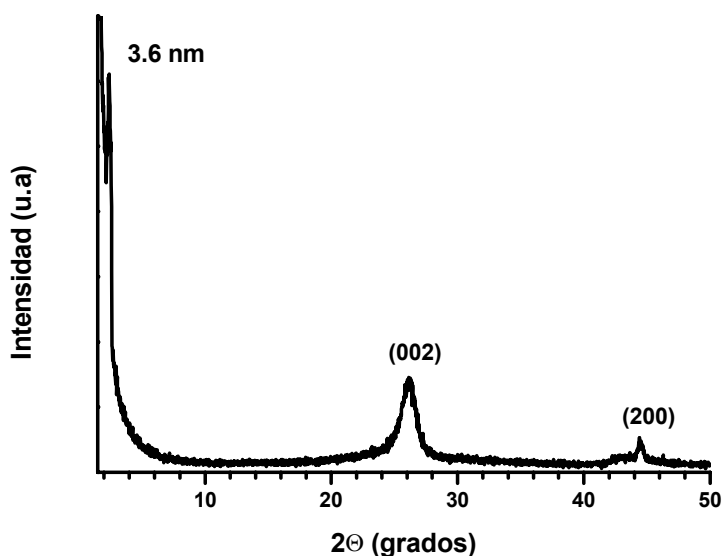


Figura 2.64 Patrón de difracción de rayos X de la muestra NiC-CNF-Zeolita Y + HF con el plano (002) del grafito de las nanofibras y el correspondiente al NiC (200).

La morfología de la muestra NiC-CNF-Zeolita Y + HF (Figura 2.65) ilustra la gran cantidad de nanofibras de carbono (CNF) que se pueden obtener usando el método 4, lo que confirma la reproducibilidad del método usado para obtener nanofibras de carbono. Las imágenes obtenidas con la microscopía electrónica de transmisión (Figura 2.66) muestran que las nanofibras obtenidas para esta muestra son similares a NiMoC-CNF-PAN-MCM41 y NiC-CNF-PAN-MCM48 pero ahora las paredes son paralelas a la pared exterior de los nanotubos o al eje central de la nanofibra (Figura 2.66b).

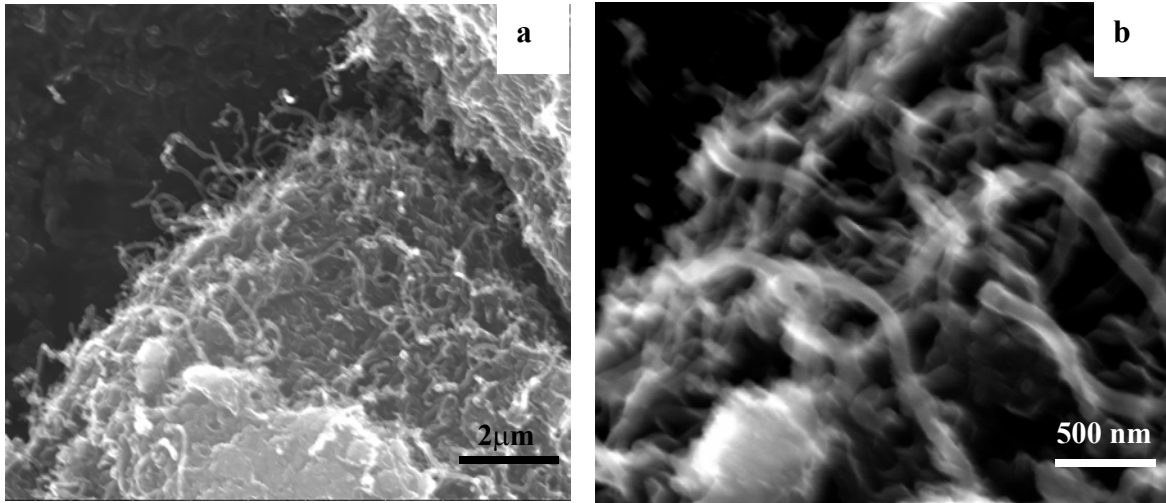


Figura 2.65 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra NiC-CNF-Zeolita Y + HF a diferentes ampliaciones para observar las nanofibras de carbono usando como soporte para su síntesis a Zeolita Y.

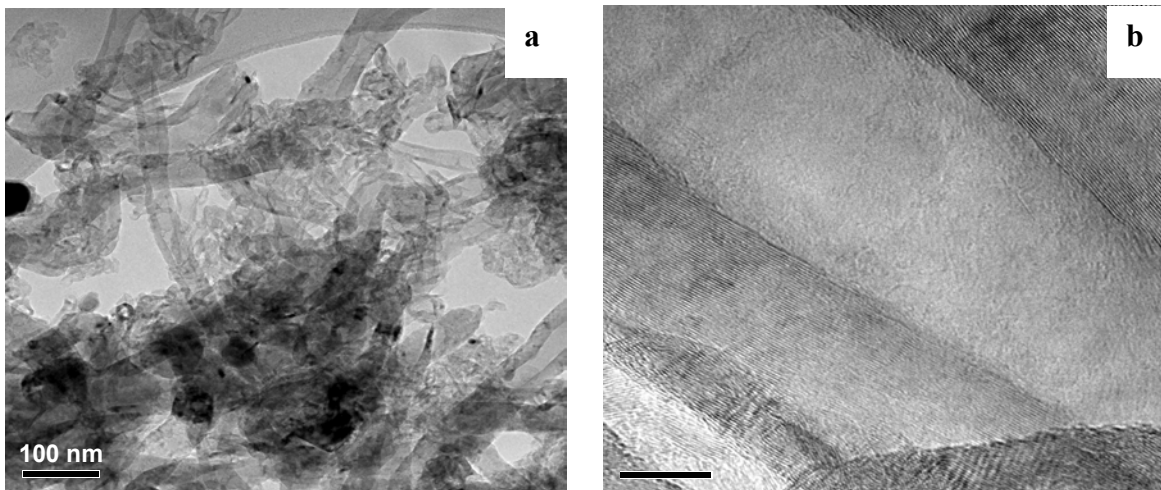


Figura 2.66 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanofibras de carbono obtenidos en la muestra NiC-CNF-Zeolita Y + HF.

2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un resumen de las propiedades texturales de los silicatos nanoporosos usados como moldes moleculares (Tabla 2.5) nos permite comparar fácilmente sus características. La zeolita Y es el único que presenta poros en el intervalo de los microporos, tiene el área específica más baja y también el menor volumen de poro, aunque es el más cristalino de los 4 silicatos utilizados como moldes moleculares. Los otros tres silicatos, MCM-48, MCM-41 y SBA-15 tienen áreas superiores a la zeolita Y; SBA-15 tiene el mayor volumen de poro (0.95 cc/g) y el diámetro de poro más grande (6.71nm).

La Zeolita Y y MCM-48 tienen una estructura con simetría cúbica, un arreglo tridimensional de poros, mientras que MCM-41 y SBA-15 tienen una estructura con simetría hexagonal, con el sistema de poros en una dimensión. SBA-15 tiene poros interconectados, en MCM-41, los poros no están interconectados entre sí. Las características texturales tales como diámetro de poro, volumen de poro y área específica de los silicatos MCM-41 y MCM-48 son similares, pero el arreglo de los poros es distinto, por ejemplo, en MCM-41 hay un arreglo hexagonal de poros en una dirección, mientras que el MCM-48 presenta un arreglo cúbico de poros en tres dimensiones.

Las diferentes características texturales que presentan los silicatos tales como la zeolita Y, MCM-41, MCM-48 y SBA-15 los hace candidatos para ser usados como moldes moleculares en la síntesis de carbono nanoporoso altamente ordenado. El método 1 (sección 2.3.1) usa sacarosa como fuente de carbono y los dos silicatos que dieron resultados positivos en la obtención de carbono nanoporoso fueron MCM-48 y SBA-15, presentan una interconectividad de sus poros. La zeolita Y aunque también tiene poros interconectados, estos son muy pequeños para permitir la difusión de la solución de sucrosa o las paredes resultantes no son presenta la suficientemente resistencia mecánica para soportar la estructura del carbono poroso resultante.

El carbono nanoporoso CM-MCM48 (método 1) presenta áreas específicas superiores a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabla 2.2) pero tiene una estructura bidimensional de poros, (diámetros de 4.05 y 2.13 nm), resultado de dos distancias entre poros del silicato MCM-48. Hay que hacer notar que cuando se usa a un silicato nanoporoso como molde molecular, los poros del silicato se saturan con la fuente de carbono y, una vez estabilizado, el silicio es eliminado; por lo que los poros de la nueva estructura de carbono poroso son replicas y el tamaño está dado por la distancia entre poros en el silicato. Utilizando la microscopía electrónica de transmisión y barrido (Figuras 2.35 y 2.37 respectivamente), comprobamos que la nueva estructura de carbono presenta un nuevo arreglo de poros dentro de partículas esféricas.

El carbono nanoporoso CM-MCM48 presenta una combinación de carbón grafitico y carbón amorfo. La espectroscopia Raman determino la relación de intensidades del carbono amorfo y del carbono grafitico; a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ se tiene una relación I_D/I_G de 0.82, mientras que la relación entre estos dos tipos de carbono puede ser variada mediante un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. A $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ el carbono amorfo predomina sobre el grafitico ($I_D/I_G = 1.13$) pero se mantiene la morfología esférica, mientras que a $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ se tiene carbono grafitico de manera predominante (I_D/I_G de 0.42) pero, a esta temperatura, la forma esférica de las partículas se pierde y solo queda una red porosa, resultado de la coalescencia de las partículas.

Las pruebas de estabilidad térmica realizadas al carbono nanoporoso CM-MCM48, mostraron que su estructura es estable hasta $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ y que este tipo de material poroso a base de carbono es factible de ser grafitizado a $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($I_D/I_G = 0.42$). La microscopía electrónica de transmisión (Figuras 2.36, 2.41 y 2.42) muestran los listones de planos grafiticos que se forman al interior de las partículas con el tratamiento térmico y conforme la temperatura se incrementa, la cantidad de listones con planos grafiticos también aumenta, acorde a los resultados obtenidos por espectroscopia Raman (Tabla 2.3).

A diferencia del CM-MCM48, que cambió de estructura al pasar de silicato a carbono nanoporoso, CM-SBA15 mantiene la estructura con simetría hexagonal (Figura 2.45) del silicato SBA-15 usado como molde molecular (Figura 2.29). A diferencia de su predecesor, su tamaño de poro es de solo 3.24 nm, aunque su área específica es del mismo orden (969 m²/g), con un volumen de poro de 0.95 cm³/g (Tabla 2.5), y la misma morfología de sus partículas.

Tabla 2.5 Propiedades texturales de silicatos, carbones y silicato-carbono nanoporosos sintetizados.

Silicato	d _{drx} (nm)	Diámetro de poro principal (nm)	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro promedio (nm)
Zeolita Y	1.3	3.25*	693	0.33	1.8
MCM-48	3.23	2.33	939	0.84	3.6
MCM-41	3.58	2.55	923	0.79	3.45
SBA-15	9.65	6.71	924	0.90	3.9
CM-MCM48	4.83, 2.84	4.05, 2.13	1168	0.66	2.3
CM-SBA15	8	3.24	969	0.95	3.9
PAN-SBA15	8.3	3.29	577	0.5	3.5
PAN-MCM41	3.6	2.45	899	0.66	2.9
PAN-MCM48	3	2.1	513	0.34	2.4
NiMoC-CNF-PAN-MCM41	---	3.5	166	0.35	8.4
NiC-CNF-PAN-MCM48	---	3.3	68	0.09	5.8
NiC-CNF-PAN-MCM48 + HF	---	3.4	95	0.11	4.9
NiC-CNF-Zeolita Y + HF	---	3.8	125	0.25	7.9

El uso del método 2 (sección 2.2.2), en el cual se utiliza acrilonitrilo polimerizado (PAN) como fuente de carbono, solo dió una estructura nanoporosa cuando se usa SBA-15 como molde molecular. El carbono nanoporoso resultante, PAN-SBA15, tiene un diámetro de poro de 3.29 nm con un área específica de 577 m²/g y un volumen de poro de 0.5 cm³/g. En comparación con SBA-15, el carbono nanoporoso PAN-SBA15 presenta una menor área y un menor volumen de poro (Tabla 2.5), sin embargo conserva la simetría hexagonal y, el uso de PAN en vez de sacarosa (carbono nanoporoso CM-SBA15), ofrece distintas características y, por consiguiente, diferentes posibilidades de aplicación.

Las propiedades texturales, tanto de los silicatos nanoporosos como de los carbones nanoporosos, son muy sensibles a las condiciones de síntesis. Para lograr una buena reproducibilidad en las propiedades texturales y estructurales, es necesario tener bien determinadas las condiciones de síntesis de los silicatos nanoporosos, para después reproducir las propiedades del carbono nanoporoso.

Aunque el poliacrilonitrilo como fuente de carbono sólo pudo aplicarse al SBA-15 para la obtención de una estructura de carbono nanoporoso, una variación de este método fue desarrollado para recubrir las paredes internas de los poros en los silicatos mesoporosos (sección 2.3.3, método 3). Este método fue usado en los silicatos mesoporosos MCM-48 y MCM-41, obteniéndose los respectivos materiales compuestos silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM48 y PAN-MCM41, respectivamente. Hay que resaltar que debido a las características estructurales del silicato nanoporos MCM-41, este material no pudo ser usado en la obtención de carbono nanoporoso mediante los métodos 1 (sección 2.3.1) o método 2 (sección 2.3.2).

La Figura 2.5 nos puede servir para mostrar una representación esquemática de este método, en el que se recubren las paredes internas de los silicatos con carbono y así se obtiene un material compuesto de silicato-carbono nanoporoso, el cual conserva la estructura original del silicato pero con la superficie de carbono, es decir, el área específica es de carbono. Lo anterior podría ser utilizado para la generación de nuevas estructuras de carbono a partir de nuevas y diferentes estructuras a partir de diferentes estructuras de silicatos nanoporosos. También en la Figura 2.5 se mostró las características estructurales de una estructura hexagonal (por ejemplo MCM-41) como son el parámetro de red a_0 , la distancia interplanar d_{100} , el diámetro del poro D_n y el espesor de pared h_w . El inconveniente que presenta este método es que tanto el volumen de poro como el área específica disminuyen, pero aún así pueden ser consideradas para ser evaluadas en las diversas aplicaciones que se estudiarán en los siguientes capítulos.

Los materiales compuestos silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM41 y PAN-MCM48 se utilizaron como soportes para la síntesis combinada de nanofibras de carbono y carburos de Ni-Mo (método 4, sección 2.3.4) a través de un proceso que implica el depósito de sales metálicas, la formación de sus respectivos óxidos y tratamientos con NH_3 a 540 °C y posterior pirólisis en una atmósfera de CH_4/H_2 a 700 °C. En este proceso las partículas metálicas que se usan para la obtención de sus respectivos carburos también sirven como catalizadores para la obtención de nanotubos de carbono. Con el PAN-MCM41 se obtuvieron nanofibras de carbono y los carburos de Ni y Mo, mientras que el PAN-MCM48 sólo se usó Ni para la obtención de nanofibras y carburos, con lo que confirmamos que no se requiere de Mo para la formación de nanofibras. El método de carburación también se empleó en la zeolita Y impregnada solo con Ni y también se obtuvieron nanofibras de carbono y el NiC.

El método para la síntesis de nanofibras se desarrolló modificando el método utilizado para la obtención de carburos metálicos (Volpe et al., 1985) y es posible obtener en un solo proceso carburos metálicos y nanofibras de carbono, usando diferentes materiales nanoporosos. Las nanofibras de carbono tienen en su extremo a los carburos metálicos que sirvieron como catalizadores, la estructura de estas nanofibras es de conos anidados, característica que se obtiene al usar al Ni como catalizador. Al parecer el PAN también tiene un efecto en la estructura de las nanofibras, ya que la muestra NiC-CNF-Zeolita Y (en la que no hay PAN) se obtienen cilindros concéntricos (Figura 2.66).

2.5 CONCLUSIONES

Con el método 1 se obtuvieron estructuras nanoporosas de carbono con área específicas superiores a los 1000 m²/g (Tabla 2.2), una estrecha distribución de tamaños de poro y un arreglo de poros a largo alcance, usando como moldes moleculares a los silicatos mesoporosos MCM-48 y SBA-15. Dos métodos de síntesis fueron usados para la obtención de carbono nanoporoso, en el primero se usa sacarosa como fuente de carbono y en el segundo se usó poliacrilonitrilo (PAN). Con el uso de dos distintas fuentes de carbono se espera tener estructuras porosas de carbono con propiedades superficiales diferentes.

La estructura de carbono nanoporoso CM-MCM48 que fue obtenida a partir de sacarosa, presenta una alta estabilidad térmica (hasta 2000 °C) con la posibilidad de variar la relación I_D/I_G en función de la temperatura del tratamiento térmico; el análisis por microscopía electrónica de transmisión permite ver la formación de planos grafiticos en el interior de las partículas. Las estructuras de carbono nanoporoso obtenidas conservan la misma morfología que las partículas de los silicatos mesoporosos usados como moldes moleculares.

Con el uso de poliacrilonitrilo como fuente de carbono se logró obtener una estructura porosa de carbono (usando al silicato SBA-15 como molde) con un área específica de 969 m²/g. Con una variación del segundo método, se logró recubrir las paredes de los silicatos mesoporosos MCM-41 y MCM-48 preservando las características estructuras de los mismos, con lo que se obtuvieron materiales compuestos silicato-carbono nanoporosos, pero en los que la superficie expuesta es solo de carbono. Los materiales compuestos silicato-carbono nanoporoso son estabilizados a 1000 °C conservando la estructura original del silicato, por lo que este método puede ser generalizado a otros silicatos mesoporosos para la obtención de nuevas estructuras superficiales de carbono.

Los materiales compuestos silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM41 y PAN-MCM48 fueron usados como soportes para la obtención de nanofibras de carbono (método 4) usando el método de pirolisis de hidrocarburos, y las partículas metálicas que son usados como catalizadores son convertidos en sus respectivos carburos al mismo tiempo.

También se obtuvieron nanofibras de carbono usando la zeolita Y como soporte, pero sin PAN en el sistema, con el mismo método empleado en los compuestos silicato-carbono nanoporoso PAN-MCM41 y PAN-MCM48 por lo que el método de obtención de nanotubos puede ser extrapolado a otros materiales nanoporosos.

2.6 REFERENCIAS

- Anderson, M.W. **1997** Simplified Description of MCM-48, *Zeolites* 19, 220-227.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. **1951** The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.
- Barrios, R. F. **1982** Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W, Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. & Schlenker, J. L. **1992**, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.
- Breck, D. W. **1974** *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, U.S.A, chapter 8.
- Brunauer, S., Emmet, P. H. & Teller, E. **1938**, The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S. & Teller, E. **1940** On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732.
- Domínguez, J. M., Terrés, E. & Vasquez, A. **2003** High Throughput Study on the Induction of Radial Distribution of Nanotubes and Spherical Morphology in Silica Particles by Short-Chain Polar co-Solvents, *Microporous and Mesoporous Materials* 66, 341-348.

- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A.G., Pimenta, M. A. & Saito, A. **2002** Single Nanotube Raman Spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* 35, 1070-1078.
- Everett D.H. **1972** Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, *Pure Appl. Chem.* 31, 579-638.
- Fenelonov, V. B., Romannikov, V. N. & Derevyankin, A. Y. **1999** Mesopore Size and Surface Area Calculations for Hexagonal Mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) Using Low-Angle XRD and Adsorption Data, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28, 57-72.
- Fenelonov, V. B., Derevyankin, A. Y., Kirik, S. D., Solovyov L. A., Shmakov, A. N., Bonardet, J. L., Gedeon, A. & Romannikov, V. N. **2001**, Comparative Textural Study of Highly Ordered Silicate and Aluminosilicate Mesoporous Mesophase Materials Having Different Pore Sizes, *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45, 33-40.
- Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. **1982** Adsorption, Surface Area and Porosity, *Academic Press*, London, 2nd edn., 83.
- Karnaukhov, A. P., Fenelenov, V. B. & Gavrilov, V. Y. **1989** Study of the Effect of Surface Chemistry and Adsorbent Texture on Adsorption Isotherms by Comparative Method, *Pure Appl. Chem.* 61, 1913-1920.
- Krijn P. De Jong & John W. Geus, **2000** Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42(4), 481–510.
- Lippens, B. C. & J. H. de Boer **1965** Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The *t* Method *J. Catal.* 2, 319-323.

- Mc Clellan, A.L. & Harnsberger, H.F. **1967** Cross-Sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces, *J. Colloid and Interface Science* 23, 577-599.
- Rathousky, J., Zukal, A., Franke, O. & Schulz-Ekloff, O. **1994** Adsorption on MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. Part 1.-Nitrogen Isotherms and Parameters of the Porous Structure, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 2821.
- Rathousky, J., Zukal, A., Franke, O. & Schulz-Ekloff, O. **1995** Adsorption on MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. Part 2.—Cyclopentane Isotherms and their Temperature Dependence, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 937.
- Ribeiro, F. R. **1984**, *Zeolites: Science and Technology*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague.
- Rouffignac, E. & Guzmán, O. **1986** La Adsorción y las Propiedades Texturales de Sólidos Catalíticos, *Cap. 3, Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores 2*, Series Cientificas IMP, 82 - 115.
- Ryoo, R., Joo, S. H. & Jun, S. **1999** Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation *J. Phys. Chem. B.* 103, 7743-7746.
- Schumacher, K., Grün, M. & Unger, K. **1999** Novel synthesis of spherical MCM-48, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 201–206.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. & Siemieniewka, T. **1985** *Pure Appl. Chem.* 57, 603.

- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. **1985** Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619.
- Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. **1968** Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micro Size Range, *J. Coll. Interf. Sci.*, 26, 62-69.
- Terrés. E. **2000**, *Formación de Tamices Moleculares Mesoporosos MCM-41 a base de silicatos*, Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, IIM, UNAM, México.
- Volpe, L. & Boudart, M. **1985** Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Area: I Nitrides, *Journal of Solid State Chemistry*, 59, 332-347.
- Vartuli, J. C., Schmitt, K. D., Kresge, W. J., Roth, M. E., Leonowicz, S. B., McCullen, S. D., Hellring, J. S., Beck, J. L., Schlenker, D., Olson, H. & Sheppard, E. W. **1994**, Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications, *Chem. Mater.* 6, 2317-2326.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. **1998**, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* 279, 548-552.

Capítulo 3.

Propiedades catalíticas de sistemas complejos: silicato-carbono nanoporoso, nanofibras de carbono y carburos metálicos.

3.1 ANTECEDENTES

La catálisis juega un papel importante en el ámbito de los procesos químicos en general (> 80%) y en la transformación del petróleo en particular (> 90%), por ejemplo, en áreas tan diversas como es la obtención de combustibles (refinación) y petroquímica básica. Además, contribuye al control y disminución de contaminantes en la industria petrolera y emisiones vehiculares (convertidor catalítico). En la actualidad, algunas investigaciones están siendo dirigidas a mejorar la actividad catalítica, rendimiento, selectividad y reducción del costo de preparación de los catalizadores en proceso tales como el FCC (Fluid catalytic cracking), hidrosulfuración, hidrosintegración, reformación, etc. En paralelo, se desarrollan nuevas formulaciones de fases activas así como nuevos soportes catalíticos que permitan mejorar la actividad catalítica y/o selectividad para los procesos de la industria química. Los catalizadores también juegan un papel importante en otras ramas industriales como es la química fina, es decir la obtención de productos de alto precio y difícil obtención (fármacos, polímeros, etc.).

Carbón es un importante material de soporte en catálisis heterogénea, en particular para catálisis en fase líquida, carbón activado hecho de materiales naturales es ampliamente usado en este respecto. La microporosidad del carbón activado frecuentemente ha obstaculizado su desarrollo como soporte de catalizadores.

Nanofibras de carbono (CNF, por sus siglas en inglés) con diámetros de 3 – 100 nm y longitudes de 0.1 – 1000 μm , han sido conocidas por mucho tiempo como un subproducto que proviene de la conversión catalítica de gases con carbono (por ejemplo, reacciones de reformación de gas metano). El interés creciente en este tipo de material gráfitico proviene de su similitud química con los fullerenos y nanotubos de carbono, y de las potenciales aplicaciones que estos últimos han abierto (Ajayan, 1999; Baughman *et al.*, 2002). Es sabido que las nanofibras de carbono tienen altas áreas específicas ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$) y que tiene expuesto exclusivamente los planos basales del grafito o los bordes de los planos. Las propiedades de las nanofibras de carbono han sido estudiadas como aditivos en polímeros y como soporte de material catalítico, por lo que se busca controlar sus características: estructura superficial (plano basal vs borde de los planos del grafito), diámetro y longitud de las fibras, textura, esfuerzo mecánico, y extensión del aglomerado de las fibras para aumentar su fuerza, etc. (de Jong *et al.*, 2000).

Las aplicaciones de las nanofibras de carbono sintetizadas por el método catalítico pueden ser divididas en cuatro grandes áreas: en componente electrónicos, aditivos de polímeros, almacenamiento de gases y como soporte de material catalítico. En esta sección, nos enfocaremos a revisar su uso en el área de la catálisis.

En 1994, se publicó un artículo en el cual nanofibras de carbono fueron usadas como soporte de Fe y FeCu (fase activa) en la hidrogenación de etano, en comparación con otros soportes ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y carbón activado), el catalizador FeCu/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró mayor actividad en un orden de magnitud (Rodríguez *et al.*, 1994), los autores atribuyen este mejoramiento de la actividad a la interacción metal-soporte entre las partículas de FeCu y las CNF. Desgraciadamente, los autores no dan mayores datos de caracterización que excluyan explicaciones alternativas para la diferencia de actividades, tal como una limitada reducción del catalizador FeCu/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Planeix *et al.*, 1994 prepararon catalizadores Ru/C basándose en nanotubos de carbono, las partículas de Ru tenían un tamaño de 3.5 nm, en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído mostro una selectividad a alcohol cinámico de 92% mantenida a conversiones de hasta un 80%. Esta selectividad es mucho mayor que la observada con catalizadores convencionales de Ru/C. Una interacción metal-soporte (Ru-nanotubos de carbono) fue sugerida como una posible explicación para estas muy interesantes observaciones.

También se ha estudiado la hidrogenación de crotonaldehído utilizando níquel soportado sobre nanofibras de grafito (Salman *et al.*, 1999; Park *et al.*, 1999), en reacciones en fase líquida o en la descomposición de etano (Pham-Huu *et al.*, 2000 a y b); o como electrodos de celdas de combustible (Bessel *et al.*, 2001). Las propiedades hierro soportados sobre nanotubos de carbono como catalizadores en reacciones tipo Fischer-Tropsch (van Steen *et al.*, 2002) y nanofibras de grafito para ser usados como soporte para la descomposición catalítica de hidracina (Vieria, *et al.*, 2002) también han sido estudiadas. Las nanofibras de carbono exhiben propiedades interesantes comparadas con algunos catalizadores tradicionales, por ejemplo, en varias reacciones de hidrogenación de olefinas (Rodríguez *et al.*, 1995; Chambers *et al.*, 1998; Park *et al.*, 1999; Salman *et al.*, 1999).

La estructura de una nanofibra de carbono consiste de un apilamiento de conos de grafito orientados a un ángulo corto respecto al eje principal de la fibra. La Figura 3.1. muestra como la nanofibra de carbono consiste de planos prismáticos, los cuales pueden contribuir a la alta reactividad superficial por la predominación de los bordes en contraste con los planos basales del grafito, que son prácticamente inertes. La alta reactividad de los bordes del grafito en la superficie es evidenciada por su baja estabilidad en atmósfera de oxígeno cuando es comparada a la que se observa sobre los planos basales (Pham-Huu *et al.*, 2002). Un esquema del apilamiento de estos conos grafiticos se muestra en la Figura 3.2

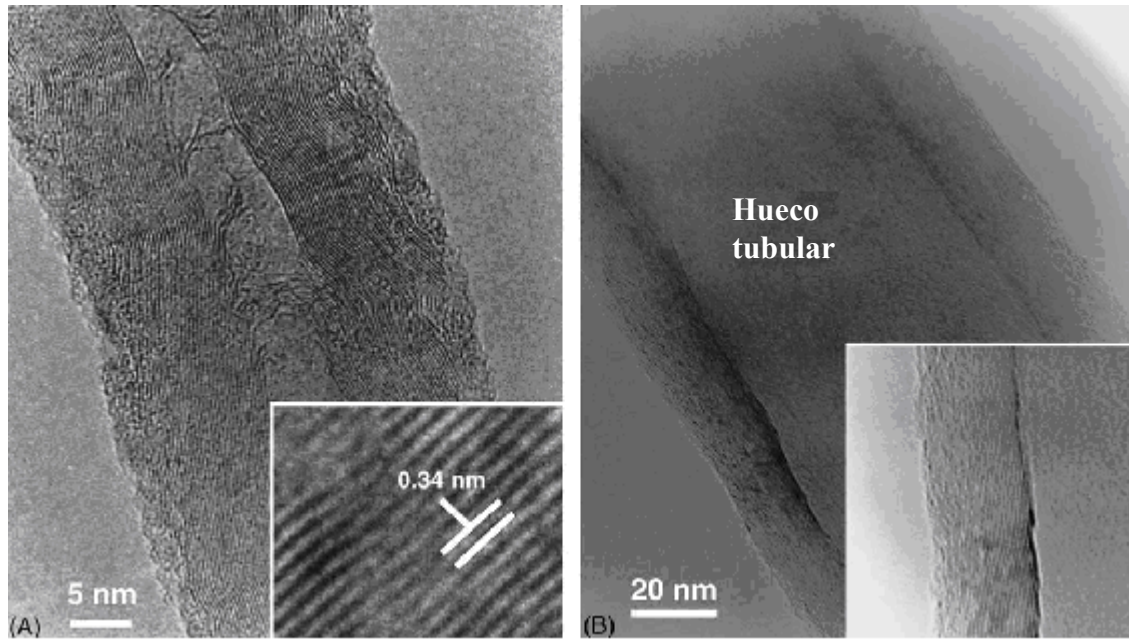


Figura 3.1 Imagen representativa de TEM de (A) nanofibra de carbono con el apilamiento tipo “fishbone” de los planos grafenos a lo largo del eje principal de la fibra y (B) nanotubos de carbono con el hueco tubular y el apilamiento de planos de grafenos a el eje del tubo (Ledoux *et al.*, 2005).

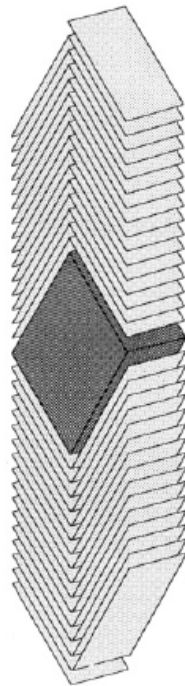


Figura 3.2 Representación esquemática mostrando la relación estructural entre la partícula del catalizador y los planos grafíticos formados durante el crecimiento de las nanofibras de carbono (Rodríguez *et al.*, 1995).

Los materiales de carbono cristalinos son conocidos por tener una alta conductividad térmica y eléctrica, por ejemplo, la conductividad en el plano grafitico es cerca de $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La estructura de los nanomateriales de carbono, cuando es comparada a la del grafito, sugiere que su conductividad térmica también puede ser extremadamente alta por lo que son capaces de transferir eficientemente el calor, con posibles aplicaciones tales como su uso en reacciones exotérmicas, por ejemplo, Fischer-Tropsch o en la oxidación selectiva de H_2S . El tamaño nanométrico de los nanotubos y nanofibras de carbono incrementan significativamente su área específica, lo cual provee una alta superficie de contacto entre las moléculas reactivas y los sitios activos. Se puede observar que los nanotubos de carbono tienen otra ventaja clave comparada a otros materiales convencionales, la cual es la presencia de un canal hueco y recto en el centro del nanotubo, con dos extremos abiertos, lo cual puede dar lugar a un efecto de confinamiento y provocar modificaciones inesperadas, por ejemplo, en la actividad catalítica o selectividad (Rosas-Salas *et al.*, 2003).

El hidrotratamiento de fracciones de petróleo ha llegado a ser un proceso clave en la moderna industria de refinación del petróleo debido a las crecientes reglamentaciones ambientales, las cuales han incrementado la demanda de destilados limpios sin azufre ($< 50 \text{ ppm}$) y sin nitrógeno ($< 300 \text{ ppm}$). Este proceso catalítico es también comúnmente usado para mejorar la calidad de los productos que alimentan a los procesos de transformación, en las unidades inferiores del procesamiento, tales como la desintegración (cracking) y la hidrodeseintegración (hidrocracking) y reformación (Corma *et al.*, 1995). El término hidrotratamiento es comúnmente usado para referir a las operaciones intermedias en las que el principal propósito es la remoción de heteroátomos, principalmente azufre y nitrógeno (procesos HDS y HDN, respectivamente), sin alterar demasiado el intervalo de ebullición del flujo. Por el contrario, hidrodeseintegración se refiere al proceso cuyo objetivo principal es convertir las fracciones pesadas en productos ligeros de mayor valor, tales como la nafta, keroseno y destilados medios (Ward, 1993). La hidrodeseintegración se caracteriza por su alta flexibilidad en el

procesamiento de fracciones pesadas y por la obtención de una amplia variedad de productos, desde el gas licuado de petróleo (GLP) hasta los aceites lubricantes; se realiza en condiciones más severas, en términos de presión de hidrógeno y temperatura (Ward, 1993); sin embargo, hay un proceso relativamente nuevo conocido como hidrodeshidrogenación media (MHC) que puede ser considerado como un intermedio entre el hidrotratamiento y la hidrodeshidrogenación convencional (Dufresne *et al.*, 1987).

Los catalizadores típicos utilizados en MHC incorporan dos funciones, una función de hidrogenación-deshidrogenación representada por la combinación de dos metales de los grupos VI y VIII, usualmente Ni (o Co) y Mo (o W), y una función ácida representada por el soporte, generalmente alúmina dopada con halógenos, sílica-alúmina ó zeolitas, responsables de la desintegración vía un mecanismo de ión carbonio (Martens *et al.*, 1986). Los catalizadores de hidrodeshidrogenación basados en soportes amorfos son más sensibles a la desactivación por coque y a compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y amoníaco, formados durante las reacciones de hidrogenación (HDN), respecto a los catalizadores zeolíticos. Además, un importante aspecto de los catalizadores de hidrodeshidrogenación, que toma especial relevancia cuando se procesan alimentaciones pesadas, es la distribución del poro del soporte. No solamente porque favorece una dispersión óptima de los metales sobre la superficie sino por la facilidad para difundir las moléculas voluminosas del lecho a través del poro, hacia los sitios activos donde ocurre la desintegración. Este es un serio problema para los catalizadores de hidrodeshidrogenación basados en zeolitas (Maxwell, 1987), que tienen poros de menos de 1nm de diámetro, por lo que surge la necesidad de investigar nuevos catalizadores para MHC con mejor conversión, preservando la selectividad hacia los destilados medios, respecto a los actuales soportes amorfos o catalizadores zeolíticos utilizados.

3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA: HIDRODESINTEGRACION DE n-OCTANO

Los materiales NiMoC-CNF-PAN-MCM-41 (sección 2.3.4.1), NiC-CNF-PAN-MCM-48 (sección 2.3.4.2), NiC-CNF-Zeolita Y (sección 2.3.4.3) son los materiales que inicialmente evalúan en la conversión catalítica de n-octano. Aunque el objetivo inicial es evaluar las propiedades catalíticas de las nanofibras de carbono en la reacción de hidrodésintegración de n-octano, es indudable el efecto que tiene el Ni y el Mo por su carácter hidrogenante-deshidrogenante en dicha reacción y más por su naturaleza de carburos metálicos, por lo que en algunos casos se estudia el efecto combinado de NiMoC y en otros casos sólo el efecto del NiC, inclusive en algunos casos se sustituye el Mo por el W. Dado que el material NiC-CNF-Zeolita Y no contiene poliacrilonitrilo pirolizado a 1000 °C (PAN), también se tratará de estudiar la influencia de este polímero pirolizado en la reacción de hidrodésintegración de octano, debido a las propiedades de conducción que éste podría presentar.

Las nanofibras de carbono y los carburos de Ni-Mo fueron sintetizados usando diferentes silicatos nanoporosos como soportes, por lo que también se estudiara el efecto de los distintos arreglos y tamaños de poro: de MCM-41 (estructura hexagonal mesoporosa), MCM-48 (estructura cúbica mesoporosa) y Zeolita Y (estructura cúbica microporosa) en la reacción catalítica. Al eliminar el silicato con HF se tratara de deducir que este material tiene sobre la reacción de desintegración de n-octano.

El sistema experimental de evaluación catalítica consiste principalmente de tres partes (Figura 3.3):

- i) **Una zona de alimentación** constituida por tanques de alimentación de hidrógeno, un controlador de flujo másico y un saturador con el hidrocarburo (n-octano).

- ii) **Una zona de reacción** constituida por un microreactor de vidrio tipo U y un horno 'Thermolyne' con controlador de temperatura.
- iii) **Una zona de análisis** que consiste de un cromatógrafo de gases Agilent 6890 serie GC SYSTEM 50.0m X 200 μm X 0.50 μm nominal, que cuenta con una columna de separación HP-PONA Methyl Siloxane, modelo Agilent 190915-001, conectado en línea al reactor, con una PC y software para identificar y cuantificar los productos de reacción.

Los materiales evaluados en la reacción de hidrodésintegración de n-octano se activaron con H_2 (grado cromatográfico) usando un flujo de 1.8 l/hr a una temperatura de 450 $^\circ\text{C}$ por 3 h. Para la reacción se usa el mismo flujo de H_2 que en la etapa de activación que se hace pasar por un saturador que contiene n-octano (Aldrich Chemical Co, 99.99%), a una presión de vapor de 32 mmHg. La reacción de hidrodésintegración de n-octano se realiza a una temperatura de 400 $^\circ\text{C}$ usando 0.3 g del material y un tiempo de contacto (τ) de 3282.43 s^{-1} (Reyes de la Torre *et al.*, 2004).

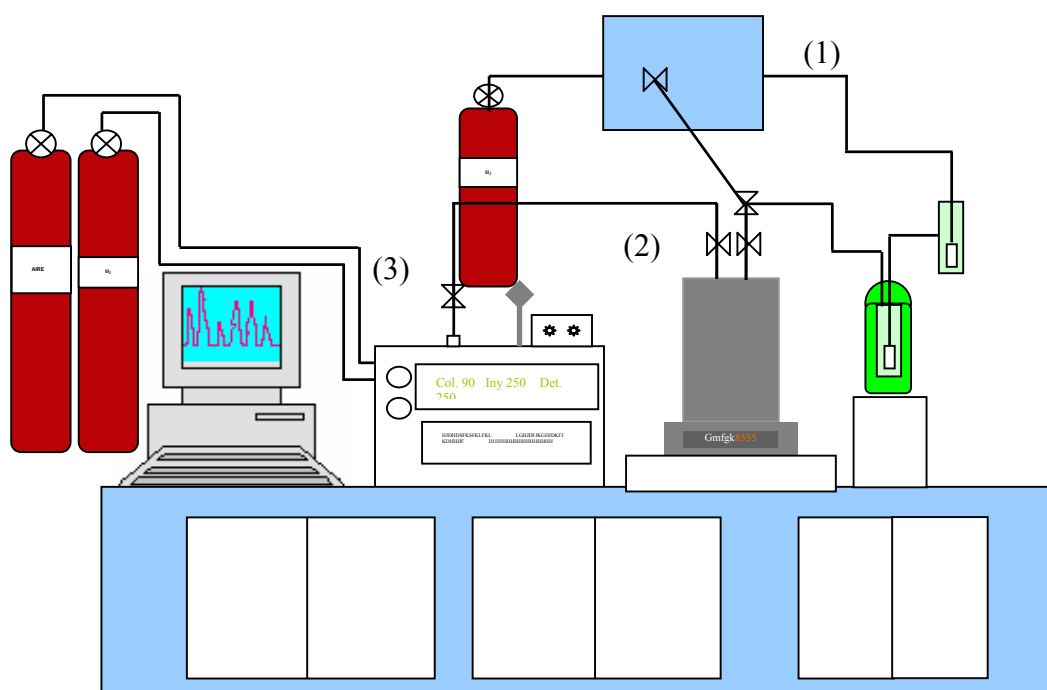


Figura 3.3 Diagrama de la planta de hidrodésintegración de n-octano

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras evaluadas están formadas por materiales activos a base de dos carburos, NiMoC ó NiWC, un silicato nanoporoso estabilizado con una capa de PAN pirolizado a 1000 °C y las nanofibras de carbono. Por ejemplo, la muestra denominada NiMoC-CNF-PAN-MCM41 está formada por dos tipos de carburos NiC y MoC (carburos de Ni y Mo), PAN (poliacrilonitrilo pirolizado a 1000 °C), CNF (nanofibras de carbono) y MCM41 (silicato nanoporoso). El término HF (NiMoC-CNF-PAN-MCM41 + HF) indica que se eliminó el silicato, pero el nombre se conserva, para indicar el origen de las nanofibras de carbono y carburos; la eliminación del silicato nos da una idea del efecto que este tiene sobre la reacción. De igual manera, hay muestras que sólo presentan el carburo de níquel (NiC), lo que evaluar el efecto que provocan los carburos.

Los porcentajes de conversión y selectividad de la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 se muestran en la Figura 3.4a y b, mientras que para la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF se presentan en la Figura 3.5a-b, respectivamente. En las dos muestras la conversión aumenta con el tiempo, obteniendo una conversión máxima de 14%, cuando el silicato está presente (Figura 3.4a), con respecto a un 7.5% cuando el silicato no está (Figura 3.5ab); los resultados de conversión total corresponden a 210 min (tiempo total de evaluación de la reacción). Si la conversión crece con el tiempo, esto es indicativo de que el catalizador todavía no se estabiliza, o bien que está en un período de inducción, en el cual todavía se están liberando los sitios activos de los partículas metálicas. Con el silicato presente (Figura 3.4b), hay una competencia de la selectividad hasta los 210 min entre el n-butano y el n-heptano, cuando uno aumenta el otro disminuye; después de 210 min, el catalizador es selectivo casi al 100% hacia n-butano. Cuando se elimina el silicato (Figura 3.5b), la selectividad varía entre el 2-4dimetilpentano y n-heptano; a 210 min. el catalizador es selectivo casi en 80% hacia el n-heptano. En la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 se favorece la obtención de n-butano, mientras que la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF

favorece a n-heptano; cuando el silicato está incorporado en el catalizador, se tienen mayores conversiones de n-octano con respecto al que no tiene silicato.

Si en lugar del MoC utilizamos WC y se elimina el silicato, tenemos ahora el material NiWC -CNF-PAN-MCM41+HF; en este caso la conversión aumenta al inicio de la reacción hasta 5.5% (60 min), pero decae después de este tiempo (Figura 3.6a); en todo el intervalo de reacción las mayores y más estables conversiones se tienen usando NiMoC en vez de NiWC. Con la muestra NiWC-CNF-PAN-MCM41+HF al inicio de la reacción hay una competencia entre la selectividad hacia n-pentano y el n-heptano (Figura 3.6b a los 90 min. de reacción), pero de igual manera que la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF (Figura 3.5d), la selectividad al final de la reacción es preferente hacia n-heptano casi, a 100%.

Ahora las muestras de NiC-CNF-PAN-MCM48 (Figura 3.7) y NiC-CNF-PAN-MCM48+HF (Figura 3.8) fueron evaluadas en la reacción de hidrodesintegración de octano. Nuevamente vemos que la conversión se incrementa con el tiempo, siendo las mayores conversiones que se tienen con la muestra NiC-CNF-PAN-MCM48 (Figura 3.7a), cerca del 14% a los 210 min, aunque el incremento de la conversión inicia a tiempos más largos (150 min) comparados con la muestra NiMoC-CNF-PAN-MCM41 (Figura 3.4a) que comienza a 60 min y la muestra NiC-CNF-PAN-MCM48+HF (Figura 3.8a) que inicia con conversiones del 4% y alcanza 9% a 220 min. La selectividad de los materiales NiC-CNF-PAN-MCM48 y NiC-CNF-PAN-MCM48+HF (Figura 3.7b y Figura 3.8b, respectivamente) es hacia n-heptano y en los dos casos hacia el final de la reacción; la presencia del silicato provoca una competencia entre n-heptano y n-proprano y, cuando se elimina esa competencia, entonces cambia a 2-dimetilpentano y el n-heptano.

La muestra NiC-CNF-PAN-MCM48 fue dopada con WC para producir el material NiWC-CNF-PAN-MCM48. En este caso la conversión (Figura 3.9a) crece hasta llegar a un máximo de ~ 6% permaneciendo constante durante toda la

reacción. La selectividad presenta una constante competencia durante toda la reacción hacia n-propano y n-heptano (Figura 3.9b), pero al final la selectividad se orienta hacia n-heptano.

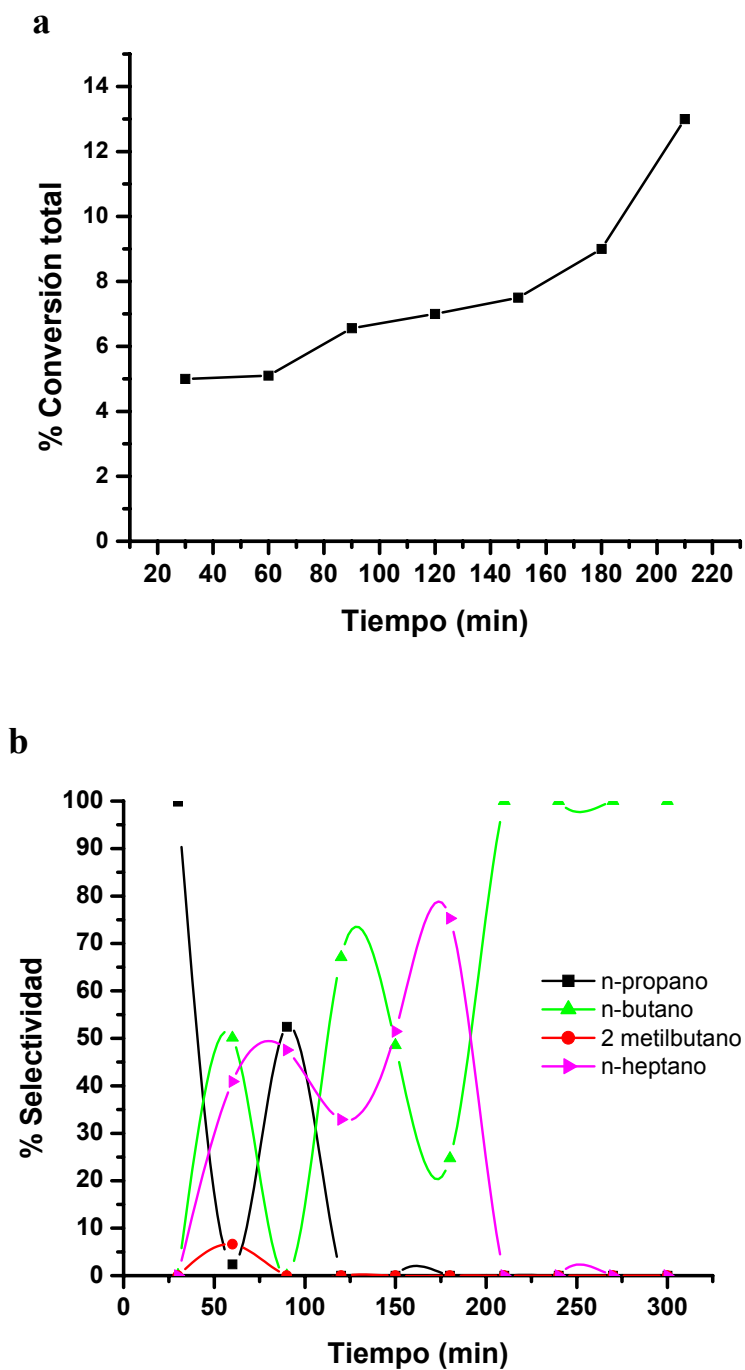


Figura 3.4 Resultados de la reacción de hidrogenación de n-octano sobre el material NiMoC-CNF-PAN-MCM41: (a) conversión y (b) selectividad

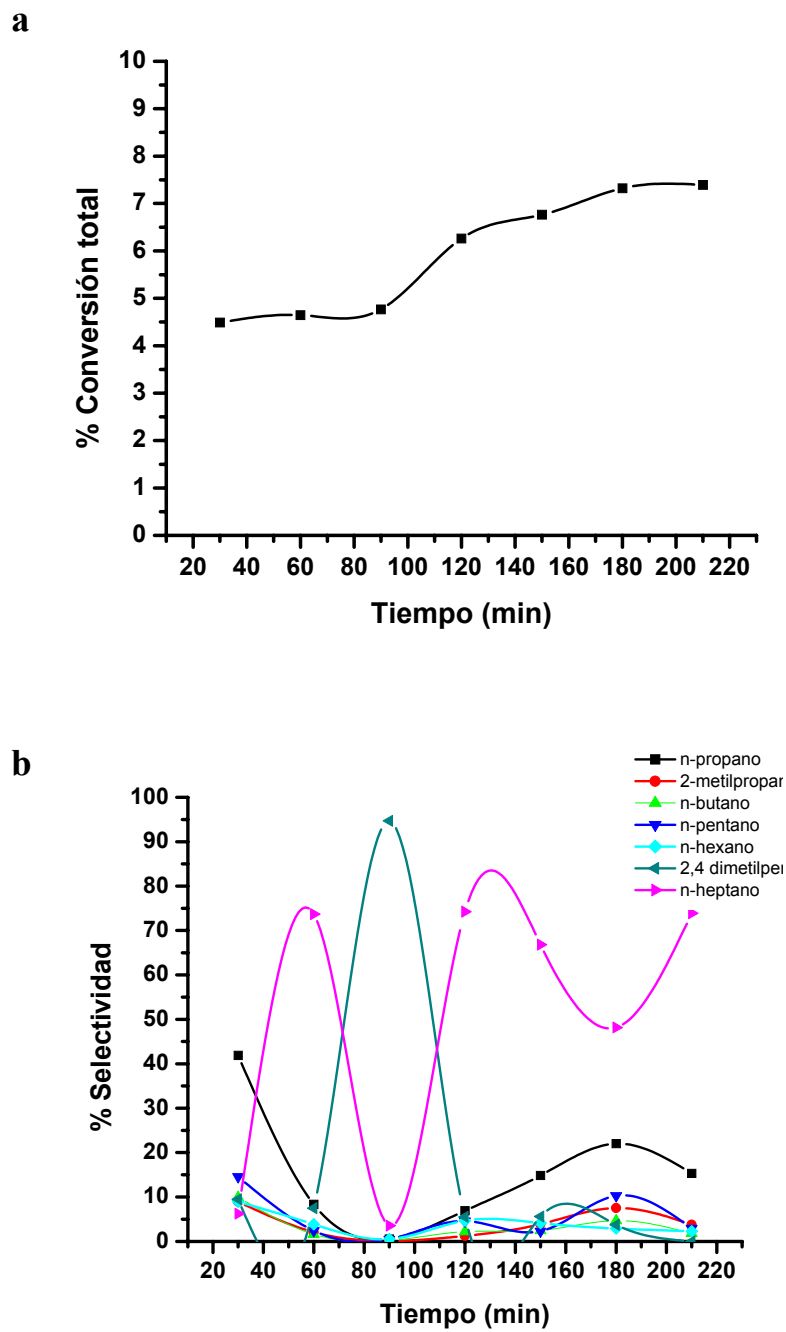


Figura 3.5 Resultados de la reacción de hidrodesintegración de n-octano sobre el material NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF: (a) conversión y (b) selectividad

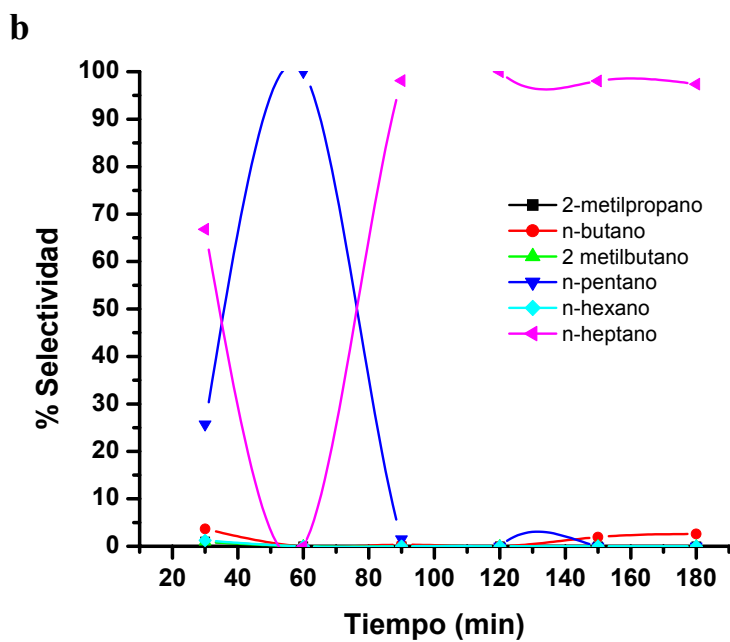
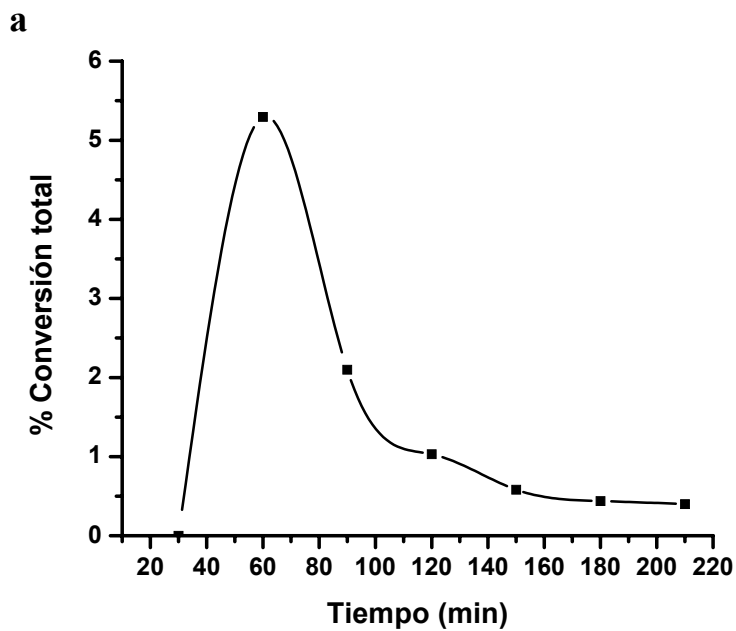


Figura 3.6 Resultados de la reacción de hidrodesintegración de n-octano sobre el NiWC-CNF-PAN-MCM41+HF: (a) conversión y (b) selectividad

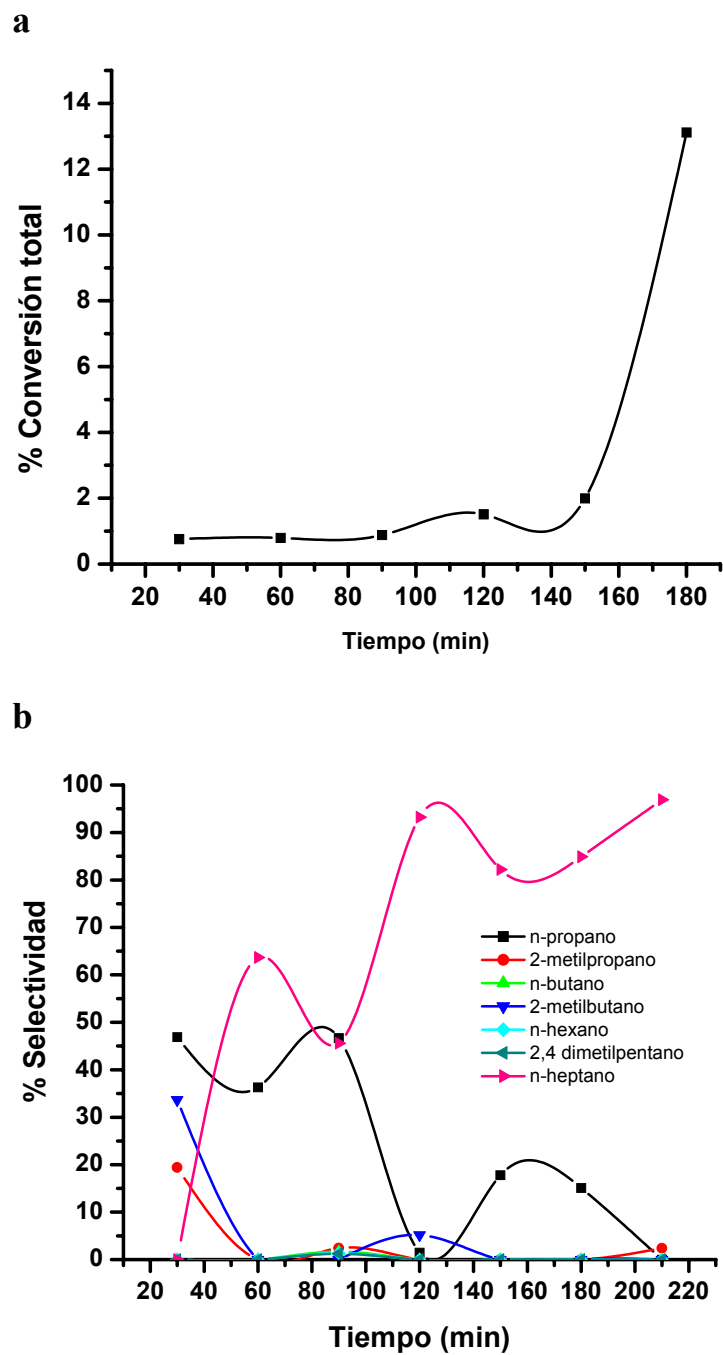


Figura 3.7 Resultados de la reacción de hidrogenación de n-octano sobre el material NiC-CNF-PAN-MCM48: (a) conversión y (b) selectividad

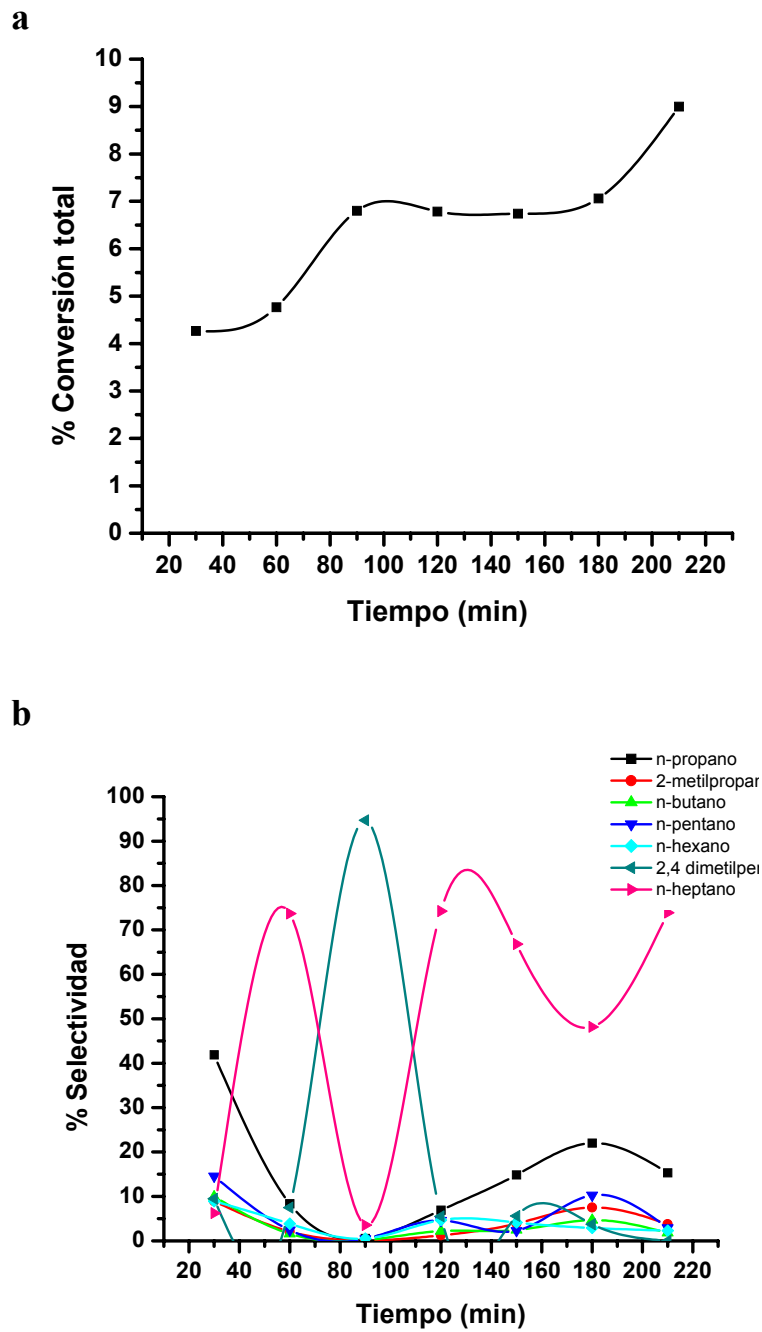


Figura 3.8 Resultados de la reacción de hidrodesintegración de n-octano sobre el material NiC-CNF-PAN-MCM48+HF: (a) conversión y (b) selectividad

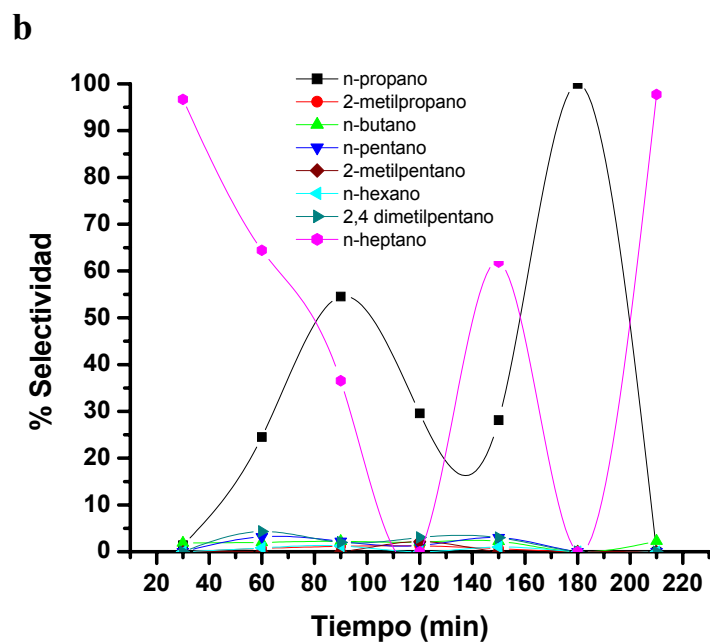
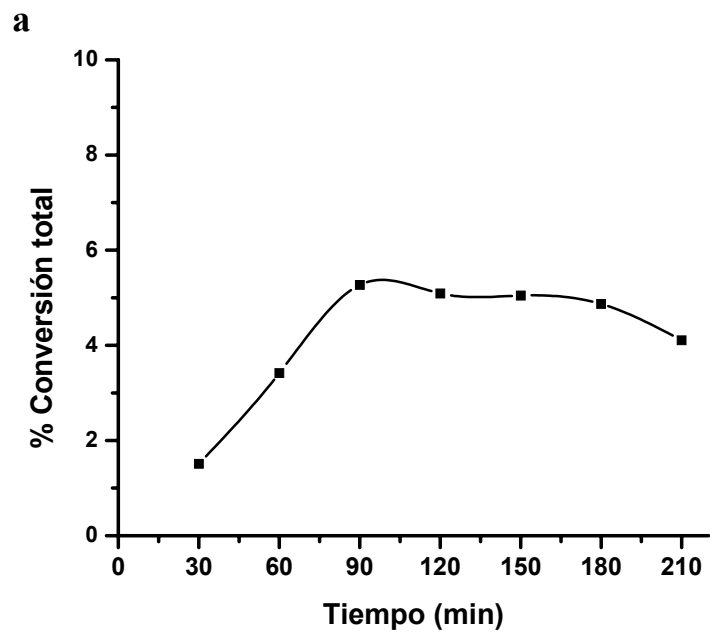


Figura 3.9 Resultados de la reacción de hidrogenación de n-octano sobre el material NiWC-CNF-PAN-MCM48: (a) conversión y (b) selectividad

El material NiC-CNF-ZeolitaY, no contiene PAN, sólo tiene NiC, la Zeolita Y y las nanofibras de carbono. En esta muestra la conversión (Figura 3.10a) alcanza 10% a 60 min de reacción pero después cae hasta el 6%, manteniéndose casi constante hasta el final de la reacción (180 min) mostrando mayor estabilidad. La selectividad de NiC-CNF-ZeolitaY (Figura 3.10b) es principalmente hacia n-butano, con valores casi de 50%, pero también hay n-pentano, 2-metilpropano, 2-metilpentano, n-heptano con valores de selectividad que varían entre 5 y 20% durante el curso de la reacción; también hay n-propano pero la selectividad hacia este producto no pasa de 5%.

Cuando se elimina la zeolita del material NiC-CNF-ZeolitaY, se tiene la muestra NiC-CNF-ZeolitaY+HF. Aquí, la conversión (Figura 3.11a) decae a valores demasiado bajos, 0.4 – 0.6% durante toda la reacción, lo que indica que la conversión proviene de la zeolita. La selectividad del material NiC-CNF-ZeolitaY+HF, es hacia n-heptano (Figura 3.11b), mientras que el material NiC-CNF-ZeolitaY presenta una selectividad hacia n-butano (Figura 3.10b).

En los materiales NiMoC-CNF-PAN-MCM41, NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF, NiC-CNF-PAN-MCM48, NiC-CNF-PAN-MCM48+HF se presenta una clara oscilación y variación de la selectividad en función del tiempo (Figuras 3.4, 3.5, 3.7, 3.8), así como una conversión que crece en función del tiempo. Debido a lo anterior se realizó otra prueba con el material NiMoC-CNF-PAN-MCM41 a 50 h de reacción, en la Figura 3,12 se puede ver que este material tiene un período de inducción de 18 horas, al final de los cuales alcanza una conversión de 9%, la conversión se mantiene estable por 10 h para posteriormente disminuir. En el período en que el material es estable se tiene una selectividad del 100% hacia n-propano.

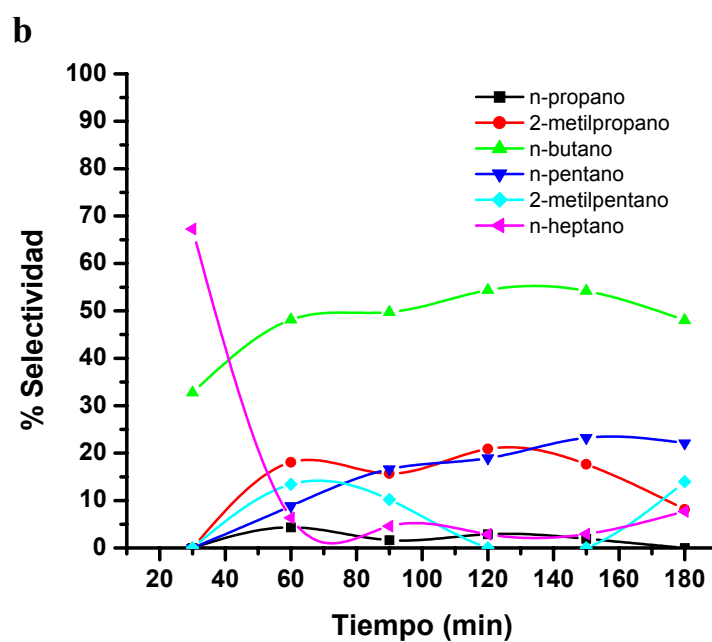
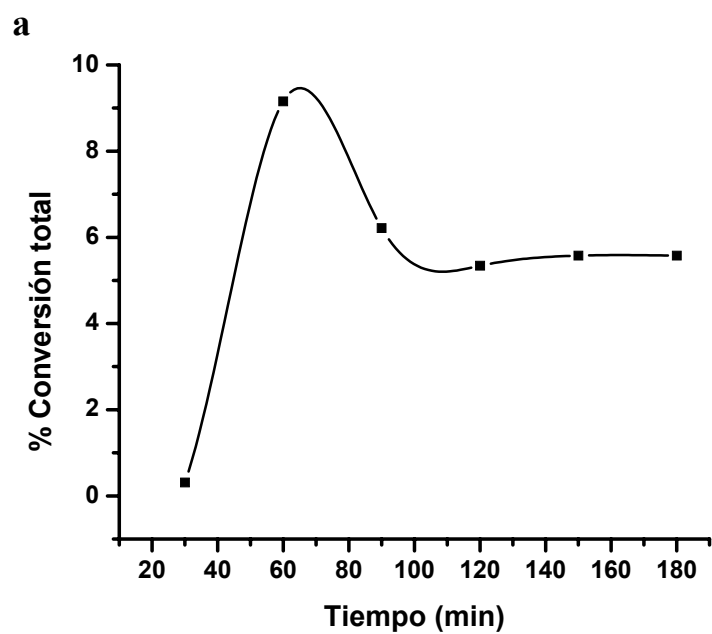


Figura 3.10 Resultados de la reacción de hidrodeseintegración de n-octano sobre el material NiC-CNF-zeolitaY: (a) conversión y (b) selectividad

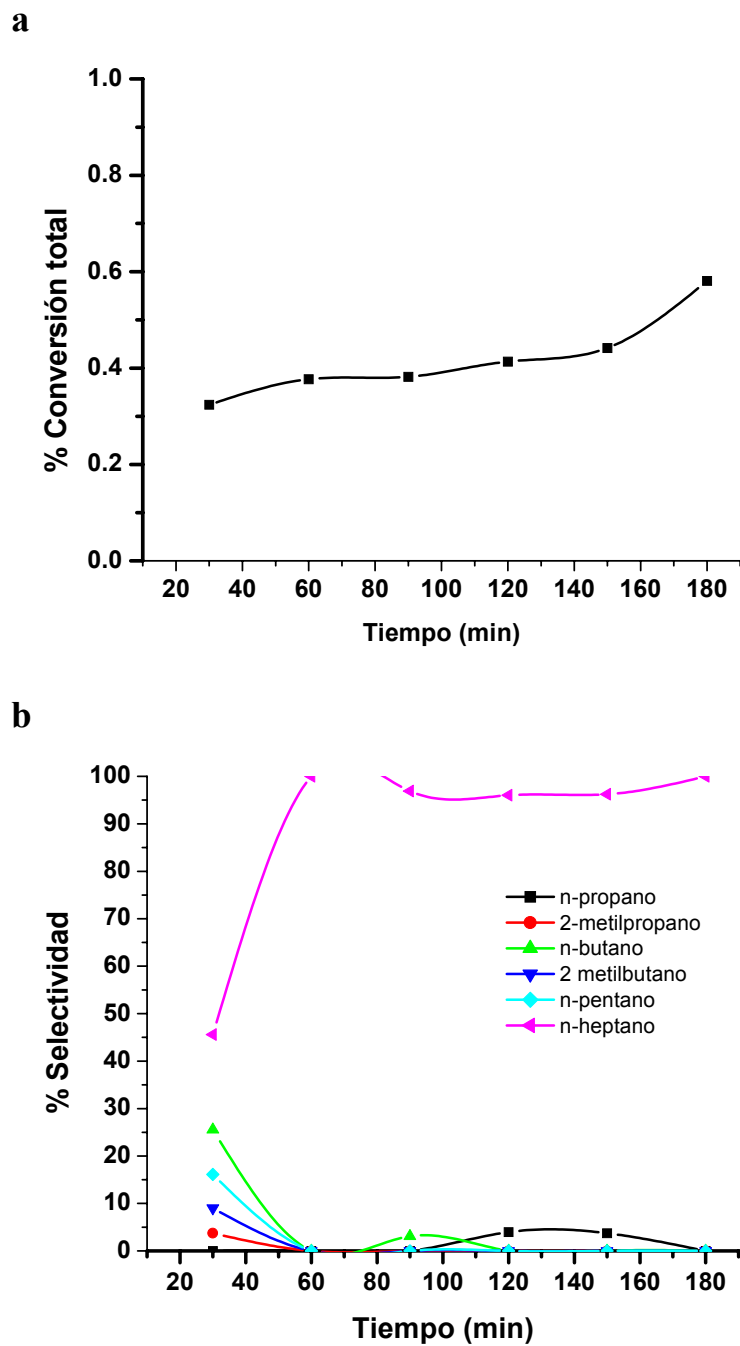


Figura 3.11 Resultados de la reacción de hidrodeseintegración de n-octano sobre el material NiC-CNF-zeolitaY+HF: (a) conversión y (b) selectividad

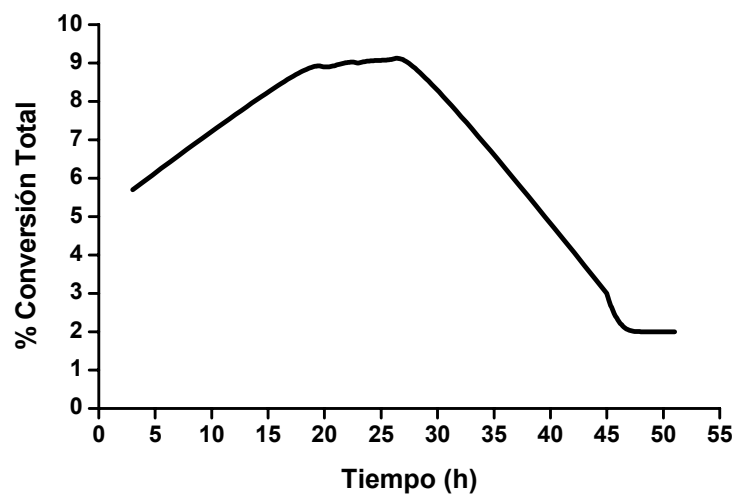


Figura 3.12 Conversión total del material NiMoC-CNF-PAN-MCM41 evaluado en la reacción de hidrodesintegración de n-octano.

3.4 CONCLUSIONES

El sistema formado por carburos metálicos, nanofibras de carbono, PAN y silicatos nanoporosos fue evaluado en la reacción de hidrodesintegración de n-octano presentando actividad catalítica. Los materiales representan un nuevo sistema catalítico formado de varios componentes que aportan diferentes propiedades al catalizador, los carburos NiMoC tiene un carácter deshidrogenante, los silicatos nanoporosos, aportan una acidez débil y un sistema poroso para la difusión de los reactivos y productos, el PAN aumenta la estabilidad del catalizador pero se sabe de resultados recientes que el PAN/SiO₂ presenta propiedades ácido-base (Robles, 2005).

En el caso de los materiales NiMoC-CNF-PAN-MCM41, NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF, NiC-CNF-PAN-MCM-48, NiC-CNF-PAN-MCM-48 +HF se encontró que la conversión aumenta con el tiempo (Figuras 3.4a, 3.5a, 3.7a y 3.8b), debido a que el tiempo de activación no fue suficiente para que el sistema se estabilizara. Lo anterior fue comprobado al estudiar nuevamente el material NiMoC-CNF-PAN-MCM41 a un tiempo de reacción de 50 h, encontrándose que estos materiales presentan un tiempo de inducción de 18 horas, en el cual la conversión y la selectividad se estabilizan, 9.5% de conversión y 100% selectivo a n-propano.

Los materiales NiC-CNF-ZeolitaY y NiC-CNF-ZeolitaY + HF presentan un comportamiento más estable en los resultados de conversión y selectividad (Figuras 3.10 y 3.11), sin embargo, presentan las más bajas conversiones, 6% y 0.7% respectivamente. Como estos materiales no contienen PAN se puede deducir que éste componente ayuda a incrementar la actividad. Lo que es claro es que la zeolita Y es la que aporta la acidez necesaria para obtener mayor conversión, 6% cuando está presente (NiC-CNF-ZeolitaY) contra 0.7% cuando no lo está (NiC-CNF-ZeolitaY + HF).

Cuando el material tiene NiMoC (NiMoC-CNF-PAN-MCM41 y NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF) la conversión tiende a crecer con el tiempo (Figura 3.4a y 3.5a), mientras que si tiene NiWC (NiWC-CNF-PAN-MCM41+HF) la conversión cae abruptamente a los 60 min de reacción, en estos casos se tiene mayor cuando se usa el MoC.

Otro factor importante es el efecto de difusión en el soporte mesoporoso, en el caso de las muestras NiMoC-CNF-PAN-MCM41, NiC-CNF-PAN-MCM48 influyó la distribución de poros: MCM41 tienen poros unidireccionales que favorecen la conversión que aumenta desde el inicio de la reacción, mientras que MCM48 presenta una distribución de poros interconectados en 3D, que posiblemente incrementa el tiempo en el cual la reacción se lleva a cabo, por lo que el aumento de la conversión se dio después de los 140 min. La mayor actividad se dio en estos dos catalizadores (NiMoC-CNF-PAN-MCM41 y NiC-CNF-PAN-MCM48) con un 14% de conversión de n-octano, pero se espera que si aumenta el tiempo de reacción la conversión crezca, ya que como se comentó anteriormente estos sistemas no estaban completamente estabilizados.

También fue claro que cuando se eliminaba el silicato del sistema, muestras NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF, NiC-CNF-PAN-MCM48+HF, NiWC-CNF-PAN-MCM41+HF y NiC-CNF-ZeolitaY+HF la conversión disminuía, lo que nos confirma que el uso de un silicato nanoporoso favorece la actividad.

Las nanofibras de carbono permiten tener una alta dispersión de las partículas metálicas, ya que se encuentran en la punta de estas, y como están parcialmente cubiertas de planos grafiticos se favorece el hecho de que el sistema sea resistente a la desactivación y conserven su actividad catalítica aún después de transcurrir 1 año desde que se sintetizaron y aún después de ser evaluados en la reacción de hidrodésintegración de n-octano (Figura 3.13).

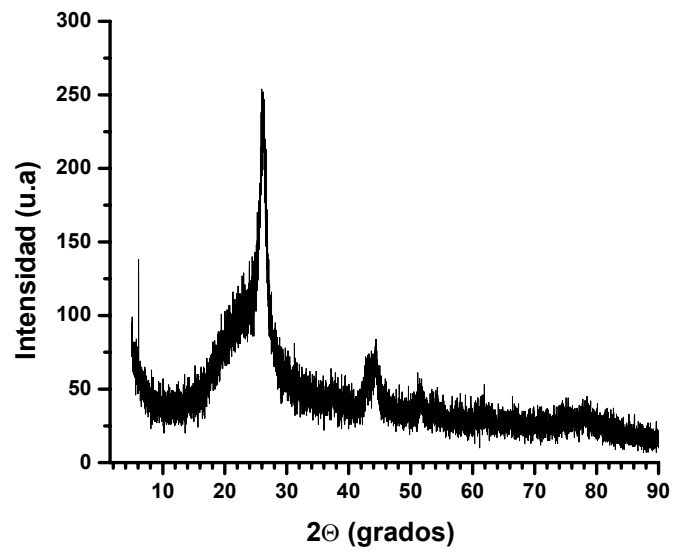


Figura 3.13 Patrón de difracción de rayos X del material NiMoC-CNF-PAN-MCM41+HF después de ser evaluado en reacción por 50 h, se conservan los planos de difracción del grafito y de NiMoC.

3.5 REFERENCIAS

- Ajayan, P.M. **1999** Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.* 99, 1787-1799.
- Baughman, R. H., Zhakidov, A. A. & de Heer, W. A. **2002** Carbon Nanotubes – the Route Toward Applications, *Science* 297, 787-792.
- Bessel, C. A., Laubernds, K., Rodriguez, N. M. & Baker, R. T. K. **2001** Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications, *J. Phys. Chem. B* 105, 2001.
- Chambers, A., Nemes, T., Rodriguez, N.M. & Baker, R.T.K. **1998** Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. I. Comparison with Other Supporte Media, *J. Phys. Chem. B* 102, 2251-2258.
- Corma, A., Martínez, A., Martínez-Soria, V. and Montón J. B. **1995**, Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst, *Journal of Catalysis* 153, 25.
- de Jong, K. P. & Geus, J. W. **2000** Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42, 481–510.
- Drufesne, P., Bigear, P. H. & Billon, A. **1987**, New developments in hydrocracking: low pressure high-conversion hydrocracking, *Catal. Today* 1, 367-384.
- Ledoux, M. J. & Pham-Huu, C. **2005** Carbon Nanostructures with Macroscopic Shaping for Catalytic Applications, *Catalysis Today* 102–103, 2–14.
- Martens, J. A., Jacobs P. A., Weitkamp, J. 1986, *Appl. Catal.* 20, 239.

- Maxwell, I. E. **1987**, Zeolite Catalysis in Hydroprocessing Technology, *Catal. Today* 1, 385.
- Park, C. & Baker, R. T. K. **1999**, Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 3. The Effect of Chemical Blocking on the Performance of the System, *J. Phys. Chem. B* 103, 2453-2459.
- Pham-Huu, C., Keller, N., Charbonniere, L. J., Ziessel, R. & Ledoux, M. J. **2000a** Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions. An active and selective catalyst for hydrogenation of C=C bonds, *Chem. Commun.* 1871–1872.
- Pham-Huu, C., Keller, N., Roddatis, V.V., Mestl, G., Schlögl, R. & Ledoux, M. J. **2000b** Large scale synthesis of carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethane on nickel nanoclusters decorating carbon nanotubes, *Phys. Chem., Chem. Phys.* 4, 514-521.
- Planeix, J. M., Coustel, N., Coq, B., Brotons, V., Kumbhar, P. S., Dutartre, R., Geneste, P., Bernier, P. & Ajayan, P. M. **1994** Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7935-7936.
- Reyes de la Torre, A. I., Melo-Banda, A., García-Alamilla, R., Sandoval-Robles, G., Terrés-Rojas, E., López-Ortega, A. & Domínguez, J. M. **2004**, Synthesis of supported and unsupported NiMo carbides and their properties for the catalytic hydrocracking of n-octane, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S2329–S2334.
- Robles, S. **2005** Obtención de Estireno por Hidrogenación Oxidativa del Etilbenceno con un Catalizador de Poliacrilonitrilo Pírolizado / SiO₂, Tesis de Doctorado, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamaulipas, México.

- Rodriguez, N. M., Kim, M.-S & Baker, R. T. K. **1994** Carbon Nanofibers: A Unique Catalyst Support Medium, *J. Phys. Chem.* **98**, 13108-13111.
- Rodriguez, N.M., Chambers, A., Baker, R.T.K. **1995**, Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures, *Langmuir* **11**, 3862-2866.
- Rosas-Salas, R., Domínguez, J. M. & Rachdi, F. **2003** *Stud. Surf. Sci. Catal.* **146**, 131
- Salman, F., Park, C. & Baker, R.T.K. **1999**, Hydrogenation of crotonaldelyde over graphite nanofiber supported nickel, *Catal. Today* **53**, 385-394.
- van Steen, E., Prinsloo, F.F., **2002**, Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts, *Catal. Today* **71**, 327-334.
- Vieira, R., Pham-Huu, C., Keller, N. & Ledoux, M. J. **2002**, New carbon nanofiber/graphite felt composite for use as a catalyst support for hydrazine catalytic decomposition, *Chem. Commun.*, 954-955
- Ward, J. W. **1993**, Hydrocracking processes and catalyst, *Fuel Process Technology*, **35**, 55.

Capítulo 4.

APLICACIÓN DE CARBONO NANOPOROSO COMO CAPACITOR ELECTROQUÍMICO

4.1 ANTECEDENTES

Debido a las diferentes formas alotrópicas del carbono (grafito, diamante, fullerenos/nanotubos), con varias microestructuras, diferentes grados de grafitización, una rica variedad de formas dimensionales, de 0 a 3D y la habilidad de existir bajo diferentes formas (de polvos a fibras, esponjas, telas y composites) representa un material muy atractivo para aplicaciones electroquímicas, especialmente para almacenamiento de energía. Durante los últimos años ha crecido el interés por la aplicación de carbono como material de electrodos debido a su accesibilidad, fácil procesamiento y costo relativamente bajo. Actualmente están bien establecidos los métodos químicos y físicos de activación para producir materiales con una alta área específica, controlando la distribución de tamaños de poros que determinan la interface electrodo/electrolito para aplicaciones electroquímicas, además de que son químicamente estables en diferentes soluciones (desde fuertemente ácidos a básicos) y capaces de trabajar en un amplio intervalo de temperaturas. Los electrodos de carbono son altamente polarizables, sin embargo su conductividad eléctrica depende fuertemente del tratamiento térmico, microtextura, hibridización y contenido de heteroátomos; adicionalmente, el carácter anfotérico del carbono le confiere excelentes propiedades electroquímicas, ya que puede comportarse como donador o receptor de electrones. De esta manera, la aplicación del carbono como material de electrodos es altamente factible, debido a su accesibilidad, facilidad de procesamiento y relativamente bajo costo. Además de lo anterior, los materiales de carbono son ambientalmente amigables. Tomando en cuenta todas las

características mencionadas, el carbono es extremadamente atractivo para ser utilizado como material para el almacenamiento de energía en capacitores electroquímicos.

Durante los últimos años, han sido extensamente desarrollados nuevos materiales de electrodos para capacitores electroquímicos (EC) (Conway, 1991; Sarangapini *et al.*, 1996) debido a la creciente demanda de un nuevo tipo de acumuladores de energía eléctrica con una alta potencia específica de más de 10 kW/kg y una larga durabilidad ($\sim 10^6$ ciclos). Los acumuladores electroquímicos típicos no pueden satisfacer tales demandas, debido a los procesos físico-químicos y a la polarización del electrodo que acompañan la conversión de energía química a eléctrica, donde las cargas pueden ser admitidas o expulsadas de los electrodos al circuito externo, cuando toman lugar las reacciones faradaicas electroquímicas involucradas en la transferencia de carga en la interfase, las que provocan cambios de estados de oxidación de los materiales químicos de la celda. De aquí que altas potencias y largos ciclos de vida no estén disponibles para este tipo de fuentes de potencia. La energía almacenada en un acumulador puede ser expresada por la ec. (4.1) y depende de la energía de Gibbs (entalpía de formación) de las sustancias químicas que toman parte en la reacción redox total.

$$\Delta G = - nFE \quad 4.1$$

Contrariamente a los acumuladores electroquímicos típicos, en los capacitores electroquímicos (EC), la carga eléctrica es acumulada en la doble capa, *debido* principalmente a las fuerzas electroestáticas que se establecen sin que ocurran transformaciones de fase de los materiales del electrodo. La energía eléctrica almacenada, esta basada en la separación de especies de carga en la doble capa eléctrica a través de la interfase solución / electrodo (Figura 4.1). La máxima densidad de carga es acumulada a la distancia del plano exterior de Helmholtz, por ejemplo, al centro de los iones solvatados atraídos electrostáticamente. El capacitor electroquímico contiene un electrodo positivo con

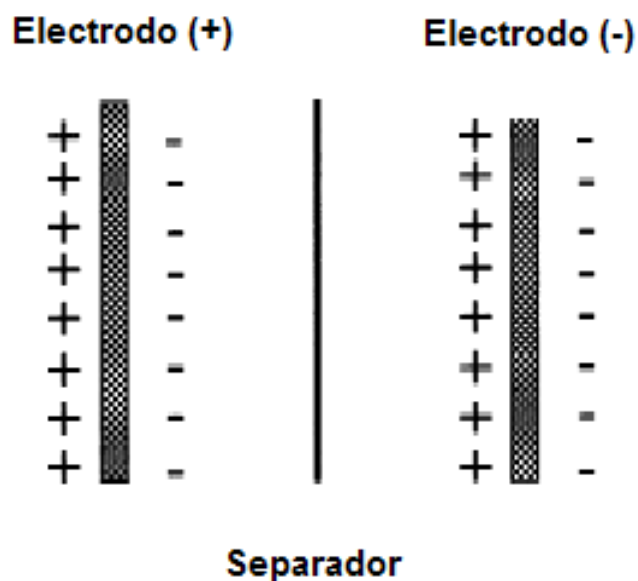


Figura 4.2 Esquema de un capacitor electroquímico (Frackowiak *et al.*, 2001)

La forma electroquímica de retirar la energía de estos dos tipos de fuentes de potencia difiere significativamente. Es claro que en un acumulador típico, una meseta de carga/descarga es observada de la dependencia $U = f(t)$, y para un capacitor electroquímico tenemos un decaimiento lineal del voltaje con el tiempo. Como una consecuencia, la energía almacenada en el capacitor ($1/2 qU$) es la mitad que la batería de celda equivalente (qU).

Los materiales del electrodo en todo el intervalo de voltaje de trabajo del capacitor deben ser electroquímicamente inertes, como es el caso del carbono no funcionalizado. La estabilidad del medio electrolítico debe ser también cuidadosamente considerada, especialmente en las soluciones acuosas para la cual el voltaje máximo está restringido a 1 V debido a la ventana electroquímica termodinámica del agua (1.23V). El voltaje de operación del capacitor está determinado por el voltaje de descomposición del electrolito, de aquí que la energía acumulada en el capacitor electroquímico pueda ser significativamente

mejorada por la selección de un medio aprotico donde el potencial de descomposición del electrolito varíe de 3 - 5 V. Desafortunadamente debido a la baja conductividad de tal solución (20 mS/cm contra 1 S/cm del agua como medio, esta condición debe ser doblemente considerada, en caso de que la potencia específica demanda sea alta. Adicionalmente para aplicaciones prácticas (por ejemplo, suministro de un carro eléctrico), el uso de un medio aprotico puede satisfacer ciertas barreras tecnológicas, económicas y de seguridad. Sin embargo la posibilidad de alcanzar 3 V o más, es muy atractivo por lo que una gran cantidad de la investigación es desarrollada especialmente para aplicaciones con baja potencia específica. Finalmente la selección del electrolito depende de la potencia específica demandada y los valores de energía.

Actualmente, el desarrollo de capacitores electroquímicos esta conectado con la búsqueda de materiales de electrodos óptimos, capaces de tener de manera simultanea, una alta acumulación de energía eléctrica y una larga durabilidad. En un modelo simple, un capacitor electroquímico esta formado por dos electrodos polarizables, un separador y un electrolito en solución (Figura 4.2). La capacitancia total C esta determinada por el circuito equivalente en serie, que consiste de la capacitancia del ánodo C_a y la capacitancia del cátodo C_c , de acuerdo a la ecuación

$$1/C = 1/ C_a + 1/C_c, \quad 4.3$$

Los capacitores electroquímicos de carbono son de dos tipos dependiendo de la energía acumulada: los capacitores eléctricos de doble capa (EDLC), donde toma lugar solo una la atracción electrostática entre iones y la superficie cargada; y los supercapacitores (SC) basados adicionalmente, en reacciones de pseudocapacitancia faradaica (Conway, 1991). El criterio común de comparación y estimación para la utilización de materiales de electrodos como capacitores electroquímicos, es el valor de la capacitancia eléctrica. La cantidad de carga eléctrica acumulada por fuerzas electrostáticas únicamente, es típica en los EDLC

y depende de la superficie de la interfase electrodo / electrolito; así como del fácil acceso de los transportadores de carga a esta interfase. La capacitancia es proporcional al área específica del material **S** y a la permitividad relativa (ϵ) de la solución y depende recíprocamente del espesor **d** de la doble capa:

$$C = S \epsilon / d \quad 4.4$$

En las soluciones concentradas de electrolito, la separación de carga es del orden de unos pocos Å, para soluciones diluidas la parte difusa de la doble capa es casi de 1000 Å. Teóricamente, el valor alto de área específica y la concentración de electrolito proporcionan altos valores de capacitancia. En el caso del carbono, los capacitores de doble capa están asociados con la interfase electrodo/solución la cual varía con el tipo de carbono y sus condiciones de preparación, alcanzando valores entre 15 - 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Considerando un valor promedio de 25 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ y un área específica de 1000 m^2/g , la capacitancia ideal obtenible para el carbono, puede ser de 250 F/g, en la práctica los valores obtenidos son de unas pocas decenas de F/g debido a la limitada accesibilidad de la superficie del carbón al electrolito. El área superficial desarrollada para el carbono consiste esencialmente de microporos (< 2nm). Frecuentemente provoca que la superficie sea inaccesible para los iones, en la práctica la superficie real estimada por adsorción de gas difiere significativamente de la superficie activa, electroquímicamente disponible para especies cargadas.

Otra forma de aumentar el valor de capacitancia específica es el uso de efectos de pseudocapacitancia, los cuales dependen de la funcionalidad superficial del carbono y/o la presencia de especies electro activas. Por ejemplo, óxidos de metales de transición tales como el Ru, Ir, W, Mo, Mn, Ni, Co así como MoN, o polímeros conductores depositados en la superficie del carbón (Conway, 1991; Jurewicz *et al.*, 2000; Ingram *et al.*, 1998). Precisamente la funcionalización de la superficie de carbono es lo que permite el funcionamiento de un

supercapacitor (SC), el cual combina simultáneamente dos tipos de almacenamiento de energía, la atracción electrostática del capacitor eléctrico de doble capa (EDLC) y las reacciones faradaicas similares a las que ocurren en los acumuladores tradicionales. En el SC, la electro-adsorción o procesos redox pueden incrementar el valor de la capacitancia del material de carbono 10 – 100 veces.

Sin embargo, para ser competitivos, los materiales de carbono modificados, deben cumplir los requerimientos de largos ciclos de vida, buena eficiencia carga/descarga, alta potencia específica pico, buena retención de carga, baja autodescarga, adecuado voltaje de operación que determina la energía y densidad de potencia del dispositivo de almacenamiento.

Un comportamiento ideal de capacitancia de doble capa es expresado en la forma de una geometría rectangular de las respuestas voltamétricas presentadas en la Figura 4.3. El signo de la corriente es inmediatamente invertido después de la inversión del barrido del potencial, en este tipo de almacenamiento de energía, el fenómeno es puramente electroestático y la corriente es independiente del potencial. Por otro lado, materiales de electrodos con propiedades de pseudocapacitancia presentan un pico el cual es una desviación de la forma rectangular y picos redox reversibles con reacciones pseudofaradaicas notables, (Figura 4.3). En este caso la carga acumulada en el capacitor es fuertemente dependiente del potencial del electrodo. El retraso observado del potencial durante la inversión del barrido del potencial está conectado con un proceso cinéticamente lento involucrado durante el proceso de cargado de la pseudocapacitancia.

Generalmente, el mejoramiento de la capacitancia específica para materiales de carbono por reacciones faradaicas rápidas puede ser realizada de acuerdo a las siguientes modificaciones:

1. Una oxidación especial del carbono incrementando la funcionalidad superficial a través de tratamiento químico (Jurewicz *et al.*, 2000), polarización electroquímica (Momma *et al.*, 1996), tratamiento por plasma (Ishikawa *et al.*, 1996).
2. La formación de polímeros compositos conductores/carbono por electropolimerización de un monómero conveniente (por ejemplo, anilina, pirrol) en la superficie del carbono (Ingram *et al.*, 1998), ó usando un método químico de polimerización.
3. Inserción de partículas electroactivas de óxidos de metales de transición como el RuO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , etc., en el material de carbono (Miller *et al.*, 1999; Long *et al.*, 1999).

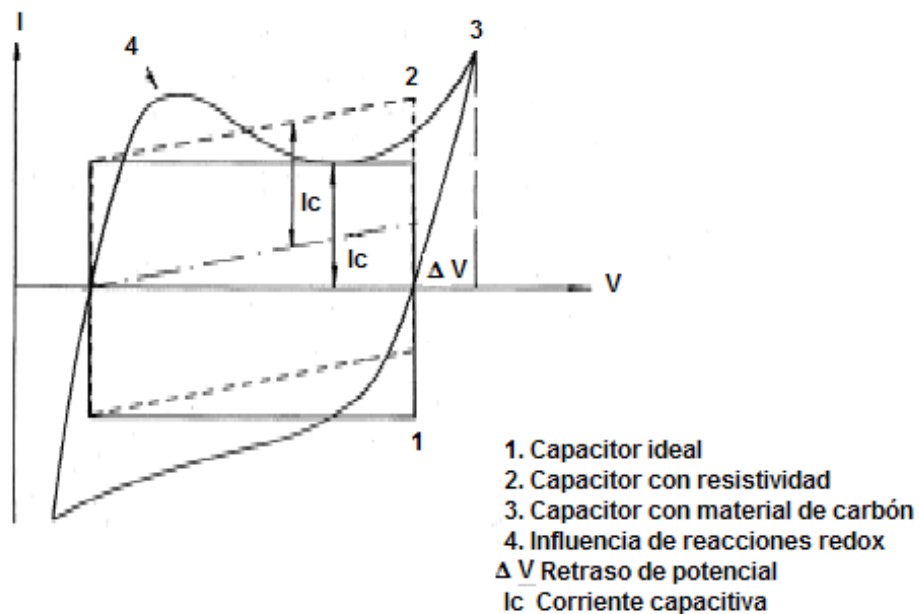


Figura 4.3 Características voltamperométricas típicas de carga / descarga de un capacitor electroquímico (Frackowiak *et al.*, 2001)

El tratamiento químico de materiales de carbono, por ejemplo, con ácido nítrico, enriquece significativamente la funcionalidad superficial incrementando el área específica, pero en algunos casos la resistividad se incrementa simultáneamente, excluyendo la posibilidad del material de ser usado como capacitor. La polarización electroquímica también aumenta la posibilidad de modificar la superficie, sin embargo, estos cambios son reversibles y también desaparecen con los ciclos del capacitor.

Por otro lado, la selección de un electrolito puede determinar la resistencia en serie de un capacitor. Una comparación entre soluciones acuosas y electrolitos orgánicos fue dada en un trabajo previo (Tanahashi *et al.* 1990a), los electrolitos orgánicos pueden operar a altos voltajes (superiores a 3V) deseables para altas energías y densidades de potencia, mientras que los electrolitos acuosos dan altas capacitancias y menores resistencias en serie, R_s , hasta por un factor de 10.

Además del tipo de electrolito, la densidad del material del electrodo puede afectar significativamente el funcionamiento del capacitor y parámetros como energía volumétrica y gravimétrica del dispositivo. Para obtener una alta energía volumétrica de un capacitor, los materiales del electrodo de carbono deben tener una alta densidad, la que frecuentemente esta en contradicción con altas áreas específicas. Generalmente, valores de capacitancia del orden de 60 F/cc son demandados para aplicaciones prácticas. Sin embargo, la mayoría de los autores expresan la capacitancia principalmente como F/g, esto puede ser especialmente conveniente desde un punto de vista práctico para relacionar los valores a F/cc.

Las técnicas mas comunes para estimar la capacitancia son las siguientes: voltametría cíclica ($I=f(E)$), carga / descarga galvanostática ($I = \text{constante}$), descarga resistor externa ($R = \text{constante}$) y espectroscopia de impedancia. Cada técnica proporciona diferentes peculiaridades en el funcionamiento de un capacitor. Por ejemplo, los experimentos voltamperométricos, a velocidades de barrido moderadas de 1 a 5 mV/s, tienden a ser especialmente útiles para estimar

la presencia o ausencia de efectos de pseudocapacitancia de los materiales del electrodo de carbono. El promedio de la corriente capacitiva estimada de la dependencia $I = f(E)$ permite predecir la corriente óptima para experimentos de carga / descarga galvanostática. En el caso de la espectroscopia de impedancia electroquímica, la constante de tiempo τ , es expresada como $R_s C$ y proporciona otra característica importante del funcionamiento del capacitor. Materiales de carbono con un área específica microporosa pueden presentar altos valores de τ para la carga / descarga del capacitor.

Los carbones activados son especialmente atractivos como electrodos de capacitores desde el punto de vista técnico y económico. En este caso, se tienen áreas específicas del orden de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, con una distribución controlada de poros, la que se obtiene durante el proceso de activación. Teóricamente, altas área específicas deberían dar altas capacitancias; sin embargo, en la práctica, esto es más complicado. Con pequeñas áreas específicas se han obtenido capacitancias más grandes que las obtenidas con altas áreas específicas. La relación entre el área superficial BET, el volumen total de poro, el tamaño promedio de poro y la distribución de tamaño de poro de carbones activados para su uso y funcionamiento electroquímico como electrodos para supercapacitores, ha sido discutido en la literatura (Shi, 1996 y Qu et al., 1998).

Hay pocas razones para la ausencia de proporcionalidad entre la capacitancia específica y el área específica: la capacitancia de doble capa ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) varía para diferentes tipos de carbones preparados a través de diferentes procesos y tratamientos subsecuentes. El factor importante es la accesibilidad de la solución acuosa a los microporos. Se puede decir que el tamaño de la molécula de nitrógeno es similar a la de los iones hidratados, de aquí que los microporos puedan adsorber las moléculas de nitrógeno a 77K y también estar disponibles para la electro-adsorción de iones hidratados simples a bajas concentraciones (Qu et al., 1998). En principio, poros mayores a los 0.5 nm pueden ser electroquímicamente accesibles a las soluciones acuosas. De otra manera, en un medio

aprótico, tomando en cuenta el tamaño de iones solvatados más grandes (por ejemplo, del orden de 2 nm para BF_4^- en carbonato de propileno o 5 nm para $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$) los poros más pequeños pueden no contribuir a la capacitancia de doble capa total del material. Dependiendo del medio electrolítico, el material de carbono poroso puede ser seleccionado convenientemente.

Varios tipos de carbonos porosos como los carbones activados (Qu *et al.*, 1998), aerogeles de carbono (Pecala *et al.*, 1998) y fibras de carbono activado (Tanahashi *et al.*, 1990b y c) han sido investigados activamente para ser usados como materiales para electrodos de capacitores electroquímicos debido a su bajo costo y estabilidad química en diferentes soluciones y amplio intervalo de temperaturas (Frackowiak *et al.*, 2001). Aunque carbones porosos proporcionan grandes áreas específicas y grandes densidades de energía, sus poros pequeños y su baja conductividad de electrones son obstáculo para su uso en aplicaciones de alta potencia debido a la baja difusión del electrolito y baja conductividad eléctrica.

Por otro lado, los nanotubos de carbono han atraído la atención como un material alternativo para fabricar electrodos de capacitores (Niu *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2001), dado que poseen un alta conductividad eléctrica debido a su morfología fibrosa y la estructura de sus paredes que es altamente orientada. Sin embargo, la capacitancia específica de los electrodos de capacitores electroquímicos basados en nanotubos de carbono no es muy alta, especialmente cuando se usan electrolitos orgánicos, su capacitancia específica es sólo de 30 F/g (Frackowiak *et al.*, 1999). Para mejorar la capacitancia específica de los materiales de electrodos de los capacitores electroquímicos, basados en nanotubos, estos fueron pre-tratados con KOH para activarse antes de ser usados y su capacitancia se incrementó al doble con respecto a los que no fueron activados. Diversos métodos han sido desarrollados para incrementar el área específica de los nanotubos (Jiang *et al.*, 2002) y así mejorar la actividad superficial, por ejemplo, uniendo grupos funcionales a la superficie externa de los

nanotubos (Frackowiak *et al.*, 2002). Sin embargo la baja reactividad de los planos basales del grafito (paredes de los nanotubos) inherentemente limita la densidad de energía.

Las fibras de carbono con diámetros de tamaño nanométrico y sin hueco en el centro tienen en los bordes de las paredes grafito pirolítico altamente orientado y muestran valores de capacitancia de $50 - 70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ mientras que los planos basales del grafito muestran solo de $2 - 2.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Polímeros conductores como el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina pueden también mejorar la densidad de energía de los capacitores electroquímicos. Los polímeros conductores tienen una pseudocapacitancia mucho mayor que la capacitancia eléctrica de doble capa de los materiales de carbono. Sin embargo, éstos tienen pobres características dinámicas y ciclos cortos de vida; los electrodos compuestos de polímeros conductores y materiales de carbono han sido investigados en la última década (Xiao *et al.*, 2003).

4. 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El carbono nanoporoso CM-MCM48 (CM5B, Tabla 2.2) con un área específica de $1168 \text{ m}^2/\text{g}$, un diámetro promedio de poro de 2.27 nm fue seleccionado como material para la preparación de electrodos de un capacitor eléctrico de doble capa (EDLC). El capacitor fue construido usando un acoplamiento de electrodos cara a cara, con un separador (papel filtro vidriado) insertado entre los dos electrodos; un plato de carbón vidriado fue usado como un colector de corriente (Kim *et al.*, 2004). Dos electrodos tipo moneda con un espesor de 0.3mm fueron fabricados con igual cantidad del material CM-MCM48 usando poli-tetrafluoroetileno (PTFE) como un aglutinante (binder).

Las propiedades como capacitor de doble capa del material CM-MCM48 fueron obtenidas al usar este material como electrodo en dos distintos electrolitos orgánicos, el primer electrolito fue preparado usando una solución 1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio ((C₂H₅)₄NBF₄) en carbonato de propileno (PC), y el segundo electrolito se obtuvo con una solución 1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio ((C₂H₅)₄NBF₄) en acrilonitrilo (ACN). El proceso de carga fue realizado a una corriente constante de 5 mA/cm² y los ciclos de carga – descarga fueron desarrollados a varias densidades de corriente. La capacitancia fue calculada de la correspondiente variación de voltaje de la descarga a varias densidades de corriente en el intervalo de 1 – 60 mA/cm². Los voltamperogramas cíclicos (CV) fueron obtenidos con una velocidad de barrido de 1 mV/s en el intervalo de potencial de 0 – 4 V.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 4.4 muestra el voltamperograma cíclico (CV) del material CM-MCM48 en dos distintas soluciones: 1M Et₄NBF₄/ACN y 1M Et₄NBF₄/PC. El área interior integrada, la cual es proporcional a la energía almacenada, es mayor cuando se usa el ACN (acrilonitrilo, Figura 4.4a) que cuando se usa el PC (carbonato de propileno Figura 4.4b). Los perfiles de ambas curvas CV muestran una fuerte desviación de la forma rectangular ideal, lo que indica una resistencia en serie equivalente (ESR), el pico que se forma a altos voltajes indica que el electrodo presenta propiedades de pseudocapacitancia típicas de electrodos de carbón (Frackowiak *et al.*, 2001), en los dos casos la carga acumulada es fuertemente dependiente del potencial, la densidad de potencia puede ser mayor si la ESR (la pendiente de V/I) es pequeña. La menor pendiente se presenta en ambos casos al inicio de la curva CV, hasta voltajes de 1 V.

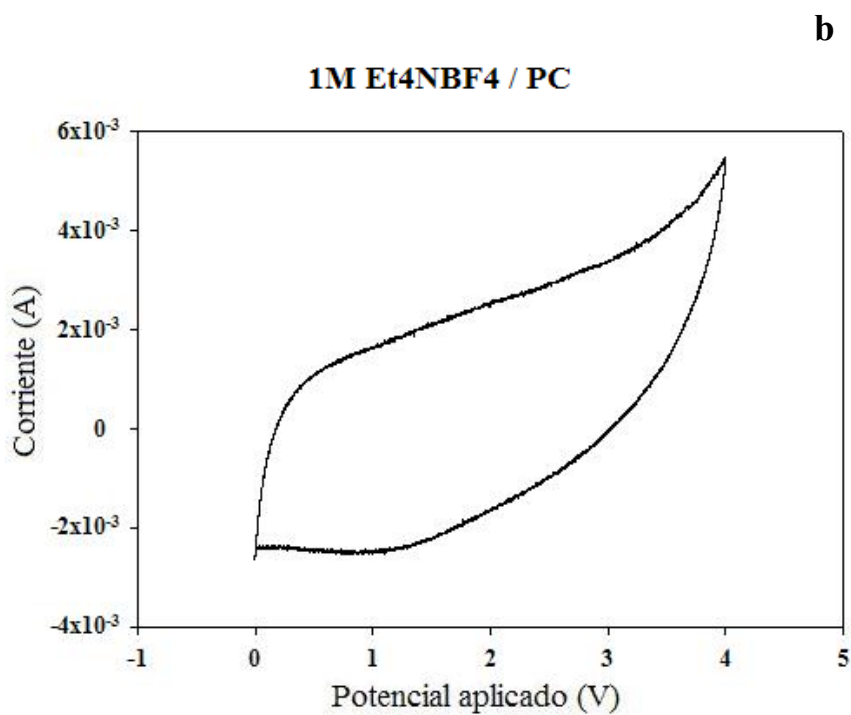
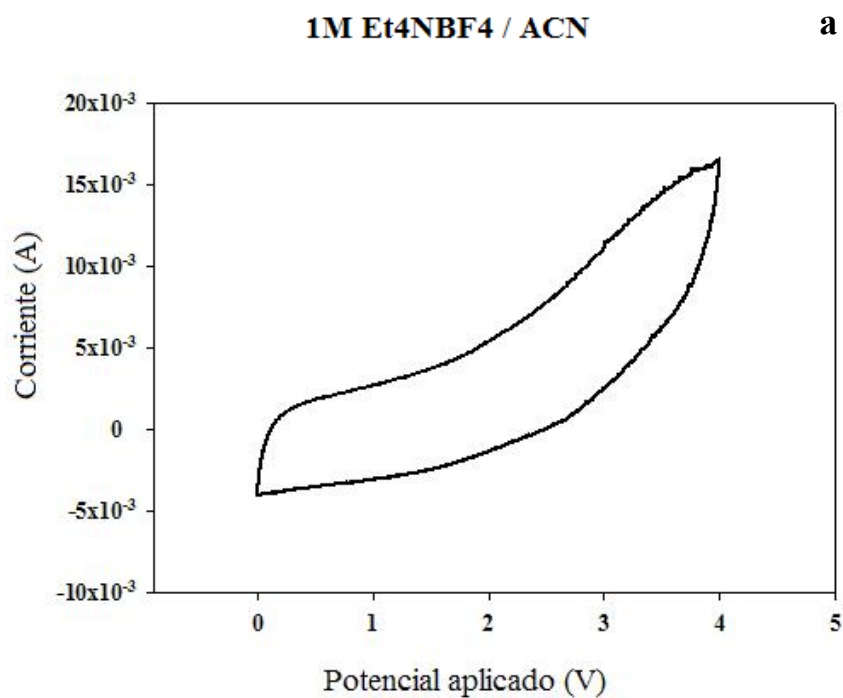


Figura 4.4 Voltamperograma cíclico del material CM-MCM48 como electrodo de un capacitor eléctrico de doble capa en la solución (a) 1M Et₄NBF₄/ACN y en la solución (b) 1M Et₄NBF₄/PC a un barrido de 1 mV/s

En las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se presentan los perfiles de descarga a diferentes densidades de corriente, en el intervalo de 1mA/cm² a 60 mA/cm², a tres distintos voltajes de carga: 2.5, 3.0 y 3.5 V, respectivamente. Todos los perfiles consisten de un voltaje inicial de caída, seguido por un decremento casi lineal del voltaje con el tiempo, cuando se usó el ACN (Figura 4.5 a, 4.6a y 4.7a) como electrolito, se tuvieron mayores tiempos de descarga comparados con los mismos voltajes con el PC como electrolito (Figura 4.5 b, 4.6b y 4.7b). Para todos los perfiles de descarga conforme la densidad de corriente aumenta, también se incrementan los tiempos de descarga y para el mayor voltaje de carga (3.5 V) el perfil de descarga deja de ser linealmente dependiente con el tiempo. La capacitancia fue calculada de la ecuación

$$C = (I \times t) / V \quad 4.5$$

donde **I** es la densidad de corriente de descarga, **t** es el tiempo de descarga para un cambio de voltaje entre el 40 y 60% del voltaje final de carga y **V** es el voltaje final de carga.

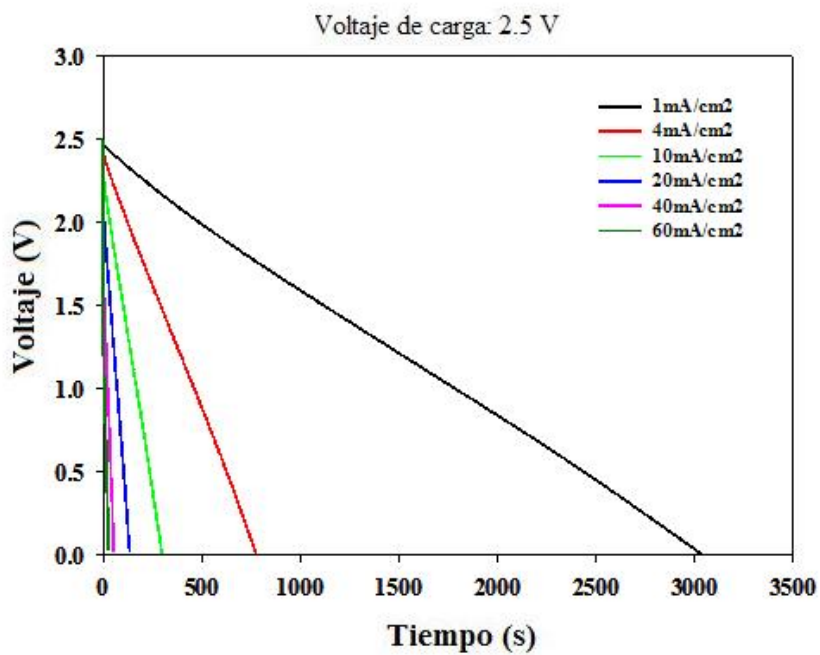
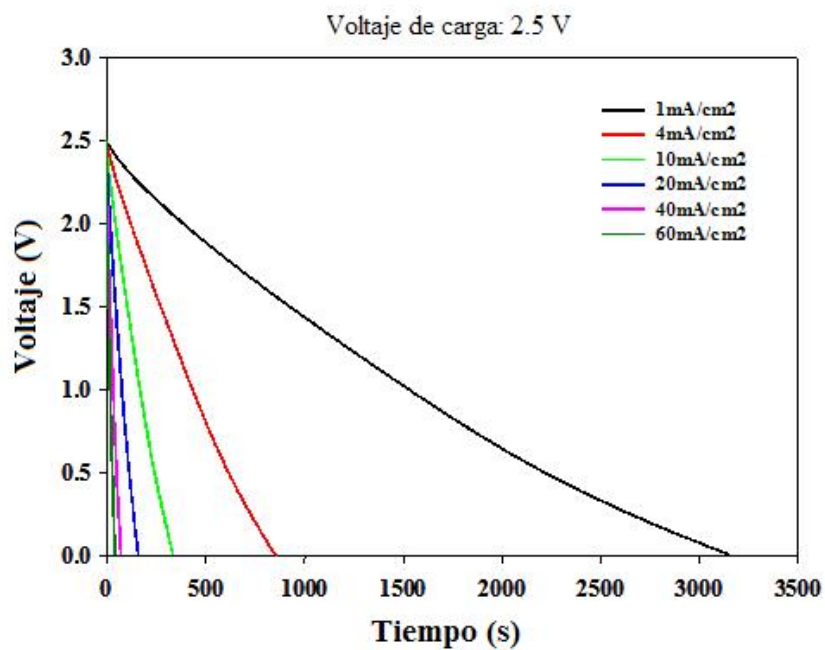


Figura 4.5 Perfiles de descarga de CM-MCM48 a 2.5V en (a) en 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$.

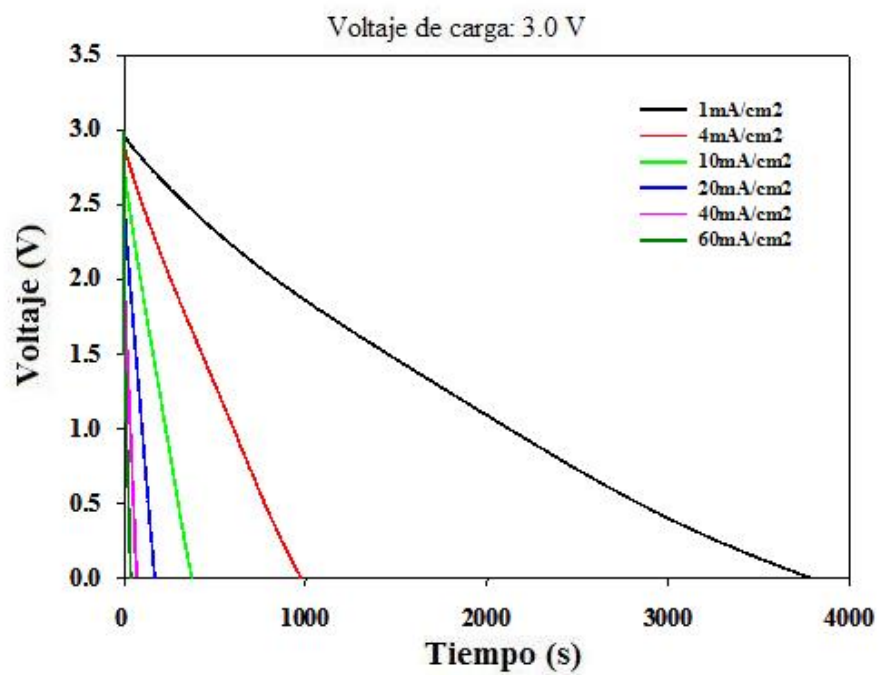
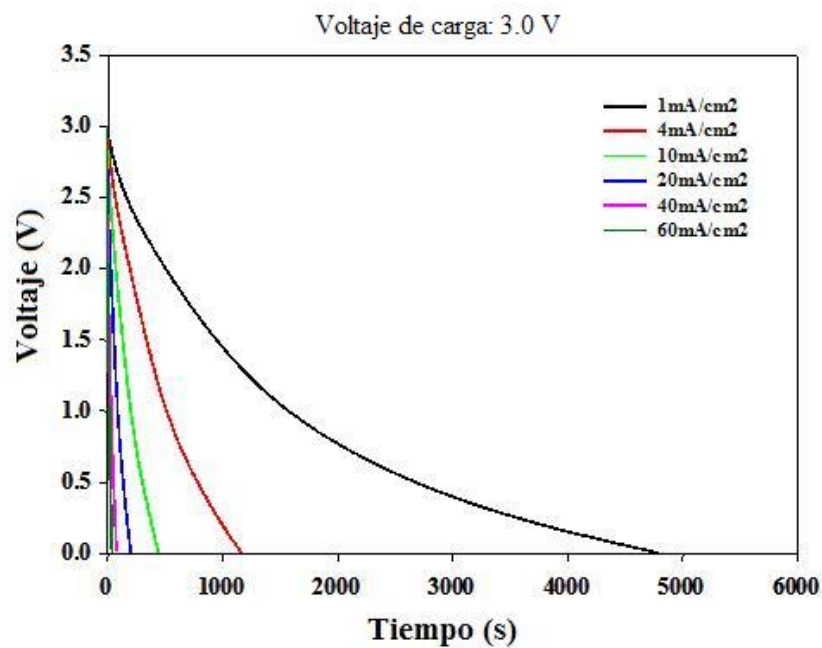


Figura 4.6 Perfiles de descarga de CM-MCM48 a 3.0V en (a) en 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$.

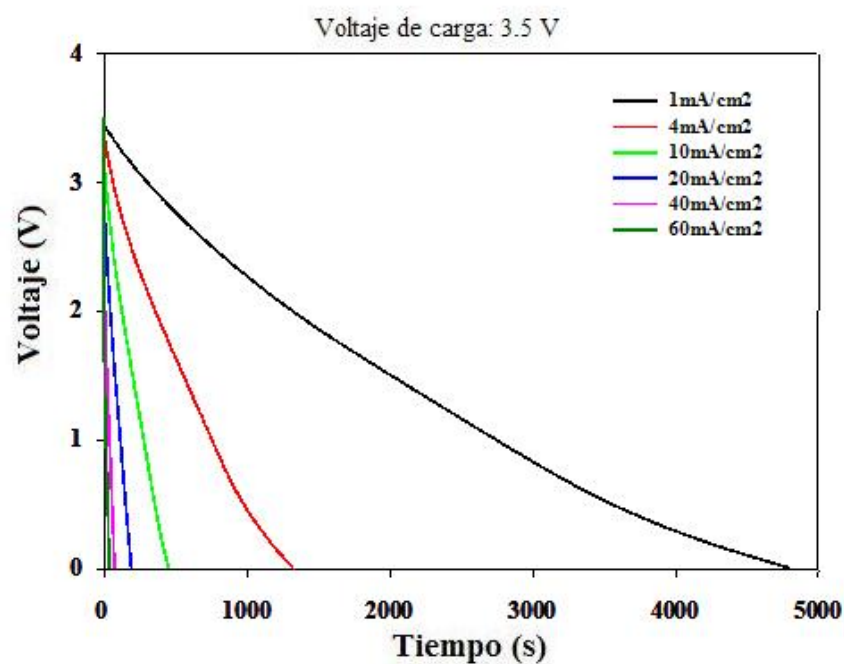
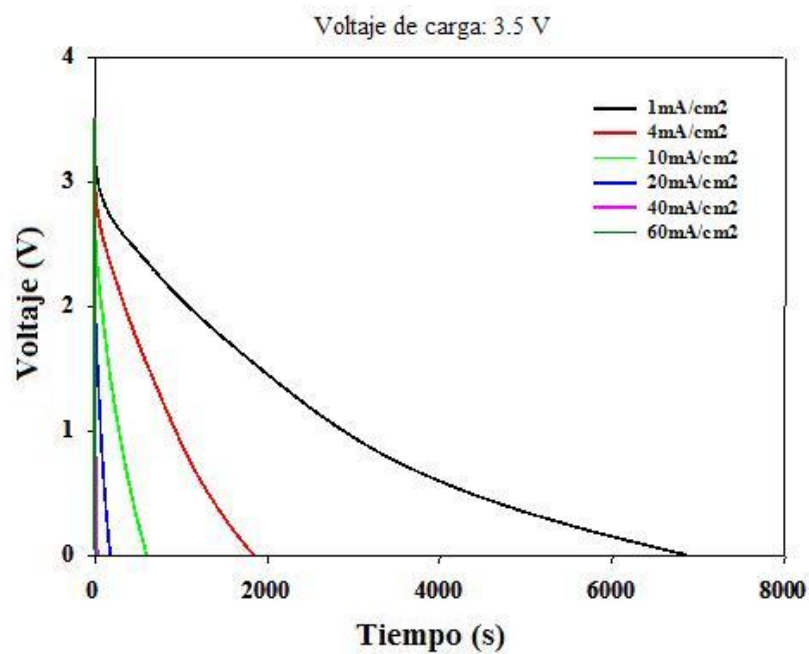


Figura 4.7 Perfiles de descarga de CM-MCM48 a 3.5V en (a) en 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$.

Las variaciones de la capacitancia específica por unidad de peso (F/g) contra densidad de corriente a diferentes voltajes de carga (2.5, 3.0 y 3.5V) en los dos sistemas ($\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$) obtenidos a partir de los perfiles de descarga se presentan en la Figura 4.8. La mayor capacitancia específica en función del peso es de 29.64 F/g se presenta en el sistema 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ (Figura 4.8a) a una densidad de corriente de 4 mA/cm² y una corriente de carga de 3.5 V, sin embargo, para mayores densidades de corriente, la capacitancia cae drásticamente, lo que indica que para un voltaje de carga de 3.5 V la capacitancia muestra una clara dependencia de la densidad de corriente. Sin embargo para menores voltajes de carga (2.5 y 3.0 V), la capacitancia aunque menor (~ 15 F/g), se mantiene casi constante con diferentes densidades de carga.

En el sistema con 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (Figura 4.8b), la capacitancia máxima es de ~ 23 F/g para el voltaje de carga de 3.5 V. Sin embargo para las tres densidades de carga, la capacitancia en función del peso, se mantiene estable en un intervalo de entre 15 y 20 F/g, para densidades de carga de hasta 20 mA/cm². Para densidades de carga mayores, la capacitancia disminuye pero no tan drásticamente como paso con el sistema con ACN.

La Figura 4.9 muestra la variación de la capacitancia volumétrica (F/cc) en función de la densidad de carga para diferentes voltajes de carga en los sistemas $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$. La máxima capacitancia (~ 23 F/cc) se presenta en el sistema con 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ (Figura 4.9a) con un voltaje de carga de 3.5 V y una densidad de corriente de 4 mA/cm², aquí la capacitancia cae a densidades de corriente mayores a los 10 mA/cm², para los voltajes de carga de 2.5 y 3.0 V la capacitancia por unidad de volumen se mantiene estable por arriba de los 10 F/cc en todo el intervalo de densidades de corriente estudiadas. Para el sistema con 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (Figura 4.9b), se presenta el mismo comportamiento de la capacitancia por peso (F/g), en el que la capacitancia se mantiene estable en el orden de los 12-16 F/cc por lo que podríamos decir que la capacitancia es

independiente de la densidad de corriente hasta un valor máximo de 40 mA/cm²; para densidades de corriente mayores la capacitancia comienza a disminuir.

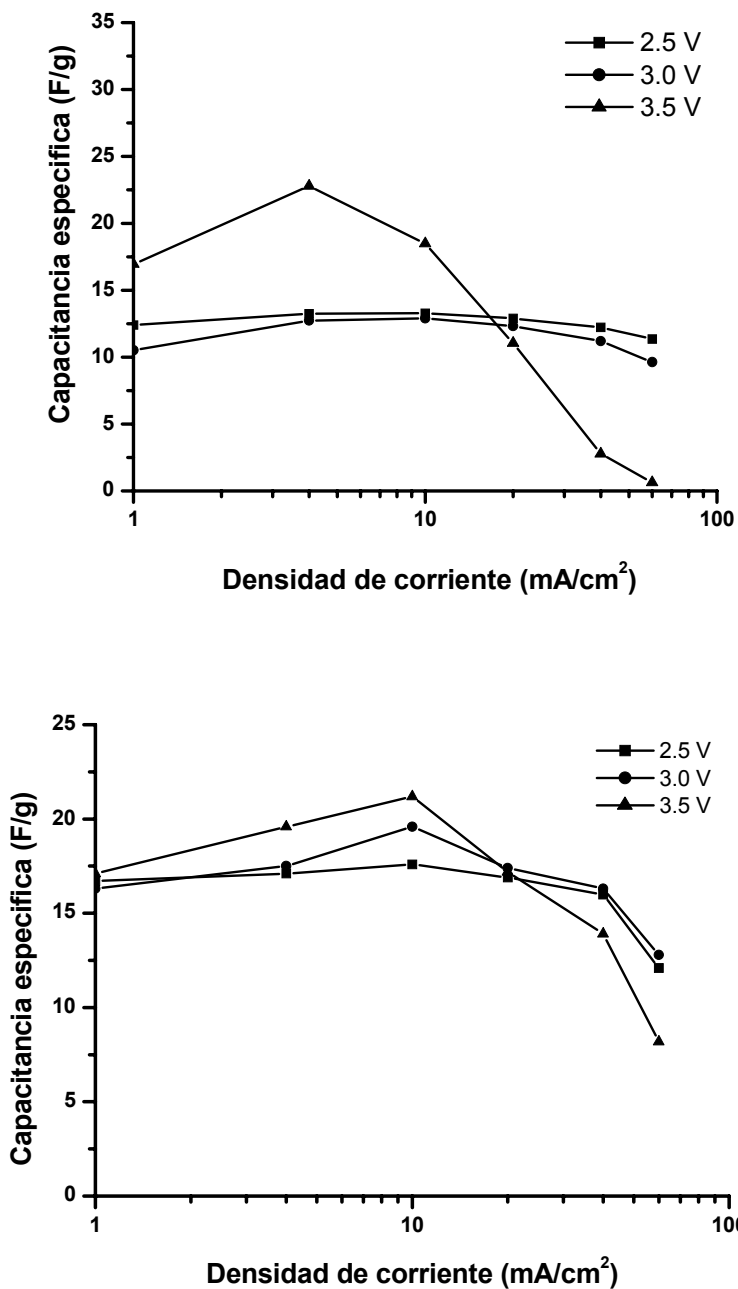


Figura 4.8 Variación de la capacitancia específica por unidad de peso (F/g) en función de la densidad de corriente (mA/cm²) del material CM-MCM48 en (a) 1M Et₄NBF₄/ACN y (b) 1M Et₄NBF₄/PC a diferentes voltajes de carga.

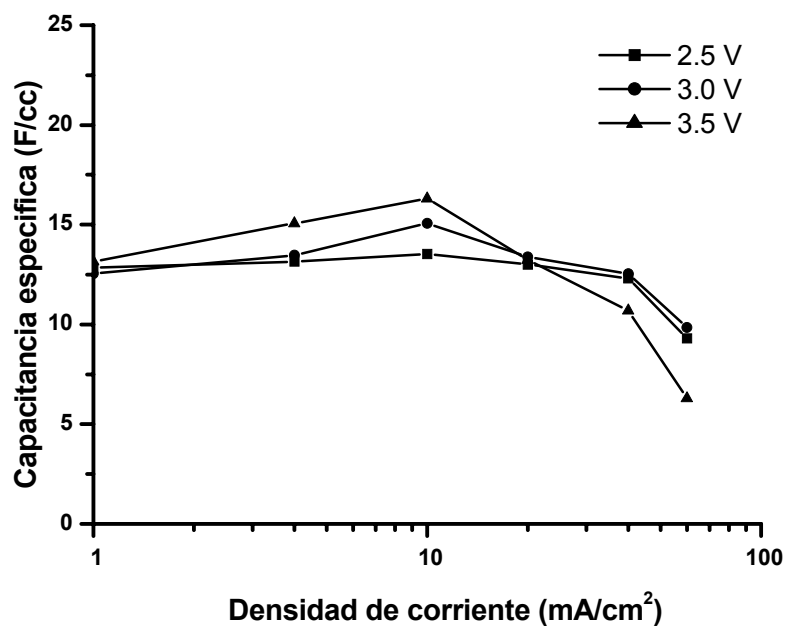
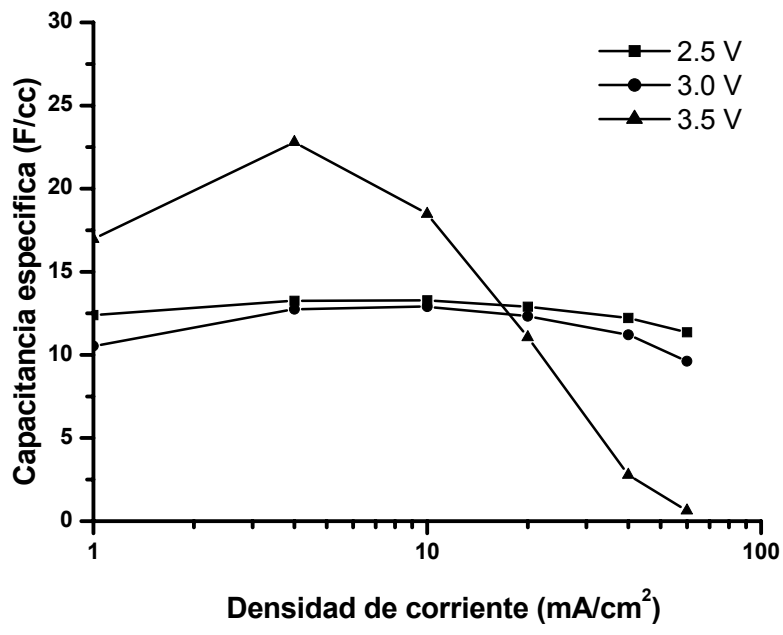


Figura 4.9 Variación de la capacitancia volumétrica (F/cc) vs densidad de corriente (mA/cm²) del material CM-MCM48 en (a) 1M Et₄NBF₄/ACN y (b) 1M Et₄NBF₄/PC a diferentes voltajes de carga.

La Figura 4.10 muestra la variación de la capacitancia específica por unidad de área ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$), vs densidad de corriente a 2.5, 3.0 y 3.5 V como voltajes de carga. Para poder comparar los resultados con materiales convencionales (Kinoshita, 1988), los valores originales fueron multiplicados por 4, porque todas las mediciones fueron realizadas bajo un sistema simétrico de dos electrodos (Qu *et al.*, 1998). Nuevamente el sistema más estable hasta densidades de corriente de aproximadamente $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ es el que tiene $1\text{M Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ como electrolito con capacitancias máximas por unidad de área de $\sim 7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Aunque ya hemos visto que la mayor se encuentra en el sistema con $1\text{M Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ para un voltaje de carga de 3.5 V.

Las figuras 4.9 y 4.10 son similares a la figura 4.8, lo que se debe a que la capacitancia por unidad de peso, por unidad de área y por unidad de volumen, son en última instancia, diferentes maneras de expresar la capacitancia específica, en las cuales solamente se toma en cuenta una referencia geométrica diferente o una relación masa/volumen (densidad).

En la Figura 4.11 se muestra la capacitancia específica por unidad de peso (F/g) en función del voltaje de carga para los dos electrolitos, $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$, a diferentes densidades de carga para el material CM-MCM48. Es claro que en la solución $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, la capacitancia por unidad de peso (Figura 4.11a) presenta una clara dependencia del voltaje de carga y densidad de corriente. En los dos casos, la capacitancia se mantiene relativamente constante para voltajes de carga de hasta 3V. Para voltajes de carga mayores a 3 V y densidades corriente de hasta $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ la capacitancia tiende a crecer, pero para densidades de corriente mayores, la capacitancia tiende a cero. En el caso de la solución $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (Figura 4.11b), la capacitancia es menos dependiente del voltaje de carga debido a que las diferencias en el valor de la capacitancia no son, en la mayor parte de las condiciones de trabajo de 5 F/g. Ciertamente trabajar con $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ nos da mayores valores de capacitancia pero el intervalo de

voltaje de trabajo y densidades de carga son menores que cuando usamos el $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$.

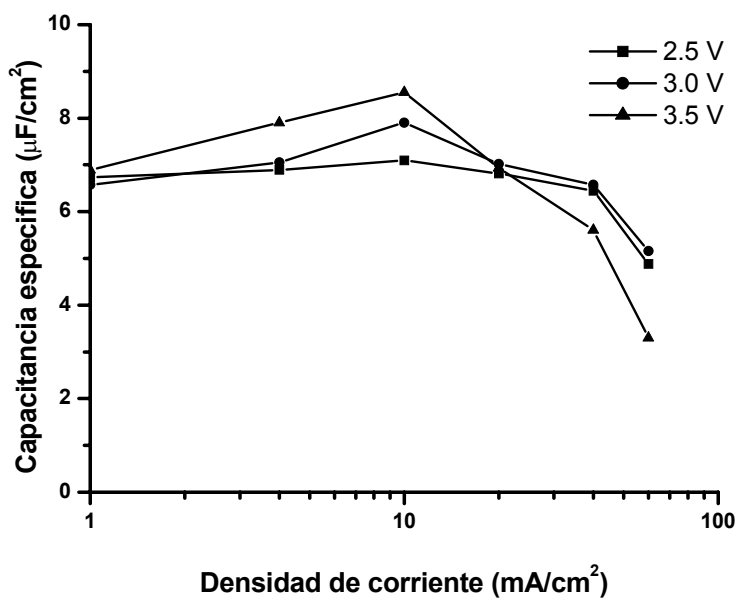
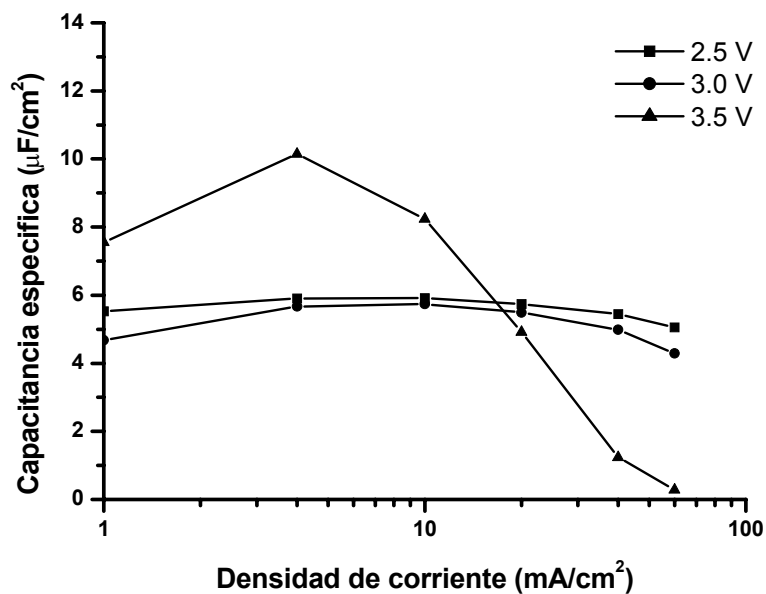


Figura 4.10 Variación de la capacitancia especifica por unidad de área ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) vs densidad de corriente (mA/cm^2) del material CM-MCM48 en (a) $1\text{M Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ y (b) $1\text{M Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ a los voltajes de carga de 2.5, 3.0 y 3.5 V.

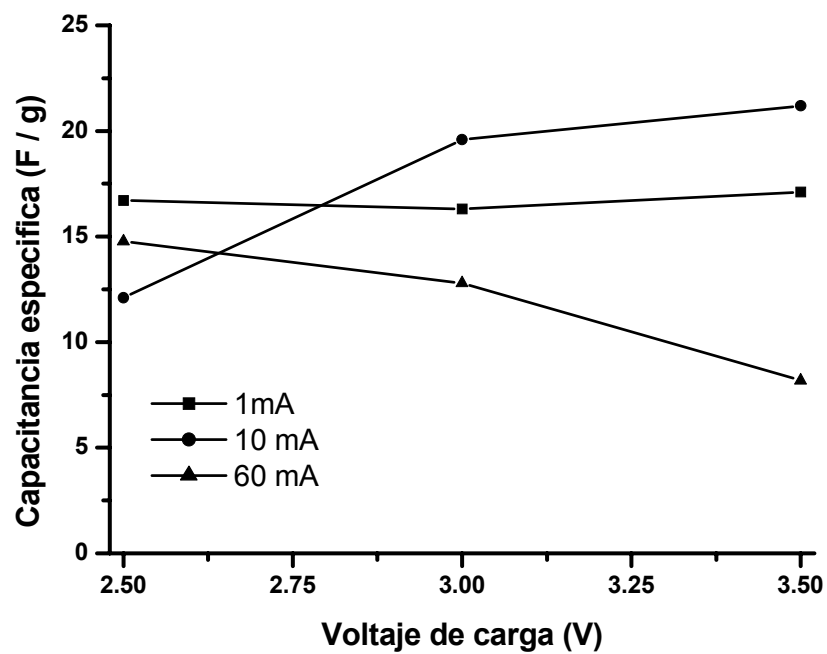
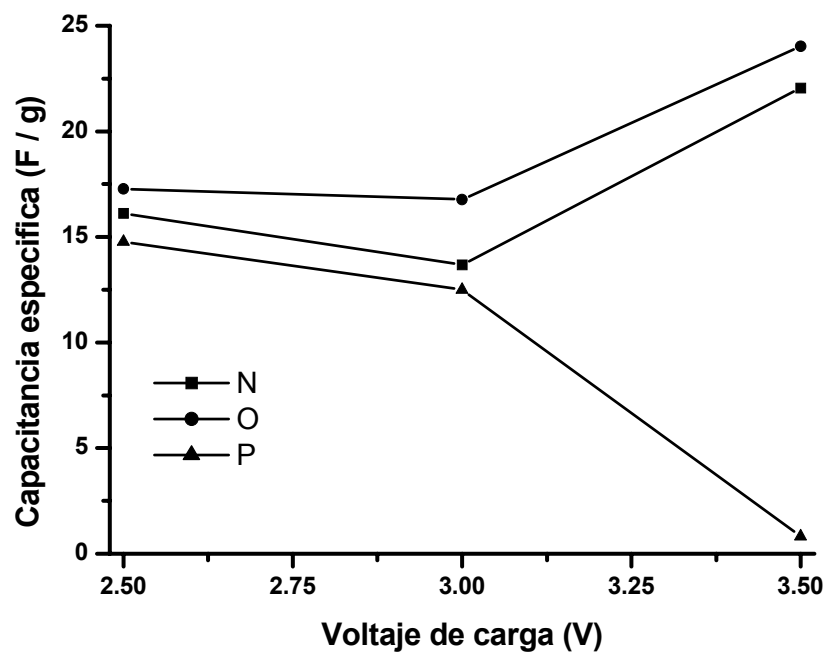


Figura 4.11 Variación de la capacitancia específica por unidad de peso (F/g) en función del voltaje de carga para el sistema con (a) 1M Et₄NBF₄/ACN y (b) 1M Et₄NBF₄/PC, respectivamente.

Un resumen de los valores de capacitancia antes presentados para el sistema CM-MCM48 en Et₄NBF₄/ACN es presentado en la Tabla 4.1, se puede ver que las mayores eficiencias se tienen para voltajes de carga de 2.5V con las menores resistencias en serie equivalente (ESR), aunque las mayores capacitancias se encuentren a voltajes de carga de 3.5V. A voltajes de 2.5 se tiene la máxima eficiencia 50.90% y conforme se aumenta el voltaje y las densidades de corriente la eficiencia disminuye.

Tabla 4.1 Resumen de propiedades de capacitancia para el sistema CM-MCM48
Et₄NBF₄/ACN

Carga	Descarga	Capacitancia por unidad de volumen	Capacitancia por unidad de peso	Cantidad de Carga		Eficiencia (%)	ESR (Ω)
				Carga	Descarga		
Voltage (V)	Corriente (mA)	(F/cc)	(F/g)				
2.5	1	9.31	16.13	6.21	3.16	50.90	5.12
	4	9.94	17.23	6.59	3.42	51.90	4.83
	10	9.96	17.27	6.40	3.39	52.90	5.38
	20	9.67	16.76	6.20	3.22	51.90	5.69
	40	9.18	15.90	5.93	2.96	49.90	5.71
	60	8.52	14.77	5.57	2.64	47.40	5.93
3	1	7.89	13.67	11.09	4.80	43.30	6.86
	4	9.55	16.56	12.71	4.68	36.90	7.54
	10	9.67	16.77	11.72	4.52	38.60	7.62
	20	9.24	16.02	11.18	4.14	37.00	8.44
	40	8.41	14.57	10.41	3.48	33.40	8.65
	60	7.22	12.51	9.33	2.82	30.20	9.11
3.5	1	12.72	22.05	32.80	6.86	20.90	23.08
	4	17.10	29.64	38.75	7.39	19.10	22.27
	10	13.87	24.04	32.22	6.15	19.10	25.18
	20	8.29	14.36	29.03	3.78	13.00	29.62
	40	2.08	3.60	20.50	1.64	8.00	31.07
	60	0.48	0.83	15.45	0.78	5.00	37.67

4.4 CONCLUSIONES

El carbono nanoporoso CM-MCM48 combina propiedades de capacitor eléctrico de doble capa y de pseudo-capacitancia dentro del intervalo de voltaje en que fue estudiado (0-4 V). El tratar de trabajar a altos voltajes es con la finalidad de observar si estos sistemas, material de carbono-electrolito, son capaces de proporcionar mayores densidades de energía para aplicaciones prácticas.

El área interior en el voltamperograma cíclico es mayor cuando se trabaja con la solución 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ que con la solución 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. Las mayores capacitancias se tienen con la solución 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, aunque los valores de capacitancia son más estables con la solución 1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ en todo el intervalo de voltaje estudiado. Los voltajes de trabajo más adecuados para posibles aplicaciones deben estar entre 2.5 y 3.0 V, por encima de 3.0 V la capacitancia cae rápidamente debido al incremento de la resistencia en serie equivalente.

El carbono nanoporoso CM-MCM48 es un material prometedor para ser usado como electrodo en un capacitor electroquímico, debido a la homogeneidad de sus poros en el intervalo de mesoporos. Aunque en el presente trabajo se obtuvieron capacitancias máximas de $29.64 \mu\text{F/g}$, es posible aumentar este valor con diferentes modificaciones superficiales, como es la funcionalización de la superficie con metales de transición. Otra alternativa es el uso del material PAN-SBA15, el cual tiene similar tamaño de poro y área específica que el material CM-MCM48, pero en el que se usó otra fuente de carbono, poliacrilonitrilo (PAN), que es conocido por ser un polímero conductor.

4.5 REFERENCIAS

- Conway B. E. **1991**, Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage. *J Electrochem Soc.* 138, 1539-1548.
- Frackowiak, E., Gautier, S., Gaucher, H., Bonnamy, S. & Beguin, F. **1999** Electrochemical Storage of Lithium in Multiwalled Carbon Nanotube, *Carbon* 37, 61-69.
- Frackowiak, E. & Beguin, F. **2001**, Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors, *Carbon* 39, 937-950.
- Frackowiak, E. & Beguin, F. **2001** Electrochemical storage of energy in carbon nanotubos and nanostructured carbons, *Carbon* 40, 1775-1787.
- Ingram, M. D., Pappin, A. J., Delalande, F., Poupard, D. & Terzulli, G. **1998**, Development of Electrochemical Processable Polymer Gel Electrolytes, *Electrochim Acta* 43, 1601-1605.
- Jurewicz, K & Frackowiak, E. **2000**, Modified Carbon Materials for Electrochemical Capacitors. *Mol Phys Reports* 27, 36-43.
- Kim, Y. J., Horie Y., Matsuzawa Y., Ozaki, S., Endo, M. & Dresselhaus, M. **2004** Structural Features Necessary to Obtain a High Specific Capacitance in Electric Double Layer Capacitors, *Carbon* 42, 2423-2432.
- Jiang, Q., Qu, M.Z., Zhou, G.M., Zhang, B.L., Yu, Z.L. **2002** An Study of Activated Carbon Nanotubes as Electrochemical Super Capacitors Electrode Materials, *Mater. Lett.* 57, 988-991.

- Kinoshita K. **1988** Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. Berkely, California, USA: John Wiley & Sons; pp. 293–315.
- Long, J. W., Swider, K. E., Merzbacher, C. I. & Rolison, D. R. **1999** Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials. *Langmuir* 15, 780-785.
- Miller, J. M. &, Dunn B. **1999**, Morphology and Electrochemistry of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanostructures. *Langmuir* 15, 799.
- Momma, T., Liu, X., Osaka, T., Ushio, Y., & Sawada, Y. **1996**, Electro-chemical Modification of Active Carbon Fiber Electrode and its Application to Double-Layer Capacitor, *J. Pow. Sourc.* 60, 249-253.
- Niu, C.M., Sichel, E.K., Hoch, R., Moy, D. & Tennent, V. **1997** High Power Electrochemical Capacitors Based on Nanostructured Carbon Electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1480-1482.
- Pekala, R. W., Farmer, J. C., Alviso, C. T. **1998** Carbon Aerogels for Electrochemical Applications. *J Non-Cryst Solids*, 225, 74-80.
- Qu, D.Y.; Shi, H. **1998** Studies of Activated Carbons Used in Double Layer Capacitors, *J. Pow. Sourc.* 74, 99-107.
- Sarangapani, S., Tilak, B. V. & Chen, C. P. **1996** Review – Materials for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3791–3799.
- Shi H. **1996** Activated Carbons and Double Layer Capacitance. *Electrochim Acta* 41, 1633-1699.

- Tanahashi, I., Yoshida, A. & Nishino, A. **1990a** Comparison of the Electrochemical Properties of Electric Double-Layer Capacitors with an Aqueous Electrolyte and With a Nonaqueous Electrolyte. *Bull Chem. Soc. Jpn.* 63, 3611-3614.
- Tanahashi, I., Yoshida, A., Nishino, A. **1990b** Activated Carbon Fiber Sheets as Polarizable Electrodes of Electric Double Layer Capacitors, *Carbon* 28, 477-482.
- Tanahashi, I., Yoshida, A., Nishino, A. **1990c** Electrochemical Characterization of Activated Carbon-Fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 137, 3052-3957.
- Xiao, Q. & Zhou Z. **2003** The Study of Multiwalled Carbon Nanotube Deposited with Conducting Polymer for Supercapacitor, *Electrochim. Acta* 48, 575-580.
- Zhang, B., Liang, J., Xu, C. L., Wei, B. Q., Ruan, D. B. & Wu, D. H. **2001** Electric Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode and Organic Electrolyte, *Mater. Lett.* 51, 539-542.

Capítulo 5.

Aplicación de carbono nanoporoso para almacenamiento de hidrógeno.

5.1 ANTECEDENTES

El hidrógeno es la fuente de energía más limpia, sostenible y renovable, por lo que un sistema basado en la energía del hidrógeno puede sustituir progresivamente a los combustibles fósiles, los cuales causan serios problemas ambientales y se están agotando rápidamente. En particular el hidrógeno potencia el uso de vehículos con emisión cero de contaminantes mediante el uso celdas de combustible que utilizan membranas intercambiadoras de protones, lo que lo convierte en un candidato ideal para su uso en sistemas de transporte vehicular (Das, 1996). Otra importante propiedad del hidrógeno es su poder calorífico de 2.75 veces mayor que el de la gasolina, por unidad peso,.

El departamento de energía de los Estados Unidos (DOE) ha puesto la meta de almacenamiento de hidrógeno en un 6.5% en peso para nuevos materiales adsorbentes. Esta capacidad de almacenamiento puede acelerar la comercialización de vehículos con celdas de combustible, lo cual puede disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, reduciendo por consiguiente las emisiones de contaminantes. Entonces la necesidad es claramente identificada: un dispositivo ligero de almacenamiento de hidrógeno seguro y compacto que sea fácilmente cargable y descargable, con alta eficiencia volumétrica y gravimétrica. Para alcanzar esta meta, nuevos sistemas de almacenamiento de hidrógeno deben ser desarrollados. Existen cuatro principales tecnologías para el almacenamiento del hidrógeno a bordo de los vehículos: (1) gas comprimido, (2) licuefacción, (3) hidruros metálicos y (4) materiales porosos capaces de adsorber

H₂. Aunque varios hidruros metálicos son capaces de alcanzar esta meta, las altas temperatura de desorción y bajas velocidades de desorción limitan la aplicación de los actuales hidruros metálicos (Luecking *et al.*, 2003). Por ejemplo, LaNi₅ alcanza hasta 115 Kg H₂/m³ (Znttel, 2003), pero una aplicación práctica sólo se puede tener en complejos de bajo peso a base de hidruros, por ejemplo, tetrahidroboratos (Bogdanovic *et al.*, 2000)

En particular la atención se ha enfocado en sistemas de adsorción basados en materiales de carbono, puesto que estos pueden ser capaces de almacenar hidrógeno en condiciones moderadas de tamaño, peso y presión (Chahine *et al.*, 1998; Lamari *et al.*, 1997; Chahine *et al.*, 1992). Además, cuando el gas es introducido en un contenedor, una gran parte es almacenado por adsorción y el resto por compresión. Esto contribuye a reducir las presiones de operación comparadas a las tecnologías de gas comprimido. Consecuentemente, menos peso es requerido y mayor seguridad es obtenida. Las primeras demandas de almacenamiento de hidrógeno son del 5 al 10%, a presiones y temperaturas moderadas, pero existe la necesidad de altas presiones y/o condiciones criogénicas (Liu *et al.*, 1999, Ye *et al.*, 1999).

Desde el primer reporte (Dillon *et al.*, 1997) de que los nanotubos de carbono pueden ser usados para almacenar considerables cantidades de hidrógeno, se crearon grandes expectativas (Zandonella, 2001). Dillon *et al.* (1997) utilizaron hollín sin purificar conteniendo 0.1 – 0.2 % en peso de nanotubos de carbono de una sola capa (SWNT) obteniendo 0.1 % en peso de H₂ almacenado a 0 °C, ellos extrapolaron que los SWNTs tenían hasta 5% de capacidad de almacenamiento de H₂ asumiendo que sólo los nanotubos eran responsables de su almacenamiento. Desde entonces se han reportado capacidades de almacenamiento de H₂ de hasta 4.2% en peso en SWNTs generados por un método semicontinuo de arco eléctrico con hidrógeno (Liu *et al.*, 1999). También se han reportado capacidades de almacenamiento gravimétrico de H₂ hasta de 8.25 % en peso en SWNTs de alta pureza, a 80 K, bajo una presión de 7MPa (Ye *et al.*, 1999). En 2001 se reportó una capacidad de almacenamiento de H₂ hasta

de 13% en peso en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) (Chen *et al.*, 2001). Interesantes resultados sobre almacenamiento de H₂ han sido reportados con nanotubos de carbono dopados con metales alcalinos como el Li y K; Chen *et al.*, (1999) reportaron 20 y 15 % de H₂ respectivamente, a 1 atmósfera de presión, entre 200 - 400 °C en el caso de nanotubos dopados con Li y a temperatura ambiente para nanotubos dopados con K. El término MWNT es frecuentemente intercambiado con GNF (siglas en inglés de nanofibras de carbono), puesto que los materiales formados están frecuentemente constituidos de conos anidados o inclinados que hacen recordar la estructura de los GNF. Otros resultados de almacenamiento de hidrógeno en MWNT son de 1.97% a 40 bar (Lee *et al.*, 2002), 4% a 100 bar (Li *et al.*, 2002) y 6.3% a 148 bar (Hou *et al.*, 2002). En todos los casos se ha mostrado que la estructura y purificación de los MWNT son factores clave para optimizar los niveles de almacenamiento.

La mayor capacidad para el almacenamiento de H₂ (hasta 67 % en peso) fue reportada para nanofibras de grafito (GNF) a temperatura ambiente y una presión de 11.35 MPa (Chambers *et al.*, 1998), en la Figura 5.1 se ilustra la configuración propuesta de H₂ adsorbido sobre grafito en comparación con la que se tiene a otras presiones. Park *et al.*, 1999 reportaron hasta un 40% en los mismos materiales, enfatizando la importancia del adecuado pretratamiento para permitir el acceso del hidrógeno a los poros en la nanofibras de grafito. Estos dos últimos reportes permanecen en disputa, porque varios laboratorios han sido incapaces de reproducir estos resultados (Tibbets *et al.*, 2001; Ahn *et al.*, 1998). Después de estos debates, han surgido reportes de almacenamiento de hidrógeno en GNF, en el intervalo de 6.5% a 12 MPa (10 bar) (Browning *et al.*, 2002) hasta valores del 10-15% a 120 atm (122 bar) (Gupta *et al.*, 2000 y 2001). Otros resultados han sido criticados con respecto a posibles artificios como es la contaminación con agua (Yang, 2000; Pinkerton *et al.*, 2000), contaminación con metales (Hirscher *et al.*, 2001; Lueking *et al.*, 2002) y/o efectos de temperatura (Tibbetts *et al.*, 2001).

Fases adsorbidas de H₂ en grafito

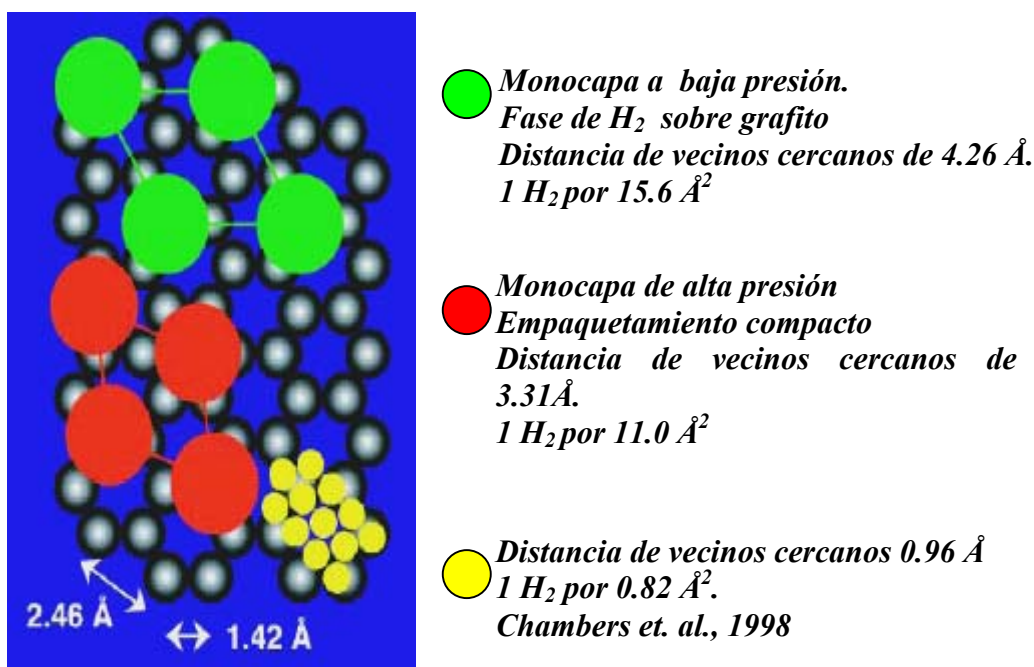


Figura 5.1 Varias configuraciones propuestas para el hidrógeno adsorbido sobre grafito, incluyendo una fase con espaciamiento a vecinos cercanos de 4.26 Å a baja presión, una fase con espaciamiento a vecinos cercanos de 3.31 Å a alta presión y una estructura densa con vecinos cercanos a una distancia de 0.96 Å a altas presiones (Dillón *et al.*, 2001).

Aunque las nanofibras y nanotubos de carbono han sido estudiados ampliamente para el almacenamiento de hidrógeno, los resultados obtenidos han motivado grandes controversias debido a la falta de reproducibilidad. Los mecanismos de almacenamiento pueden ser por vía de adsorción física o química. En ausencia de catalizadores dopados, un mecanismo de adsorción física no disociativa fue sugerido como un mecanismo dominante en el almacenamiento de hidrógeno (Dillon *et al.*, 1997; Ye *et al.*, 1999). Sin embargo, cálculos teóricos mostraron que los SWNT pueden almacenar sólo 0.8% en peso de hidrógeno a 1333K y 300 torr, mediante los procesos de fisisorción, los que dominan la adsorción de H₂ (Wang *et al.*, 1999).

Una de las soluciones mas atractivas que están siendo investigadas actualmente está basada en la adsorción reversible de H_2 sobre la superficie interna de materiales microporosos como las zeolitas y carbón activado (Texier-Mandoki *et al.*, 2004) o de metales coordinados con compuestos orgánicos (MOFs, Metal Organic Frameworks) (Pan *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2006; Rowsell *et al.*, 2004; Rosi *et al.*, 2003; Panella *et al.*, 2005). Sin embargo, la cantidad de H_2 que puede ser adsorbida sobre materiales microporosos es menor a los requerimientos prácticos de los sistemas de almacenamiento de H_2 . De aquí surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que puedan ser ajustados para proveer una estructura (Gogotsi *et al.*, 2005; Chun *et al.*, 2005) y una composición química (Hubner *et al.*, 2004), capaces de cubrir las demandas específicas de la fisorción de H_2 .

Una alternativa en el desarrollo y aplicación de nuevos materiales para el almacenamiento de H_2 es el BN. Cuando los nanotubos de BN son sometidos a un calentamiento en presencia de partículas de Pt, se puede provocar un colapsamiento de su estructura, perdiendo su carácter cristalino, provocando un incremento del área específica al tener fragmentos dispersos de nanotubos de BN, pudiéndose así obtener una capacidad de adsorción de H_2 hasta de 4.2% en peso, a 10 MPa (Tang *et al.*, 2002).

Métodos típicos para almacenar el hidrógeno involucran el almacenamiento del gas comprimido, hidrógeno licuado, la quimisorción en forma de hidruros metálicos o fisorción usando adsorbentes de alta área específica. Por sus capacidades de adsorción, el carbono nanoporoso CM-MCM48 (sección 2.3.1.1) presenta alta área específica y estrecha distribución de diámetros de poro, por lo que es un buen candidato para estudiar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

5.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La capacidad de almacenamiento de hidrogeno de muestras de carbono nanoporoso CM-MCM48 fue medida volumetricamente con un aparato Sievert, un dispositivo especialmente diseñado con un pequeño reservorio y volumen de la celda de la muestra y, por lo tanto, permite estudiar la adsorción de muestras con poca masa. En la Figura 5.2 se muestra una representación esquemática del sistema de medición; el aparato consiste de dos volúmenes conocidos: el reservorio y el portamuestra, los cuales están conectados a través de una válvula de alta presión.

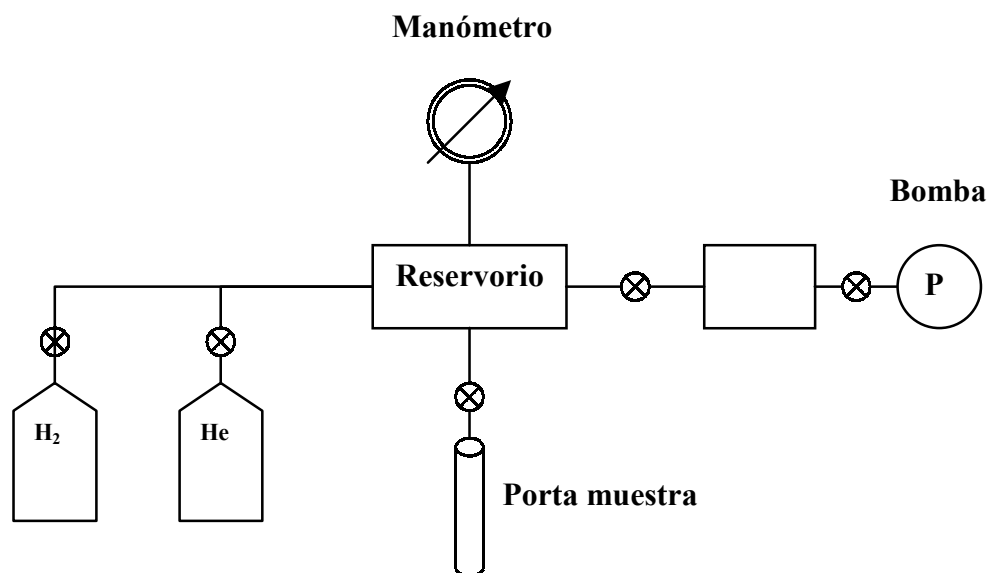


Figura 5.2 Representación esquemática del aparato de Sievert usado para medir la capacidad de almacenamiento de hidrogeno del carbono nanoporoso CM-MCM48.

Las medidas de adsorción fueron realizadas en un intervalo de presiones de 2 - 60 bar a las temperaturas de 298 K y 77K. El área específica de las muestras CM5A-8 y CM5B-9 son de 1646 m²/g y 946 m²/g, respectivamente (Tabla 2.2). La masa usada para medir la capacidad de almacenamiento de hidrógeno fue de 80 y 160 mg para CM5A-8 y CM5B-9, respectivamente.

Para realizar las mediciones a temperatura ambiente, el reservorio y el portamuestra son inmersos en un baño de agua a temperatura controlada, luego el reservorio es cargado con el hidrógeno (gas) a la presión deseada y después de que el equilibrio térmico es alcanzado, el número de moles de hidrógeno introducido puede ser calculado a partir de la ecuación de gas ideal corregida (ec. 5.1).

$$n = \frac{P_c V}{RT} \quad 5.1$$

donde:

$$P_c = P/Z$$

$$Z = A_0 + A_1 \cdot P + A_2 \cdot P^2 + \dots + A_n \cdot P^n$$

$$A_0 = 1.000547 - 6.07 \cdot 10^{-7} \cdot T$$

$$A_1 = 0.000912 - 1.0653 \cdot 10^{-6} \cdot T$$

$$A_2 = (7.373407 - 0.01901 \cdot T) \cdot 10^{-7}$$

Después, abriendo la válvula entre el reservorio y el portamuestra, la presión disminuye, lo cual ocurre debido a la expansión del gas en el mayor volumen y así la adsorción debida a la muestra es medida. La presión alcanza su valor de equilibrio termodinámico en muy poco tiempo, como es esperado para la adsorción física. El siguiente paso consiste en enfriar el portamuestra a 77K, mientras el reservorio está a temperatura ambiente, después del enfriamiento el valor de equilibrio de la presión de hidrógeno es medido. La disminución de la presión de hidrógeno se debe a dos factores: enfriamiento del gas y el incremento

de la adsorción de hidrógeno de la muestra a baja temperatura. Antes y entre cada paso de adsorción, el material adsorbente (CM-MCM48) ha sido evacuado y calentada a 473 K hasta que una presión de 10^{-6} mbar es obtenida, de tal manera que no hay hidrógeno residual adsorbido en la superficie del adsorbato. Por consiguiente, cada valor de presión-composición es determinado por una medición independiente.

La capacidad de almacenamiento del hidrógeno del carbono nanoporoso ha sido calculada comparando el valor de presión de equilibrio a 298K y 77K con los valores obtenidos para una muestra de referencia, la cual tiene el mismo volumen y es sujeta a las mismas condiciones experimentales. La muestra de referencia es sal de mar, la cual se asume que es inerte a la adsorción de hidrógeno. El volumen de las muestras es medido volumétricamente con Helio gaseoso, a través de una curva de calibración previamente obtenida con un material de densidad conocida. Las muestras de carbono nanoporoso tienen una densidad de helio ;aproximadamente de 2.1 g/cm^3 , para el cálculo del hidrógeno adsorbido, la ecuación de gas ideal corregida es usada hasta el segundo término (ec. 5.1).

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran las isothermas de adsorción de hidrógeno de los materiales CM5A-8 y CM5B-9 a temperatura ambiente (298 K) y a baja temperatura (77 K). A 298 K, acorde con la ley de Henry, hay una relación lineal entre la densidad adsorbida y la presión, la adsorción tipo Henry es indicativa de la adsorción de una monocapa diluida. A 77K ambos materiales presentan un comportamiento tipo Langmuir, el cual es típico de la adsorción de una monocapa en materiales nanoporosos. El valor de saturación, calculado de la ecuación de Langmuir, es de 2.7% en peso para la muestra CM5A-8 y 2.2% en peso para la muestra CM5B-9; estas capacidades de almacenamiento corresponden a un máximo de 1.6×10^{-3} y 2.3×10^{-3} % peso m^2/g , respectivamente, lo cual esta en buen acuerdo con la máxima concentración de hidrógeno (% peso) por unidad de área (m^2/g), 2.3 % peso m^2/g , calculada para una monocapa de carbono (Züttel *et al.*, 2004).

El mayor valor de almacenamiento corresponde a una presión de ca. 50 bar, pero a 10 bar más del 85% de la capacidad es alcanzada. Las isothermas han sido obtenidas de 5 mediciones de adsorción independientes, indicando una total reversibilidad en los cinco ciclos, por lo que se piensa que el proceso de almacenamiento está dominado por la fisisorción. Para mejorar la capacidad de almacenamiento del H_2 , debido a la adsorción física, es necesario disminuir el movimiento térmico de las moléculas de H_2 , por lo que las condiciones de trabajo a bajas temperaturas son ideales para la adsorción física. Las isothermas de adsorción fueron obtenidas en 5 mediciones diferentes, aparte de garantizar la confiabilidad de los resultados nos permite también conocer la estabilidad de la superficie de los materiales respecto a los rápidos procesos de carga – descarga a los que estaría sometido en condiciones de trabajo normales. Una alternativa para incrementar la cantidad de H_2 fisisorbido puede ser a través de la optimización de la morfología de las nanoestructuras del adsorbato. Por lo tanto, nuevos materiales basados en carbono pueden ser capaces de almacenar mayores

cantidades de hidrógeno en función de la porosidad, la morfología o microestructura y el área específica.

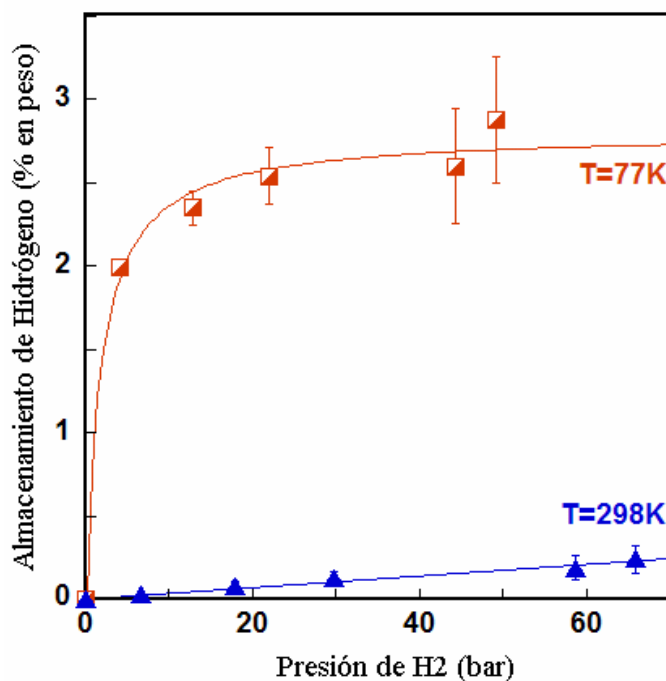


Figura 5.3 Almacenamiento de H₂ en función de la presión a dos temperaturas de trabajo de la muestra CM5A-8

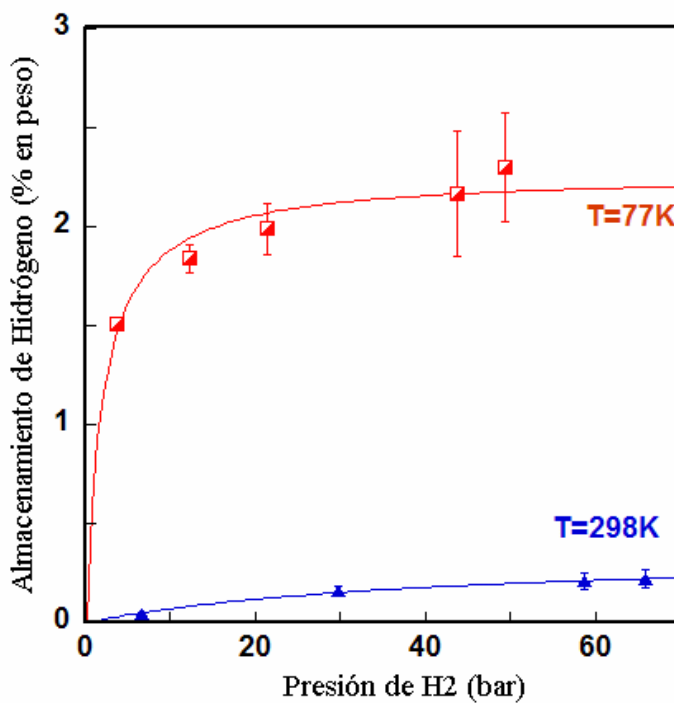


Figura 5.4 Almacenamiento de H₂ en función de la presión a dos temperaturas de trabajo de la muestra CM5B-9.

Un resumen de las propiedades texturales y de almacenamiento de hidrogeno se presentan en la Tabla 5.1. Aquí podemos ver que la diferencia en la capacidad máxima de almacenamiento, 2.7 % para la muestra CM5A-8 y de 2.2% para la muestra CM5A-9, puede estar relacionada con la diferencia de áreas, ya que la primera tiene un área específica de 1456 m²/g contra 987 m²/g de la segunda muestra.

Tabla 5.1 Propiedades texturales y de almacenamiento de hidrógeno de las muestras de carbono nanoporoso CM-MCM48

Muestra	Área m ² /g	Diámetro de Poros Promedio (nm)	Volumen Total de Poros (cc)	Almacenamiento 298 K (% en peso)	Almacenamiento 77 K (% en peso)
CM5A-8	1456	2.4	0.87	0.2	2.7
CM5B-9	987	2.3	0.56	0.2	2.2

Los resultados obtenidos con el material CM-MCM48 son comparables a los resultados obtenidos con carbones activados (Texier-Mandoki *et al.*, 2004) que tienen áreas similares (Carbon C, JM1 y Norit R0,8) los que presentan capacidades de adsorción de 2.6% en peso (Tabla 5.2); los carbones activados con áreas más grandes, por ejemplo, 3000 m²/g en el caso del Carbon B, presentan un incremento de la capacidad hasta alcanzar 4.5% en peso. Lo anterior confirma que para los materiales a base de carbono la capacidad de adsorción de H₂ esta íntimamente relacionada con el área específica, por lo que es necesario diseñar los métodos de preparación de materiales que permitan incrementar el área específica y así poder mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 5.2 Algunas características y capacidad de adsorción de hidrógeno para diferentes carbones activados (Texier-Mandoki *et al.*, 2004)

Muestra	Área específica total (m ² /g)	Volumen total de poro (cc/g)	Volumen de microporos* (N ₂) (cc/g)	Volumen de microporos* (CO ₂) (cc/g)	Capacidad de adsorción de H ₂ (% en peso)			
					1 bar	3 bar	7 bar	10 bar
Carbon C	1040	0.48	0.45	0.39	1.8	2.2	2.5	2.6
JM1	890	0.65	0.37	0.31	1.2	---	1.9	1.9
Norit R0.8	1320	0.65	0.54	0.33	1.6	---	---	2.6
PICACTIF SC	1700	1.04	0.7	0.37	1.9	2.4	3.0	3.0
Carbon A	2330	1.1	1.0	0.52	2.3	3.1	3.7	3.7
AX21	2421	1.14	1.03	0.56	2.4	3.2	3.8	4.0
Carbon B	3000	1.6	1.3	0.60	2.5	3.4	4.2	4.5

* Calculado de la ecuación Dubinin-Radushkevitch

Los carbones nanoestructurados ordenados con diferentes propiedades texturales (Tabla 5.3) que fueron obtenidos a partir de los silicatos MCM-48 y SBA-15, usando diferentes precursores de carbono, presentan capacidades de almacenamiento entre 1 y 2% a una presión de 0.1 MPa, pero se pueden incrementar hasta 3.5% a una presión de 1 MPa (Gadiou *et al.*, 2005); también en estos casos la mayor capacidad de adsorción la presentaron las muestras con mayor área específica (2390 m²/g) que corresponde a la muestra CS48 (Figura 5.5).

Tabla 5.3 Características texturales de carbones nanoestructurados ordenados (Gadiou *et al.*, 2005)

Muestra	Área específica total (m ² /g)	Volumen total de poro (cc/g)	Volumen de microporos (N ₂) (cc/g)	Diámetro de poro BJH (nm)	Volumen de microporos (CO ₂) (cc/g)	Diámetro de poro DR (nm)
CP15	754	0.5	0.23	3.34	0.26	0.85
CS15	1200	0.9	0.41	3.84	0.27	0.92
CPr15	711	0.76	0.2	4.78	0.09	1.04
CS48	2390	1.22	0.68	2.82	0.36	0.98
CP48	1130	0.64	0.33	4.02	0.18	0.92

Como ya se comentó en la sección 5.1, los nanotubos de carbono presentan propiedades de almacenamiento de H₂ muy altas, pero estos resultados son motivo de controversia. Uno de los pocos resultados en los que se estudian varios tipos de nanotubos es presentado por Gundiah (2003), en donde sólo los nanotubos de carbono de varias capas (MWNT), sintetizados por la pirolisis de ferroceno y pireno, son los que mostraron importantes capacidades de adsorción, entre 2.5 y 3.5%, en cambio los otros casos muestran que la adsorción no pasa de 0.7% (Figura 5.6)

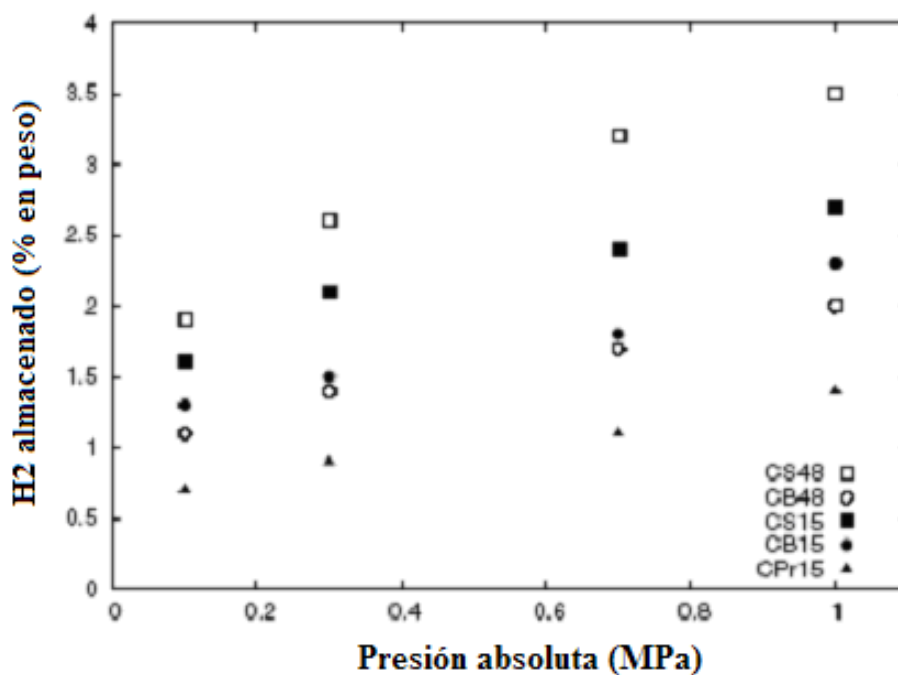
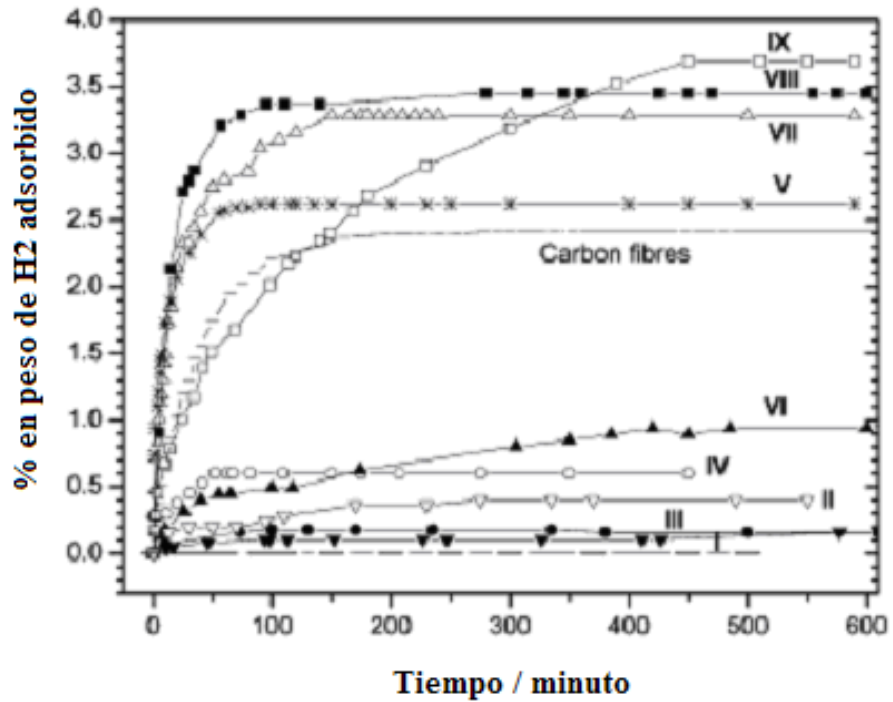


Figura 5.5 Capacidad de adsorción de hidrógeno de materiales nanoestructurados de carbono a 77K como una función de la presión (Gadiou *et al.*, 2005).



- I. SWNTs sintetizados por el método de arco eléctrico (tratado con HNO₃ concentrado).
- II. MWNTs sintetizado por la pirolisis de acetileno.
- III. MWNTs sintetizado por la pirolisis de acetileno (tratado con HNO₃ concentrado).
- IV. MWNTs sintetizados por el método de arco eléctrico.
- V. Manojos de MWNT alineados sintetizados por la pirolisis de ferroceno.
- VI. Manojos de MWNT alineados sintetizados por la pirolisis de ferroceno (tratado con ácido).
- VII. Manojos de MWNT alineados sintetizados por la pirolisis de ferroceno y acetileno.
- VIII. Manojos de MWNT alineados sintetizados por la pirolisis de ferroceno y acetileno (tratado con ácido).

Figura 5.6 Cantidad de hidrógeno adsorbido, en % peso, como una función del tiempo para varias nanotubos de carbono (Gundiah *et al.*, 2003)

5.4 CONCLUSIONES

El uso del hidrogeno en celdas de combustibles requiere un adecuado medio de almacenamiento del hidrógeno. En la actualidad la investigación sobre celdas de combustible está basada principalmente en membranas poliméricas intercambiadoras de protones. El hidrógeno es obtenido a partir de hidruros metálicos (almacenados) después de una reacción electroquímica. Sin embargo, la principal limitante en este tipo de sistemas lo representa el catalizador, compuesto por metales nobles (Pt) de alto costo y baja resistencia a la desactivación por impurezas (CO) ó agua que se generan como productos secundarios de la reacción, lo cual puede bajar drásticamente la actividad. El uso de sistemas de almacenamiento de hidrógeno de estado sólido basados en carbono nanoporoso como el CM-MCM48 presentado en este trabajo, puede ser un medio seguro y eficiente para el almacenamiento del hidrógeno.

Materiales ligeros de carbono nanoporoso presentan propiedades importantes para el desarrollo de celdas de combustible de estado sólido que pueden tener un alto interés comercial. Algunas publicaciones previas indican que las capacidades de almacenamiento útil solo pueden ser alcanzadas a temperaturas criogénicas y/o altas presiones (Ye *et al*, 1999; Liu *et al*, 1999), pero en la actualidad esto no representa un impedimento práctico para poder ser usadas en unidades móviles.

El carbono nanoporoso CM-MCM48 presenta un arreglo periódico de canales y altas áreas específicas (1646 m²/g) siendo capaz de almacenar eficientemente hasta 2.7% de H₂ a 77K, bajo un mecanismo de fisisorción. El material nanoporoso CM-MCM48 fue probado tal y como se sintetizó, es decir que no se realizaron modificaciones posteriores, por ejemplo, el dopado de la superficie con partículas metálicas de metales nobles (Borgschulte *et al.*, 2006) para incrementar su capacidad de adsorción de hidrógeno a través de procesos como el “spillover” (Lucking *et al*, 2004). Un material presente propiedades sobresalientes de fisisorción permite realizar modificaciones que incrementen su

capacidad de almacenamiento de hidrógeno, por ejemplo, tratamiento mediante químicos con ácidos, o mediante la intercalación superficial de elementos alcalinos, por ejemplo, Li o K; otra posibilidad es el depósito de elementos nobles como el Pt, los que muestran una gran afinidad hacia el hidrógeno

Debido a las ventajas de la fisisorción, su reversibilidad y rápida cinética en el proceso, es muy importante investigar nuevos materiales nanoporosos de carbono con alta área específica y una morfología de partícula optimizada a nivel nanométrico para tratar de mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. También, se puede pensar en modificar la superficie del material CM-MCM48 con metales alcalinos para incrementar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, por ejemplo, se han reportado capacidades hasta de 14 al 20% en peso en nanotubos de carbono dopados con Li y K (Chen *et al*, 1999)

5.5 REFERENCIAS

- Ahn, C. C., Ye, Y., Ratnakumar, B. V., Witham, C., Bowman, R. C. & Fultz, B. **1998** Hydrogen Desorption and Adsorption Measurements on Graphite Nanofibers, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3378-3380.
- Bogdanovic, B., Brand, R.A., Marjanovic, A., Schwickardi, M. & Tolle, J. **2000** *J. Alloys Compounds*, **36**, 58.
- Borgschulte, A., Westerwaal, R.J., Rector, J.H., Schreuders, H., Dam, B. & Griessen, R. **2006** Catalytic Activity of Noble Metals Promoting Hydrogen Uptake, *J. Catal.* **239**, 263–271.
- Browning, D. J., Gerrard, M. L., Lakeman, J. B., Mellor, I. M., Mortimer, R. J. & Turpin, C. **2002** Studies into The Storage of Hydrogen in Carbon Nanofibers: Proposal of a Possible Reaction Mechanism, *Nano Lett.* **2**, 201-205.
- Chahine, R., & Bose, T. K. **1992** Low Pressure Adsorption Storage of Hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* **19**, 161-164.
- Chahine, R., & Benard, P. **1998** Performance Study of Hydrogen Adsorption Storage Systems, *Proc. 12th World Hydrogen Energy Conf.* 979.
- Chambers, A., Park, C., Baker, R. T. K. & Rodriguez, N. M. **1998** Hydrogen storage in graphite nanofibers, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4253-4256.
- Chen, P., Wu, X., Lin, J. & Tan, K. L. **1999** High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubos under ambient pressure and moderate temperatures, *Science* **285**, 91-93.

- Chen, Y., Shaw, D. T., Bai, X. D., Wang, E. G., Lund, C., Lu, W. M. & Chung, D. D. L. **2001** Hydrogen storage in aligned carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2128-2130.
- Cheng, H. M., Yang, Q. H. & Liu, C. **2001** Hydrogen Storage in carbon nanotubes *Carbon* **39**, 1447-1454.
- Chun, H., Dybtsev, D. N., Kim, H. & Kim, K. **2005** Synthesis, X-ray Crystals Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials, *Chem. Eur. J.* **11**, 3521 – 3529.
- Das, L. M. **1996** On-Board Hydrogen Storage Systems for Automotive Application, *Int. J. Hydrogen Energy* **21**, 789-800.
- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H. Bethune, D. S. & Heben, M. J. **1997** Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nature* **386**, 377-378.
- Dillon, A. C. & Heben, M. J. **2001** Hydrogen Storage Using Carbon Adsorbents: Past, Present and Future, *Appl. Phys. A* **72**, 133-142.
- Ding, R. G., Lu, G. Q. Yan, Z. F. & Wilson, M. A. **2001** Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 7-29.
- Gadiou, R., Saadallah, S-E, Piquero, T., David, P., Parmentier, J. & Vix-Guterl, C. **2005** The Influence of Textural Properties on the Adsorption of Hydrogen on Ordered Nanostructured Carbons, *Microporous and Mesoporous Materials* **79**, 121–128.

- Gogotsi, Y., Dash, R. K., Yushin, G., Yildirim, T., Laudisio, G. & Fischer, J. E. **2005** Tailoring of Nanoscale Porosity in Carbide-Derived Carbons for Hydrogen Storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16006 – 16007.
- Gundiah, G., Govindaraj, A., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K. S. & Rao, C. N. R **2003** Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes and Related Materials, *J. Mater. Chem.* 13, 209-213.
- Gupta, B. K. & Srivastava, O. N. **2000** Synthesis and Hydrogenation Behavior of Graphitic Nanofibres, *Int. J. Hydrogen Energy* 25, 825-830.
- Gupta, B. K. & Srivastava, O. N. **2001** Further Studies on Microstructural Characterization and Hydrogenation Behavior of Graphitic Nanofibers, *Int. J. Hydrogen Energy* 26, 857-862.
- Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M. Dettlaff-Weglikowska, U., Quintel, A., Duesberg, G. S., Choi, Y.-M., Downes, P., Hulman, M., Roth, S., Stepanek, I. & Bernier, P. **2001** Hydrogen Storage in Sonicated Carbon Materials, *Appl. Phys. A* 72, 129-132
- Hou, P.-X., Yang, Q.-H., Bai, S., Xu, S.-T., Liu, M. & Cheng, H.-M. **2002** Bulk Storage Capacity of Hydrogen in Purified Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 106, 963-966.
- Hubner, O., Gloss, A., Fichtner, M. & Klopfer, W. **2004** On the Interaction of Dihydrogen with Aromatic System, *J. Phys. Chem. A* 108, 3019 – 3023.
- Lamari, M., Aoufi, A., Malbrunot, P. & Pentchev, I. **1997** Storage of Hydrogen by Adsorption at Room Temperature: Realistic Way of Storage, *Proc. 8th Canadian Hydrogen Workshop*, p. 352.

- Lee, H., Kang, Y. S., Kim, S.H. & Lee, J. Y. **2002** Hydrogen Desorption Properties of Multiwall Carbon Nanotubes with Closed and Open Structures, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 577-579.
- Li, X., Zhu, H., Ci, L., Xu, C., Mao, Z., Wei, B., Liang, J. & Wu, D. **2002** Hydrogen Uptake Graphitized Multi-Walled Carbon Nanotubes Under Moderate Pressure and at Room Temperature, *Carbon* **39**, 2077-2079.
- Li, Y. & Yang, R. T. **2006** Significantly Enhanced Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks via Spillover, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 726-727.
- Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M. & Dresselhaus, M. S. **1999** Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature, *Science* **286**, 1127-1129.
- Lueking, A. & Yang, R. T. **2002** Hydrogen Spillover from a Metal Oxide Catalyst onto Carbon Nanotubes – Implications for Hydrogen storage, *J. Catal.* **206**, 165-168.
- Lueking, A. & Yang, R. T. **2003** Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes: Residual Metal Content and Pretreatment Temperature, *Am. Inst. Chem. Eng.* **49**, 1556-1568.
- Lueking, A. & Yang, R. T. **2004** Hydrogen Spillover to Enhance Hydrogen Storage—Study of the Effect of Carbon Physicochemical Properties, *Applied Catalysis A: General* **265**, 259-268.
- Pan, L., Sander, M. B., Huang, X., Li, J., Smith, M., Bittner, E., Bockrath, B. & Johnson, J. K. **2004** Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1308-1309.

- Panella, B., Hirscher, M. **2005** Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals, *Adv. Mater.* 17, 538 – 541.
- Pinkerton, F. E., Wicke, B. G., Olk, C. H., Tibbetts, G. G., Meisner, G. P., Meyer, M. S. & Herbst, J. F. **2000** Thermogravimetric Measurements of Hydrogen Adsorption in Alkali-Modified Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 104, 9460-9467.
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., **2003** Hydrogen Storage in Microporous Metal Organic Frameworks, *Science* 300, 1127 –1129.
- Rowsell, J . L. C., Millward, A. R., Park, K. S., Yaghi, O. M. **2004** Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5666 – 5667.
- Tang, C., Bando, Y., Ding, X., Qi, S & Golberg, D. **2002** Catalyzed Collapse and Enhanced Hydrogen Storage of BN Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 14550-14551.
- Texier-Mandoki, N., Dentzer, J., Piquero, T., Saadallah, S., David, P., Vix-Guterl, C. **2004** Hydrogen Storage in Activated Carbon Materials: Role of the Nanoporous Texture, *Carbon* 42, 2744-2747.
- Tibbetts, G. G., Meisner, G. P. & Olk, C. H. **2001** Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes, Filaments, and Vapor-Grown Fibers, *Carbon* 39, 2291-2301.
- Wang, Q. & Johnson J. K. **1999** Molecular Simulation of Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes and Idealized Carbon Slit Pores. *J. Chem. Phys.* 110, 577-586.

Yang, R. T. **2000** Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes—Revisited, *Carbon* 38, 623-641.

Ye, Y., Ahn, C. C., Witham, C., Fultz, B., Lui, J., Rinzler, A. G., Colbert, D., Smith, K. A. & Smalley, R. E. **1999** Hydrogen Adsorption and Cohesive Energy of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2307-2309.

Zandonella, C. **2001** Is it all just a pipe dream?, *Nature* 410, 734-735.

Züttel, A. **2003** Materials for Hydrogen Storage, *Materials Today* 6, 24-33.

Capítulo 6.

Nanoesferas porosas de BN: propiedades de emisión de campo

6.1 ANTECEDENTES

Conforme los tubos de rayos catódicos están siendo reemplazados por pantallas planas crece el interés por materiales emisores de campo (Talin *et al.*, 2001). Dispositivos de emisión de campo (FED) son muy similares a los tubos de rayos catódicos, sin embargo son solo de unos pocos milímetros de espesor. En lugar de usar un cañón de electrones, un FED usa un gran arreglo de finas puntas de metal o nanotubos de carbono (los cuales son los más eficientes emisores de campo conocidos), los cuales están colocados detrás de cada punto de la pantalla de fósforo, para emitir electrones a través de un proceso conocido como emisión de campo. Por ello es necesario desarrollar materiales con propiedades de emisión de campo que sean más favorables en la relación costo beneficio, así como más baratos y robustos.

La emisión de campo es un proceso en el cual los electrones son emitidos bajo condiciones de altos campos eléctricos desde la superficie de un sólido, por efecto túnel a través de la barrera de potencial de su superficie. Este proceso de tunelamiento mecánico cuántico es un importante mecanismo para delgadas barreras como las que están presentes en las uniones metal-semiconductor o semiconductores altamente dopados. Desde su descubrimiento, el potencial de los nanotubos de carbono como emisores de campo fue evidente (Chernozatonskii *et al.*, 1995; de Heer *et al.*, 1995) y con el desarrollo del método catalítico de deposición química (CVD, por sus siglas en inglés), se ha logrado la deposición controlada de nanotubos de carbono sobre diversos sustratos vía el modelado catalítico.

Los nanotubos de carbono son materiales que han marcado la pauta en la nanociencia y nanotecnología, debido a sus posibles aplicaciones en varias disciplinas. En particular, avances significativos han sido realizados en dispositivos de emisión de campo (FED, por su siglas en inglés) formadas por nanotubos de carbono que son estables química y mecánicamente, pueden ser semiconductores o metales (Choi *et al.*, 1999; de Heer *et al.*, 1995; Javey, *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2001). De hecho, la emisión de corriente alta y estable, bajo voltaje de encendido, y un gran factor de mejoramiento del campo de los nanotubos de carbono abrieron nuevos campos de aplicación en dispositivos basados en CNT como fuentes de Rayos X, lámparas luminiscentes y amplificadores de electrones (Yue *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2002; Saito *et al.*, 1998).

La emisión de electrones desde una punta de nanotubos de carbono bajo un fuerte campo eléctrico ha sido bien descrita por la ecuación de Fowler-Nordheim (F-N).

$$J = CE^2 \exp(-6.72 \times 10^7 \phi^{3/2} (\beta E)^{-1}) \quad 6.1$$

y por supuesto

$$I = J A \quad 6.2$$

donde

J : Densidad de corriente

I: Corriente

E: Campo eléctrico aplicado

ϕ : Función de trabajo

β : Factor de mejoramiento local

A: Área del emisor

C: Constante y

S: pendiente = $-6.72 \times 10^7 \phi^{3/2} \beta^{-1}$

Esta ecuación basada en la mecánica cuántica es muy útil para la obtención de dos parámetros físicos: la función de trabajo (ϕ) y el factor de mejoramiento (β), de la pendiente de la ecuación F-N (6.1) linealizada, que ha sido ampliamente utilizado en la interpretación el bajo voltaje de encendido de una punta de nanotubos de carbono. Sin embargo, una seria desventaja de esta interpretación es que la pendiente S ($S \sim \phi^{3/2} / \beta$) depende de la función de trabajo (ϕ) y el factor de mejoramiento (β), los cuales son dos parámetros experimentales desconocidos e inseparables para cada tipo de emisor.

En otras palabras, uno supone que conoce la función de trabajo como un avance para determinar el factor de mejoramiento del campo, una opción es usar el factor de trabajo para el carbono determinado a través del efecto fotovoltaico. Por esta razón, estudios previos han usado la función de trabajo del grafito para obtener el factor de mejoramiento del campo de la pendiente en la ecuación F-N para los nanotubos, exceptuando algunos intentos de medir directamente la función de trabajo de los sitios emisores (Suzuki *et al.*, 2001; Gao *et al.*, 2001). El factor de mejoramiento (β) originalmente fue planteado para explicar los efectos geométricos debidos a irregularidades en la superficie (por ejemplo, semiesferas, proyecciones cilíndricas, etc). Además, contaminantes superficiales son capaces de alterar la función de trabajo de la superficie, produciendo efectos similares al mejoramiento del campo.

En vista de la similitud estructural entre grafito y nitruro de boro hexagonal (HBN), es común discutir la morfología y mecanismos de formación de los nanotubos de BN en términos de algunos modelos diseñados para nanotubos de carbono. Sin embargo, los nanotubos de BN exhiben propiedades físicas y químicas únicas que son considerablemente diferentes a los nanotubos de carbono. Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono pueden variar de metálicos a semiconductores con una fuerte dependencia de su quiralidad y diámetro, mientras que los nanotubos de BN exhiben un comportamiento semiconductor relativamente uniforme, con una dependencia del ancho de banda

con la configuración geométrica. En contraste a la intensa reducción química natural del carbono, BN tipo grafito es más estable, a altas temperaturas y a ambientes corrosivos.

El nitruro de boro (BN) es uno de los materiales más importantes que no son óxidos. Existe en la forma de BN hexagonal (HBN), BN cúbico (CBN), BN turboestrático (TBN), BN con estructura tipo wurtzita (WBN), BN romboedro (RBN), BN explosivo (EBN) (Thomas *et al.*, 1962). HBN y CBN son las dos formas principales de los nitruros de boro. Las características comunes son la alta conductividad térmica, la alta resistividad eléctrica y son químicamente inertes. HBN es un material tipo grafito (Geick *et al.*, 1966), el cual tiene aplicaciones potenciales para los crisoles de alta temperatura, fibras, recubrimientos y lubricantes. CBN es un material tipo diamante, que tiene el ancho de banda más alto entre todos los materiales con enlaces covalentes hasta ahora conocidos. Por lo tanto, es un material prometedor para aplicaciones en la región ultravioleta (Mishima *et al.*, 1988).

Nitruro de boro hexagonal (HBN) es otro material laminar con la estructura muy similar al grafito, tiene laminas de anillos hexagonales con enlaces tipo sp^2 separados por 3.33 Å. Los parámetros de la celda de HBN ($a = 2.504$ Å, $c = 6.660$ Å) son cercanos al grafito ($a = 2.464$ Å, $c = 6.708$ Å). Dentro de los planos basales cada boro está conectado a tres átomos de nitrógeno y viceversa (Banhart *et al.*, 1994), además los enlaces B – N son covalentes con una distancia de enlace 1.44 Å. Entre las laminas, cada átomo de boro interactúa con un átomo de nitrógeno a través de fuerzas de Van der Waals (Terrones *et al.*, 2001). BN puede doblarse y enrollarse para formar estructuras tipo fullereno y nanotubos (Terrones *et al.*, 1996; Cumings *et al.*, 2000), lo que ha motivado la investigación de una nueva línea de materiales de BN tipo fullereno.

Comparado con el grafito, HBN es un perfecto aislante con un ancho de banda de 5.8 eV (Zunger *et al.*, 1976), aunque estudios más recientes dispersan estos valores en el intervalo 3.6 a 7.1 eV (Solozhenko *et al.*, 2001), mientras que el grafito es un semi-metal (traslapamiento de banda = 0.04 eV) (Dresselhaus *et al.*, 1996).

La energía del ancho de banda de CBN generalmente es mayor a 6.4 eV (Chrenko, 1974). Las propiedades de luminiscencia, tanto de cristales de BN como de películas policristalinas de BN, han sido investigadas por varios métodos, tales como cátodoluminiscencia (CL), fotoluminiscencia (PL), termoluminiscencia, electroluminiscencia, e ionoluminiscencia. Los resultados reportados mostraron que CBN tienen prometedoras características ópticas, pero la dificultad en la preparación limita su uso.

Numerosos avances en la síntesis de los nanotubos de los BN se han alcanzado durante los 10 años pasados. Por ejemplo, nanotubos de BN ahora se producen usando técnicas de descarga de arco eléctrico (Losieau *et al.*, 1996; Cumings *et al.*, 2000), métodos de deposición de vapor químico (CVD) (Lourie *et al.*, 2000; Tang *et al.*, 2002), reacciones de sustitución (Han *et al.*, 1998), crecimiento catalítico (Tang *et al.*, 2003), irradiación de electrones (Banhart *et al.*, 1994; Golberg *et al.*, 1998), molienda de bolas (Chen *et al.*, 1999; Huang *et al.*, 2002), ablación laser (Boulanger *et al.*, 1995; Laude *et al.*, 2000; Golberg *et al.*, 1996), método de confinamiento en moldes (Shelimov *et al.*, 2000; Vinu *et al.*, 2005)) y el método de co-pirolisis (Xu *et al.*, 2003).

Propiedades de transporte eléctrico de nanotubos de nitruro de boro fueron analizadas in situ en un microscopio electrónico de transmisión, midiendo corrientes estables en una geometría de emisión de campo (Cumings *et al.*, 2004). Las nanopartículas de BN en películas de 20 nm de espesor sintetizadas sobre sustratos de Si funcionaron como emisores de campo a campos eléctricos de encendido de 8.3 V/ μm (Sugino *et al.*, 2003), las características de emisión de

campo pueden ser mejoradas si se deposita la película de BN sobre una muestra de nanofibra de grafito (Kimura *et al.*, 2003) o al bajar el campo eléctrico de encendido si se cambia el sustrato por acero inoxidable con Ti (Funakawa *et al.*, 2004). Modelos teóricos predicen mejores corrientes de emisión en nanocristales de nitruro de boro cúbico comparados a los granos de BN cúbico en macroscópico (Wang *et al.*, 2003).

La utilidad del carbono activado sugiere que un análogo, BN “activado”, exhibiendo un alto grado de porosidad y una área superficial interpartícula extendida, puede ser equivalente en importancia científica y económica. Aunque convencionalmente las partículas y películas producidas de BN no son porosas, algunos progresos se han realizado para mejorar su porosidad (Han *et al.*, 2004). Desgraciadamente, las rutas de síntesis asociadas normalmente emplean precursores moleculares basados en boranos, los cuales son caros y altamente tóxicos, haciendo estas rutas poco atractivas para una producción en alto volumen. Nanotubos de carbono y carbón activado tienen alta área específica donde pueden reaccionar gases como el óxido de boro y nitrógeno; basados en todas las anteriores similitudes es posible que algunas reacciones de sustitución puedan ser usadas para sintetizar eficientemente BN de alta área específica y morfología definida, usando partículas de carbono nanoporoso (Ryoo *et al.*, 1999; Terrés *et al.*, 2005) como moldes moleculares.

Con el fin de desarrollar nuevos catalizadores y dispositivos de almacenaje del gas es necesario la producción de materiales con baja densidad que exhiben alta área específica, capaces de adsorber gases y estables a altas temperaturas en atmósferas del oxígeno. Materiales de carbono son una alternativa para tener estructuras porosas que sean capaces de almacenar moléculas de H₂ (Hirscher, *et al.* 2001; Terrés *et al.*, 2005). Desgraciadamente, estas estructuras de carbono no son estables a altas temperaturas en aire o bajo ambiente químico corrosivo. Por estas razones, nanomateriales cerámicos porosos con áreas específicas relativamente grandes se convierten en una alternativa interesante.

6.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

20 mg de partículas esféricas de carbono nanoporoso (CM-MCM48, sección 2.3.1.1) fueron colocadas en el centro de un disco grafitico de 15 mm de diámetro, conteniendo una pequeña hendidura a la mitad y numerosas perforaciones de 1.5 mm de diámetro alrededor. El disco fue colocado en un pequeño crisol de grafito el cual contenía en el fondo 400 mg de B_2O_3 en polvo (Aldrich Co.). El crisol fue entonces lentamente calentado hasta 1700 °C bajo un flujo de nitrógeno (2-3 L/min) dentro de una estufa de inducción de alta frecuencia (Golberg *et al.*, 2000). El material resultante fue subsecuentemente recocido por 30 min en flujo de N_2 dejándose enfriar a temperatura ambiente.

Estudios de microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) de los productos obtenidos fueron realizados en un microscopio JEOL de emisión de campo JEM-3000F operado a 300 kV, equipado con un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS) Gatan 766 2D-Dig PEELS, y en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo de alta resolución con filtrado de energía (HRTEM, JEOL-3100F; filtro Omega) con una resolución espacial estimada de imágenes por filtrado de energía de aproximadamente 1.0 nm. La estructura porosa de las muestras fue determinada a 77K con un analizador de adsorción volumétrico, Micromeritics ASAP-2000, usando N_2 como el adsorbente. El área específica fue determinado usando la ecuación de BET y el volumen total de poro fueron obtenidos a una presión relativa de 0.99. La distribución de tamaño de poro fue obtenida usando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

Las mediciones de emisión de campo de las nanoesferas de BN en polvo fueron realizadas en un dispositivo de emisión estándar. Aproximadamente un área de 10mm x 10 mm de nanoesferas de BN fue pegada a una cinta adhesiva conductora y presionado firmemente con una platina de vidrio (ningún intento se hizo por alinear la estructura). Una pequeña fracción de las esferas fue realizada de la cinta para extender sus puntas varias micras por encima de la superficie. Las características de emisión de campo de la macro-película fueron medidas en una

cámara de vacío evacuada aproximadamente a 10^{-8} Torr. Un espaciado local igual a cero entre la superficie de la muestra y el ánodo del electrodo (rodillo de Al de 1.2 mm de diámetro) fue determinado de manera precisa predisponiendo el ánodo de Al a ~ 0.5 V moviéndolo hacia la superficie de la cinta hasta establecer una corriente de contacto, la cual fue registrada con un dispositivo Keithley-237; entonces, el espaciado entre la película y el ánodo fue cuidadosamente ajustado con ayuda de un goniómetro, el cual tiene un paso de 5 μm . Durante los experimentos, el espaciado entre el ánodo y la película de nanoesferas fue variada entre los 200 y 500 μm , y el ánodo fue gradualmente polarizado hasta los 1100 V durante el continuo registro de las curvas $I-V$.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (Figura 6.1) nos permiten ver las partículas de BN preparadas en este trabajo, son esféricas con uniformidad en la forma y tamaño de las mismas (Figura 6.1a), a diferentes ampliaciones y tipo de agregación (Figura 6.1b-f), inclusive podemos ver un agregado de partículas, como las usadas para estudiar el efecto de emisión de campo (Figura 6.1e).

Las imágenes de BN obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión muestran que las partículas esféricas son corrugadas, con poros y listones de planos de BN saliendo (Figura 6.2a), similares a los observados en el carbono nanoporoso CM-MCM48, que fue usado como material base (Figuras 2.41c y 2.42c). Las mediciones de EELS nos revelan la presencia de B y N exclusivamente, en los planos de los listones (Figura 6.2b), por lo que se puede asegurar que tenemos nanoestructuras porosas de BN. Los espectros de EELS muestran los bordes de energía localizados a 188 eV y 401 eV, estos corresponden a las excitaciones de los electrones de la capa-K del B y N, respectivamente. La presencia de carbono no fue observada, en algunos casos

podríamos tener trazas de C, posiblemente debido a la contaminación del microscopio, comúnmente observada durante observaciones en microscopio electrónico de transmisión.

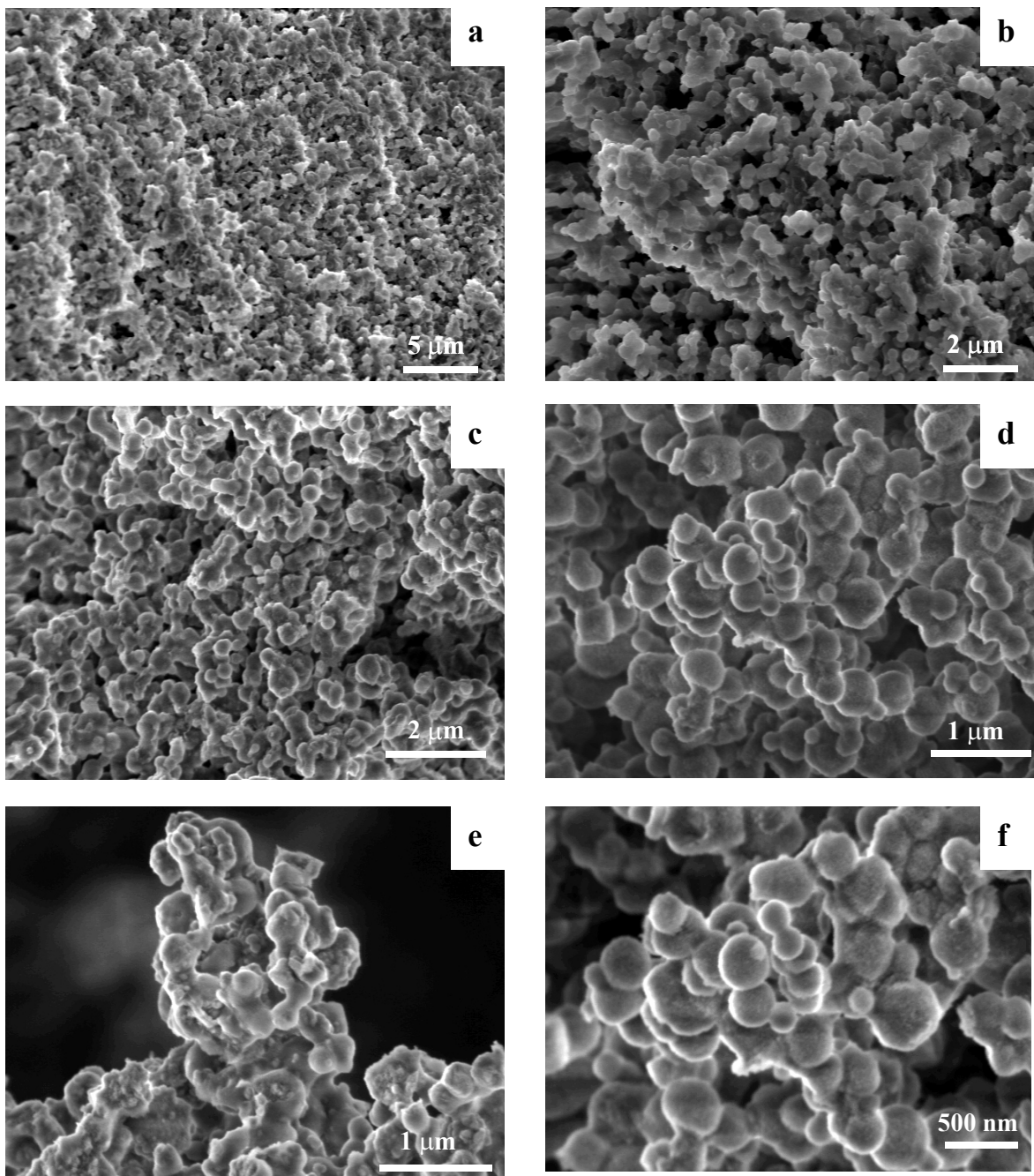


Figura 6.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en las que se muestra la presencia de partículas esféricas uniformes de BN en el intervalo de 100 – 500 nm.

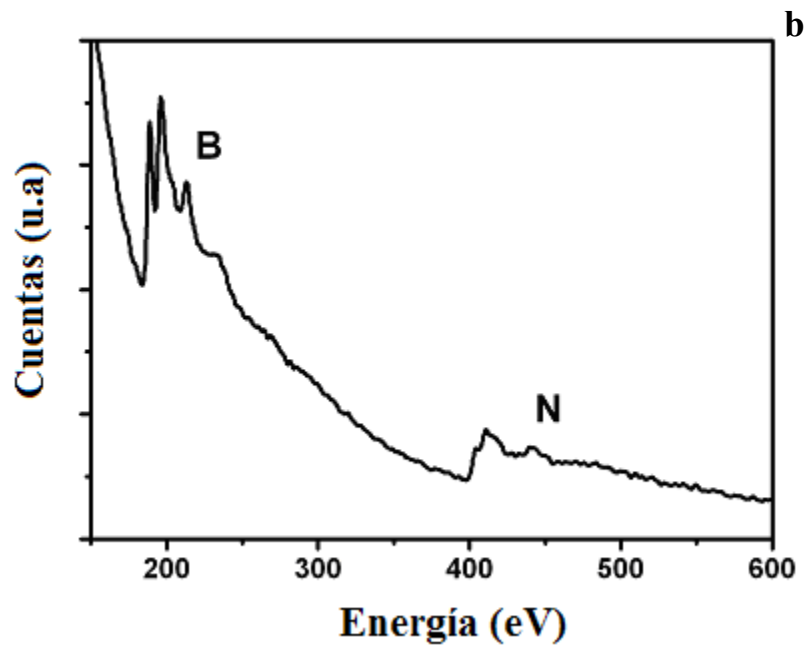
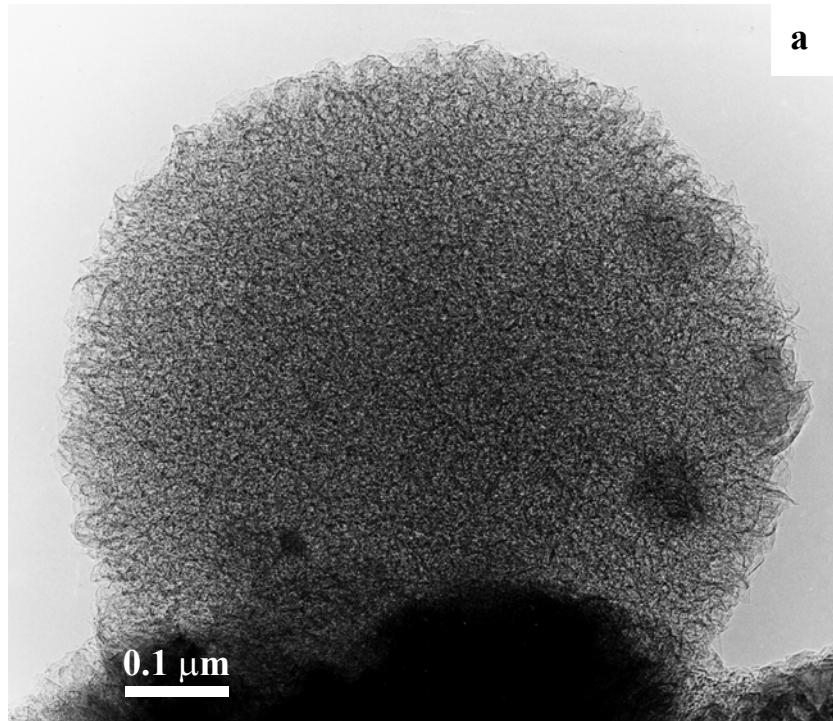


Figura 6.2 (a) Partícula esférica corrugada en la que se puede apreciar la presencia de poros y listones (b) su respectivo espectro de EELS en el que se comprueba que es BN.

Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestran el núcleo de las esferas de BN notoriamente formado por listones de BN ondulados e interconectados entre sí, constituidos típicamente de 2 - 4 planos de BN (Figura 6.3 a y b). Un acercamiento de la superficie exterior de las esferas indica la presencia de bordes expuestos de BN presentes en los listones desdoblados (Figura 6.3 c y d). La fase corresponde a una morfología tipo “erizo” de las esferas, lo que hace pensar que los bordes pueden dar una alta reactividad a las esferas de BN, las cuales pueden ser usadas en el desarrollo de sensores, catalizadores, dispositivos de emisión de campo y compuestos cerámicos.

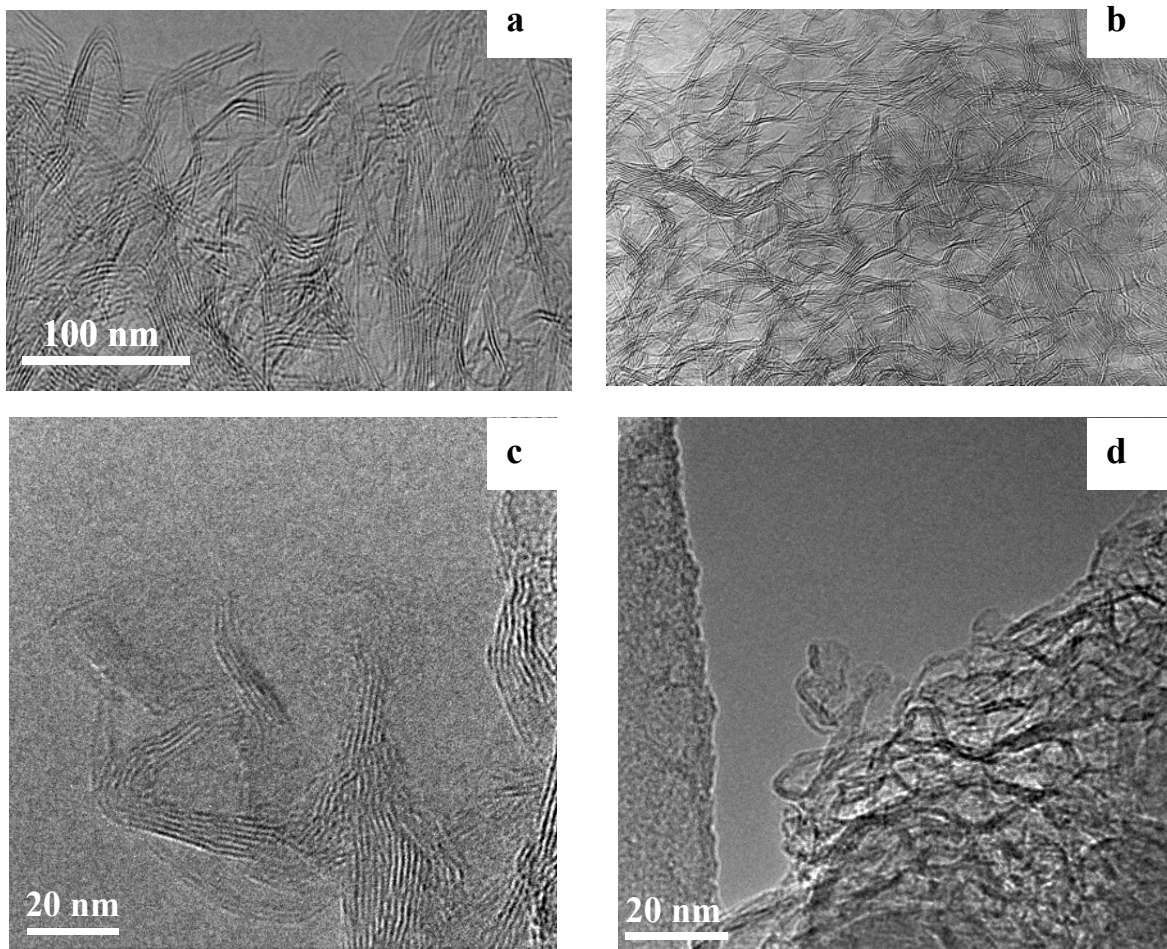


Figura 6.3 (a-b) Núcleo y (c-d) superficie exterior de la partícula esférica porosa de BN donde se pueden apreciar los listones de BN.

Para determinar el área específica de las esferas de BN, se realizaron mediciones de adsorción de N₂, obteniéndose áreas por el método BET de 290 m²/g, valor extremadamente alto comparado con los 168 m²/g de BN obtenido a partir de carbono activado (Han *et al*, 2004). La distribución de diámetro de poro usando el método BJH, indica un valor promedio de 3.6 nm aunque también se tienen poros de 2 nm (Figura 6.4).

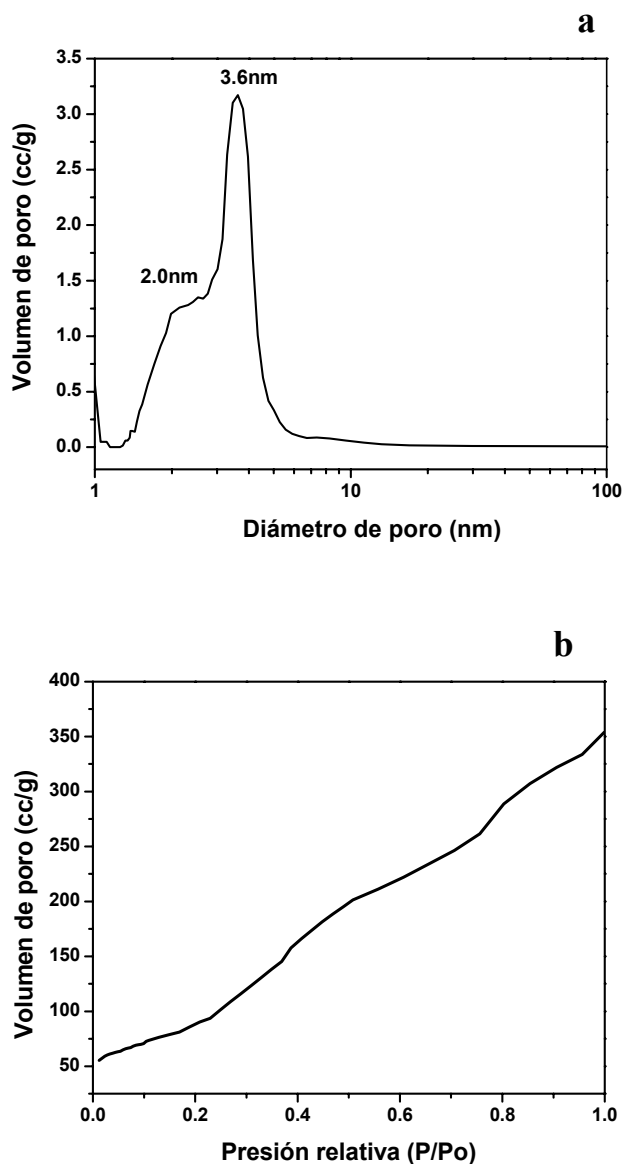


Figura 6.4 a) Distribución de diámetro de poro de esferas de BN y su b) isoterma de adsorción de N₂.

El carbono nanoporoso usado como molde para producir nanoesferas de BN, tienen tamaños de poro de 2.1 nm (Terrés *et al.*, 2005, sección 2.3.1.1), mientras que el BN esférico sintetizado en este trabajo también posee poros de 2.0 nm, pero minoritarios en comparación de los poros de 3.6 nm que se crearón. Ciertamente, el área específica del BN esférico (290 m²/g) es menor comparada al carbono esférico CM-MCM48 (1168 m²/g), pero mucho mayor que la reportada hasta el momento para BN (Han *et al.*, 2004). Debido al área específica elevada y al tamaño de poro relativamente pequeño observado en las nanoesferas de BN, se postula que este material es muy atractivo para fabricar dispositivos de almacenamiento de H₂.

Las nanoesferas de BN son emisores de electrones estables con bajos voltajes de encendido, 1.1 -1.3 V/μm (Figura 6.5), en comparación con otros trabajos en los que han usado películas de nitruro de boro hexagonal policristalino soportado sobre Si, en los que obtuvieron voltajes de encendido de 8.3 V/μm (Sugino *et al.*, 2003), e incluso bajar hasta 3 V/μm cuando se cambia el sustrato (Funakawa *et al.*, 2004); para el caso de nanotubos de carbono los voltajes de encendido varían entre 2.7 y 3.3 V/μm (Fan *et al.*, 1999). El bajo voltaje de encendido encontrado en las nanoesferas de BN puede deberse a la presencia de bordes salientes de BN (listones) sobre la superficie de las nanoesferas (Figura 6.3d), algunos de los cuales pudiesen contener impurezas de C.

Las mediciones fueron realizadas a distintos espaciamentos entre la superficie de la muestra y ánodo, obteniéndose una emisión en el intervalo entre 220 y 270 μm. El voltaje de inicio de la emisión varía en función de la distancia entre la muestra y el ánodo: 640 V para 230 μm, 540 V para 220 μm, 460 V para 260 μm y 340 V para 270 μm; el comportamiento de la curva $I - V$ es similar en todos los casos y la corriente de saturación es de ~ 0.01 A para todas las distancias.

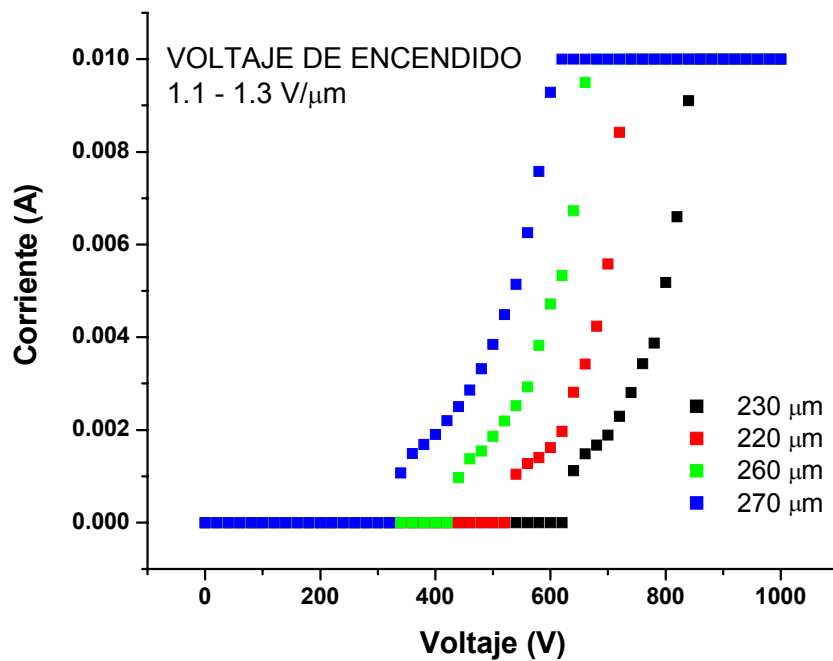


Figura 6.5 Voltajes de emisión de las esferas de BN en función de la distancia de separación.

6.4 CONCLUSIONES

Nanoesferas porosas de BN fueron sintetizadas a partir de nanoesferas de carbono poroso usando reacciones de sustitución a 1700 °C. Las nanoesferas de BN muestran una alta área específica (290 m²/g) y presenta actividad como emisores de campo con muy bajos voltajes de encendido (1.1 -1.3 V/μm).

La actividad como emisores de campo de las nanoesferas porosas de BN posiblemente sea debido a la presencia de bordes expuestos (listones) sobre la superficie de la nanoesfera. Por lo anterior, este material abre nuevas expectativas sobre las posibles aplicaciones de estructuras porosas de BN y pueden ser usado como componentes de materiales compuestos, fuentes de emisión de campo y dispositivos de almacenamiento de gases.

6.5 REFERENCIAS

- Banhart, F., Zwanger, M. & Muhr, H. J. **1994** The Formation of Curled Concentric-Shell Clusters in Boron Nitride Under Electron Irradiation, *Chem. Phys. Lett.* 231, 98-104.
- Boulanger, L., Andriot, B., Cauchetier, M. & Willaime, F. **1995** Concentric Shelled and Plate-Like Graphitic Boron Nitride Nanoparticles Produced by CO₂ Laser Pyrolysis, *Chem. Phys. Lett.* 234, 227-232.
- Chen, Y., Chadderton, L. T., Fitzgerald, J. & Williams, J. S. **1999** A Solid-State Process for Formation of Boron Nitride Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2960-2962.
- Chernozatonskii, L. A., Gulyeav, Y. V., Kosakovskaya, Z. Y., Sinitsyn, N. I., Torgashov, G. V. & Zakharchenko, Y. F. **1995** Electron Field Emission from Nanofilament Carbon Films, *Chem. Phys. Lett.* 233, 63-68.
- Chrenko, R. M. **1974** Ultraviolet and Infrared Spectra of Cubic Boron Nitride, *Solid State. Commun.* 14, 511-515.
- Choi, W. B., Chung, D. S., Kang, J. H., Kim, H. Y., Jin, Y. W. & Han I. T. **1999** Fully Sealed High-Brightness Carbon-Nanotube Field-Emission Display. *Appl. Phys. Lett.* 75, 3129-3131.
- Cumings, J. & Zettl, A. **2000** Mass-Production of Boron Nitride Double-Wall Nanotubes and Nanococoons, *Chem. Phys. Lett.* 316, 211-216.
- Cumings, J. & Zettl, A. **2004** Field Emission and Current-Voltage Properties of Boron Nitride Nanotubes, *Solid State Communications* 129, 661.

de Heer, W. A., Chatelain, A. & Ugarte D. A. **1995** Carbon Nanotube Field Emission Electron Source, *Science* 270, 1179-1180.

Conclusiones generales

Utilizando a diferentes silicatos nanoporosos como moldes moleculares se sintetizaron varios carbones nanoporosos con áreas específicas de hasta 1600 m²/g y una estrecha distribución de diámetros de poro. Cuatro diferentes métodos de síntesis fueron utilizados: en el primer método, la sacarosa se usó como fuente de carbono obteniendo los materiales CM-MCM48 y CM-SBA15, en el segundo método se empleó poliacrilonitrilo como fuente de carbono y se obtuvo carbono nanoporoso PAN-SBA-15; en los dos primeros métodos, las estructuras porosas de carbono obtenidas tienen áreas específicas mayores a los silicatos usados como moldes y se conserva la misma morfología. Con el tercer método se obtuvieron los materiales compuestos silicato-carbono nanoporosos PAN-MCM41 y PAN-MCM48; con la cuarta técnica se obtuvieron los materiales NiMoC-CNF-PAN-MCM41, NiC- CNF-PAN-MCM48 y NiC- CNF-Zeolita Y, los cuales están compuestos de un silicato nanoporoso, uno o dos carburos metálicos, poliacrilonitrilo pirolizado a 1000 °C y nanofibras de carbono.

Las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos en el cuarto método fueron evaluadas en la reacción de hidrodesintegración del n-octano. Los resultados obtenidos indican que el sistema es capaz de convertir n-octano a n-propano o n-heptano, dependiendo de la composición de los componentes presentes en la muestra con conversiones totales de hasta 14%. Estos materiales presentan alta estabilidad y resistencia a la desactivación y son una posibilidad real para ser usados en procesos de refinación del petróleo.

El carbono CM-MCM48, obtenido utilizando el método 1, presenta un alta estabilidad térmica de hasta 2800 °C, y el grado de grafitización puede ser variado en función de la temperatura del tratamiento. Como capacitor electroquímico de doble capa, el material combina propiedades de capacitor eléctrico de doble capa y de pseudocapacitancia obteniéndose una capacitancia máxima de 29.64 μF/g a

un voltaje de trabajo de 3.5 V y una eficiencia del 19.1%. Estos resultados indican que estos materiales mesoporosos de carbono pueden ser usados en aplicaciones que se requieran altas potencias. Para el almacenamiento de hidrógeno, el carbono nanoporoso CM-MCM48 mostró ser un material capaz de almacenar importantes cantidades, de hasta 2.7% en peso a 77 K a una presión de 50 bar, bajo un mecanismo de fisisorción.

Así como el carbono nanoporoso, CM-MCM48 fue sintetizado usando un silicato nanoporoso como molde molecular, este material también sirvió para obtener esferas de BN poroso a través de reacciones de sustitución con B_2O_3 y NH_3 . El BN sintetizado presenta áreas específicas de $290 \text{ m}^2/\text{g}$, mayores a las obtenidas por otros métodos. Debido a sus características estructurales, en las cuales se tienen planos de BN formado especie de listones, se encontró que este material se comporta como un buen emisor de electrones, obteniendo voltajes de encendido en el intervalo de $1.1 - 1.3 \text{ V} / \mu\text{m}$.

Es importante resaltar que todos los estudios sobre las posibles aplicaciones de los materiales nanoporosos de carbono obtenidos en la presente tesis fueron realizados en los materiales tal y como se sintetizaron. Cada posible aplicación es un estudio prospectivo que permitirá, en un futuro, realizar estudios más completos para desarrollar aplicaciones específicas. Por lo anterior, es grande la posibilidad de mejorar las propiedades físico-químicas de los materiales, para de esta manera mejorar los rendimientos energéticos de las aplicaciones estudiadas en este trabajo.

Las propiedades fisicoquímicas de las nanoestructuras de carbono obtenidas, ciertamente dependen de la naturaleza química de los componentes orgánicos e inorgánicos y de la sinergia entre sus componentes así como de su grado de organización y área específica ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$). De esta manera, el grado de accesibilidad y la curvatura de las mismas es un punto clave en el diseño de nuevos materiales nanoestructurados de carbono.

Perspectivas a futuro

Como las propiedades de los materiales de carbono nanoporoso y BN fueron estudiadas sin modificación alguna de las características estructurales originales, es posible modificarlas en un futuro cercano, para lo cual es necesario continuar con el estudio de las condiciones de síntesis de todos los materiales nanoporoso de carbono obtenidos en el presente trabajo, para incrementar su área específica y volumen de poro, ya que prácticamente todas sus aplicaciones dependen de esta propiedad.

Como catalizadores, un estudio dirigido a determinar el efecto de cada uno de los componentes del sistema en la reacción de hidrodesintegración de n-octano, así como el estudio cinético y de las condiciones experimentales de la reacción permitirán mejorar sus propiedades catalíticas, y por consiguiente los niveles de conversión y selectividad. Lo anterior también haría posible estudiar su posible aplicación en otras reacciones de interés.

Para mejorar las propiedades del carbono mesoporoso como capacitor electroquímico, es necesario la incorporación de algunos elementos alcalinos térreos en la superficie y así mejorar su capacidad y estudiar con más detalle su respuesta electroquímica. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno puede ser incrementada si el área específica aumenta o se activa. Y se puede activar su superficie mediante tratamientos ácidos o si se incorporan elementos como el Na ó Li. En estas dos aplicaciones se empleó solo al carbono nanoporoso CM-MCM48, por lo que queda abierta la posibilidad de estudiar las mismas aplicaciones con otros materiales sintetizados: CM-SBA15 y PAN-SBA15.

También debe de continuarse con el estudio espectroscópico de la naturaleza y tipo de coordinación del C en la superficie de las estructuras de carbono estudiadas en este trabajo, lo anterior permitiría entender y mejorar las propiedades presentadas por los estos materiales.

Con respecto al BN mesoporoso, el aumento del área específica, la determinación de la función de trabajo (ϕ) y el factor de mejoramiento (β) nos permitiría entender y mejorar sus características como emisor de campo. Estos materiales también pueden ser sintetizados utilizando CM-SBA15 y PAN-SBA15 como moldes en la reacciones de sustitución.

Las propiedades del BN poroso también pueden ser estudiadas para ser usados en dispositivos de almacenamiento de gases, sensores y dispositivos electro-ópticos y nanoelectronicos. Por ello se concluye que los materiales producidos en este trabajo puedan llegar a tener aplicaciones importantes en diversas áreas.