

Daniel Torres Gamarra

Nanofilamentos de carbono
obtenidos mediante
descomposición catalítica de
corrientes ricas en metano como
precursores de materiales
grafénicos

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Director/es

Suelves Laiglesia, Isabel
Pinilla Ibarz, José Luis

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**NANOFILAMENTOS DE CARBONO
OBTENIDOS MEDIANTE
DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE
CORRIENTES RICAS EN METANO
COMO PRECURSORES DE
MATERIALES GRAFÉNICOS**

Autor

Daniel Torres Gamarra

Director/es

Suelves Laiglesia, Isabel

Pinilla Ibarz, José Luis

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2016

-CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS-

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**INSTITUTO DE
CARBOQUÍMICA**

**NANOFILAMENTOS DE CARBONO OBTENIDOS
MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE
CORRIENTES RICAS EN METANO COMO PRECURSORES
DE MATERIALES GRAFÉNICOS**

TESIS DOCTORAL

DANIEL TORRES GAMARRA

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS
DEL MEDIO AMBIENTE

2016

Instituto de Carboquímica (CSIC)
Miguel Luesma Castán 4
50018 Zaragoza, Spain
Tel: (+34) 976 73 39 77
Fax: (+34) 976 73 33 18

-CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS-

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**INSTITUTO DE
CARBOQUÍMICA**

**NANOFILAMENTOS DE CARBONO OBTENIDOS
MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE
CORRIENTES RICAS EN METANO COMO PRECURSORES
DE MATERIALES GRAFÉNICOS**

TESIS DOCTORAL

DANIEL TORRES GAMARRA

MEMORIA

Presentada en el Departamento de
Ingeniería Química y Tecnologías del
Medioambiente de la Universidad de
Zaragoza, para optar al grado de
Doctor, por Daniel Torres Gamarra.

Zaragoza, a 22 de septiembre de 2016

Los doctores **Dña. Isabel Suelves Laiglesia** y **D. José Luis Pinilla Ibarz**, Investigadora Científica e Investigador “Ramón y Cajal”, respectivamente, del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada:

**“NANOFILAMENTOS DE CARBONO OBTENIDOS MEDIANTE
DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE CORRIENTES RICAS EN
METANO COMO PRECURSORES DE MATERIALES GRAFÉNICOS”**,

Corresponde al trabajo realizado por el Ingeniero Químico D. **Daniel Torres Gamarra** en el citado centro, de acuerdo al Proyecto de Tesis aprobado por el Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza con fecha 14/03/2016, y autorizan su presentación como compendio de publicaciones para optar al grado de doctor en Ingeniería Química.

Y para que así conste, firman este certificado
en Zaragoza, a 19 de septiembre de 2016.

Fdo: Dra. Dna. Isabel Suelves Laiglesia

Fdo: Dr. D. José Luis Pinilla Ibarz

El Dr. D. Luis de Diego Poza, Director del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente memoria titulada:

“NANOFILAMENTOS DE CARBONO OBTENIDOS MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE CORRIENTES RICAS EN METANO COMO PRECURSORES DE MATERIALES GRAFÉNICOS”,

ha sido realizado en dicho Instituto por D. **Daniel Torres Gamarra** bajo la dirección de los doctores Dña. Isabel Suelves Laiglesia y D. José Luis Pinilla Ibarz para optar al grado de doctor en Ingeniería Química.

Y para que así conste, firma este certificado
en Zaragoza, a 19 de septiembre de 2016.

Fdo: Dr. D. Luis de Diego Poza

Resumen

La descomposición catalítica de corrientes ricas en metano como el gas natural o el biogás para la producción de hidrógeno o gas de síntesis representa una alternativa viable a los procesos convencionales de reformado de metano con vapor de agua y reformado seco de metano. La formación de materiales de carbono nanométricos como las nanofibras o los nanotubos de carbono juegan un rol importante en la viabilidad económica de estos procesos, donde la selección de un catalizador idóneo no solo acelera la velocidad de la reacción o modera la temperatura de operación, sino que también determina las características y propiedades de los nanofilamentos de carbono generados.

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral aborda la obtención de nanofilamentos de carbono con unas características y propiedades controladas a partir de la descomposición catalítica de hidrocarburos, y su aplicación posterior como precursores para la obtención de materiales de grafeno mediante rutas de oxidación/exfoliación. De este modo, se pretenden valorizar los productos carbonosos de la descomposición catalítica de metano y biogás, controlando previamente su morfología y características mediante el diseño de catalizadores, y profundizar en el conocimiento de la oxidación y exfoliación de nanotubos y nanofibras de carbono para la preparación de diferentes materiales de grafeno.

La obtención de nanofilamentos de carbono conlleva tanto el desarrollo de catalizadores y la determinación de las condiciones óptimas de reacción, como la búsqueda de instalaciones experimentales adecuadas que permitan un mayor rendimiento a dichos materiales. En este contexto, se han utilizado catalizadores metálicos masivos basados en Ni y Fe, cuya composición, contenido en dopante (Cu y Mo) y tipo de soporte (Al_2O_3 y MgO) se ha modificado, evaluándose su influencia en la obtención de nanofibras y nanotubos de carbono, respectivamente. Asimismo, se ha abordado el escalado y optimización del proceso utilizando catalizadores masivos de Fe y Fe-Mo en instalaciones semi-piloto con reactores de lecho rotatorio y fluidizado, en las cuales se generan decenas de gramos de nanofilamentos de carbono por *batch* con características similares a los obtenidos a menor escala.

Además, ahondando en la viabilidad económica del proceso, se ha abierto una nueva línea de investigación centrada en el desarrollo de nuevos materiales nanométricos de carbono procedentes de la transformación de los nanofilamentos de carbono obtenidos. Tal transformación se fundamenta en la oxidación química de los mismos a partir del método Hummers modificado y posterior exfoliación con ultrasonidos. Del resultado del proceso de oxidación/exfoliación de diferentes tipos de nanofilamentos de carbono (nanofibras y nanotubos de carbono), así como de diferentes distribuciones de diámetro exterior, se han encontrado y caracterizado materiales con diferentes características químicas y morfológicas basados en óxido de grafeno: hojas de óxido de grafeno de pocas capas a partir de la exfoliación de ambos tipos de nanofilamentos de carbono, y nanofibras y *quantum dots* de óxido de grafeno a partir exclusivamente de nanofibras de carbono. Ambos tipos de nanofilamentos presentan además diferentes rutas de exfoliación que han sido abordadas en esta Tesis Doctoral.

Se ha estudiado también el efecto del ratio de oxidación utilizado durante la oxidación de los nanofilamentos de carbono, siguiéndose el grado de oxidación y exfoliación de los materiales de óxido de grafeno a lo largo de su obtención mediante su evaluación por diferentes técnicas de caracterización. El contenido en oxígeno que presentan estos materiales, mayoritariamente en forma de grupos oxigenados superficiales, ha sido posteriormente eliminado mediante métodos de reducción hidrotermal con agua sobrecalentada o en condiciones supercríticas, a partir de las cuales se estrecha la separación entre capas y se restablece la red hexagonal de grafeno. Además, y con el fin de mejorar la reducción del óxido de grafeno, se han llevado a cabo ensayos adicionales con glicerina/agua, los cuales han mejorado el rendimiento de la reducción gracias al hidrógeno y presión autógena generados en la gasificación de la glicerina en agua en condiciones supercríticas.

A partir de las suspensiones del producto de óxido de grafeno obtenido de la exfoliación de nanofibras de carbono de tipo *fishbone* se ha logrado implantar un proceso eficaz de separación basado en la centrifugación diferencial degresiva, que permite la separación de sus componentes por tamaño y grado de oxidación: nanofibras, hojas de varias capas y *quantum dots* de óxido de grafeno. Este método

permite la producción de *quantum dots* de óxido de grafeno con un alto rendimiento en peso y buenas propiedades fotoluminiscentes, las cuales han podido medirse y modificarse mediante la reducción hidrotermal de los mismos.

Summary

The catalytic decomposition of methane-rich streams such as natural gas or biogas is a viable alternative to conventional hydrogen or syngas production processes such as steam or dry methane reforming. The formation of nanosized carbon materials as carbon nanofibers or nanotubes play an important role in the economic feasibility of these processes of catalytic decomposition of methane-rich streams, where the selection of a suitable catalyst not only accelerates the reaction rates or moderates the operation temperature, but also determines the characteristics and properties of the carbon nanofilaments produced.

This Thesis work addresses the carbon nanofilament obtention with controlled characteristics and properties via catalytic decomposition of hydrocarbons, and its subsequent use as precursors for obtaining graphene materials through oxidation/exfoliation routes. Thus, it is intended to upgrade the carbonaceous products of catalytic decomposition of methane and biogas, previously controlling its morphology and characteristics by catalysts design, and study the degrees of oxidation and exfoliation of carbon nanofibers and nanotubes in the graphene materials obtention.

The carbon nanofilaments obtention involves the development of catalysts and setting the optimal reaction conditions, and also finding suitable experimental facilities that allow a larger carbon nanofilaments yield. In this context, Ni and Fe based massive catalysts whose composition, dopant content (Cu and Mo) and support (Al_2O_3 and MgO) have been modified, were used, evaluating its influence in carbon nanofibers and nanotubes obtention, respectively. The scaling-up and process optimization were also studied using Fe and Fe-Mo massive catalysts in semi-pilot plants based on rotary and fluidized bed reactors. These set-ups generate tens of grams of carbon nanofilaments by batch with similar characteristics to those obtained at smaller scales.

Carefully considering the economic viability of the process, a new line of research was opened and focused on the development of new nanosized carbon materials resulting from the processing of carbon nanofilaments. This transformation is based

on its chemical oxidation using the modified Hummers method and subsequent exfoliation by sonication. Graphene oxide-based materials with different chemical and morphological characteristics have been obtained as a result of the oxidation/exfoliation of different types of carbon nanofilaments (carbon nanofibers and nanotubes) as well as different diameter distributions. These materials included: few-layer graphene oxide sheets from both carbon nanofilaments types, and graphene oxide nanofibers and graphene oxide quantum dots exclusively from carbon nanofibers. Both types of nanofilaments also have different routes of exfoliation that have been addressed in this Thesis.

Additionally, the effect of the oxidation ratio used in the carbon nanofilaments oxidation has been studied. The oxidation and exfoliation degree of the graphene oxide materials along with their obtention were evaluated with different characterization techniques. The oxygen content of these materials has been subsequently removed by hydrothermal reduction methods with superheated or supercritical water, from which the separation between layers narrows and the graphene network is restored. Furthermore, in order to improve the reduction of graphene oxide, additional tests with glycerol/water were conducted, which have enhanced the reduction performance thanks to hydrogen and autogenous pressure generated in the supercritical water gasification of glycerol.

An effective separation process based on degressive differential centrifugation has been implemented for separation by size and oxidation degree of the fractions from graphene oxide-based suspensions obtained by exfoliation of fishbone carbon nanofibers: graphene oxide nanofibers, few-layer graphene oxide sheets and graphene oxide quantum dots. This method allows the production of graphene oxide quantum dots with high weight yields and good photoluminescent properties, which have been measured and modified by hydrothermal reduction.

Lista de publicaciones

La presente Tesis Doctoral, que lleva por título “NANOFILAMENTOS DE CARBONO OBTENIDOS MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE CORRIENTES RICAS EN METANO COMO PRECURSORES DE MATERIALES GRAFÉNICOS”, realizada por **D. Daniel Torres Gamarra** y dirigida por la Dra. Dña. Isabel Suelves Laiglesia y el Dr. D. José Luis Pinilla Ibarz, se presenta en la modalidad de **compendio de publicaciones con mención internacional**.

Los artículos que constituyen el compendio son las siguientes publicaciones, que han sido referidas en números romanos a lo largo del texto. Asimismo, se incluyen otras publicaciones enviadas o en preparación que también han sido consideradas en la estructura de la Tesis.

- [I] Torres, D., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Moliner, R., Suelves, I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. 39 (8): 3698-3709.
- [II] Torres, D., De Llobet, S., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Suelves, I., Moliner, R. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012. 21 (4): 367-373.
- [III] Torres, D., Pinilla, J.L., Suelves, I. Unzipping of MWCNT with different diameter distributions: effect on few-layer graphene oxide obtention. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Enviado.
- [IV] Torres, D., Pinilla, J.L., Moliner, R., Suelves, I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon*. 2015. 81 (1): 405-417.

- [V] Green and enhanced reduction of graphene oxide by supercritical water gasification of glycerol. 2016. En preparación.
- [VI] Graphene oxide nanofibers: obtention and characterization. 2016. En preparación.
- [VII] Torres, D., Pinilla, J.L., Gálvez, E.M., Suelves, I. Graphene quantum dots from fishbone carbon nanofibers. *RSC Advances*. 2016. 6 (54): 48504-48514.

Lo que se hace constar en cumplimiento del Reglamento sobre Tesis Doctorales de la Universidad de Zaragoza (artículo 20, apartado a), aprobado según el acuerdo de 20 de diciembre de 2013 del Consejo de Gobierno de la Universidad.

ÍNDICE:

RESUMEN

SUMMARY

LISTA DE PUBLICACIONES

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	2
1.1. INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES GRAFÉNICOS	2
1.2. NANOFILAMENTOS DE CARBONO	4
1.2.1. Tipos de nanofilamentos de carbono	4
1.2.2. Mecanismos de crecimiento catalítico de nanofilamentos de carbono	5
1.2.3. Métodos de producción de nanofilamentos de carbono	9
1.2.4. Descomposición catalítica de corrientes ricas en metano	11
1.2.5. Propiedades y aplicaciones	16
1.3. MATERIALES DE GRAFENO	20
1.3.1. Clasificación y nomenclatura	20
1.3.2. Procesos de obtención de materiales de grafeno	21
1.3.2.1. Estrategias <i>bottom-up</i>	22
1.3.2.2. Estrategias <i>top-down</i>	23
1.3.2.3. Obtención de materiales de grafeno a partir de nanofilamentos de carbono	24
1.3.3. Métodos de reducción de óxido de grafeno	27
1.3.4. Propiedades y aplicaciones	29
1.4. ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	33
1.4.1. Marco de la Tesis Doctoral	33
1.4.2. Estructura de la Tesis Doctoral	33
1.4.3. Objetivos	35

REFERENCIAS	38
2. EXPERIMENTAL	48
2.1. OBTENCIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO	48
2.1.1. Preparación de catalizadores	48
2.1.2. Ensayos de descomposición catalítica de corrientes ricas en metano	50
2.1.2.1. Ensayos en termobalanza	51
2.1.2.2. Ensayos en reactor de lecho rotatorio	54
2.1.2.3. Ensayos en reactor de lecho fluidizado	55
2.1.3. Tratamiento de purificación/oxidación	58
2.2. OBTENCIÓN DE MATERIALES DE ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO	59
2.2.1. Óxido de grafeno de pocas capas a partir de nanotubos de carbono	59
2.2.2. Materiales de óxido de grafeno a partir de nanofibras de carbono	60
2.2.3. Reducción de materiales de óxido de grafeno en fase acuosa	62
2.2.3.1. Reducción hidrotermal	62
2.2.3.2. Reducción en agua supercrítica	63
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN: ENSAYOS, EQUIPOS Y CONDICIONES	65
2.3.1. Cromatografía	66
2.3.2. Caracterización estructural	66
2.3.3. Métodos térmicos y caracterización textural	67
2.3.4. Métodos espectroscópicos	68
2.3.5. Microscopía	69
REFERENCIAS	70
3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO	72

3.1. NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES MASIVOS DE HIERRO	72
3.1.1. Selección de catalizadores en termobalanza	72
3.1.1.1. Caracterización del catalizador	73
3.1.1.2. Análisis termogravimétrico de catalizadores	77
3.1.1.3. Caracterización del producto carbonoso	81
3.1.2. Escalado del proceso	84
3.1.2.1. Obtención de nanotubos de carbono en lecho rotatorio	85
3.1.2.2. Obtención de nanotubos de carbono en lecho fluidizado	88
3.2. NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE HIERRO	97
3.2.1. Caracterización morfológica	97
3.2.2. Caracterización físico-química	99
3.3. NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES MASIVOS DE NÍQUEL	105
REFERENCIAS	107
<u>4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE GRAFENO DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO</u>	<u>110</u>
4.1. ÓXIDOS DE GRAFENO DE POCAS CAPAS DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO	110
4.1.1. Influencia del grado de oxidación	110
4.1.1.1. Análisis estructural	111
4.1.1.2. Caracterización de la química superficial	117
4.1.1.3. Caracterización morfológica	119
4.1.2. Influencia de la distribución de diámetros de los MWCNT de partida	123
4.1.2.1. Caracterización físico-química	124
4.1.2.2. Caracterización morfológica	127
4.1.3. Reducción de suspensiones de FLGO en condiciones supercríticas	129

4.1.3.1.	Caracterización físico-química	131
4.1.3.2.	Caracterización de los productos gaseosos y líquidos	138
4.2.	MATERIALES GRAFÉNICOS DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO	141
4.2.1.	Obtención de CNF expandidas	141
4.2.2.	Obtención de nanohojas de FLGO y de GOQD	146
4.2.2.1.	Separación de los materiales basados en GO mediante centrifugación diferencial degresiva	146
4.2.2.2.	Reducción hidrotermal de suspensiones de FLGO y nanohojas de GOQD	151
4.2.2.3.	Propiedades ópticas	155
	REFERENCIAS	160
5.	CONCLUSIONES	164
5.1.	SOBRE LA OBTENCIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO	164
5.2.	SOBRE LA OBTENCIÓN DE MATERIALES DE GRAFENO	166
6.	CONCLUSIONS	170
6.1.	ABOUT CARBON NANOFILAMENTS OBTENTION	170
6.2.	ABOUT GRAPHENE-BASED MATERIALS OBTENTION	171
	NOTACIÓN EMPLEADA	175
	ARTÍCULOS DEL COMPENDIO	179

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	2
1.1. INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES GRAFÉNICOS	2
1.2. NANOFILAMENTOS DE CARBONO	4
1.2.1. Tipos de nanofilamentos de carbono	4
1.2.2. Mecanismos de crecimiento catalítico de nanofilamentos de carbono	5
1.2.3. Métodos de producción de nanofilamentos de carbono	9
1.2.4. Descomposición catalítica de corrientes ricas en metano	11
1.2.5. Propiedades y aplicaciones	16
1.3. MATERIALES DE GRAFENO	20
1.3.1. Clasificación y nomenclatura	20
1.3.2. Procesos de obtención de materiales de grafeno	21
1.3.2.1. Estrategias <i>bottom-up</i>	22
1.3.2.2. Estrategias <i>top-down</i>	23
1.3.2.3. Obtención de materiales de grafeno a partir de nanofilamentos de carbono	24
1.3.3. Métodos de reducción de óxido de grafeno	27
1.3.4. Propiedades y aplicaciones	29
1.4. ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	33
1.4.1. Marco de la Tesis Doctoral	33
1.4.2. Estructura de la Tesis Doctoral	33
1.4.3. Objetivos	35
REFERENCIAS	38

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES GRAFÉNICOS

El carbono es el pilar básico de la química orgánica y está presente en más de 16 millones de compuestos. En la naturaleza existen varias formas de carbono elemental como el carbón vegetal, el grafito o el diamante, que presentan diferentes estructuras moleculares. Debido a su polivalencia, el carbono puede encontrarse en éstas u otras estructuras moleculares, las cuales se conocen como **alótropos del carbono**, que vienen determinadas por las diversas combinaciones entre átomos de carbono y el tipo de hibridación que presenten sus orbitales (sp^1 , sp^2 o sp^3). De este modo se tienen alótropos de carbono con hibridación sp^3 como en el caso del diamante, sp^2 en el grafito y el grafeno, con hibridaciones intermedias entre sp^2 y sp^3 en fulerenos y nanotubos de carbono (CNT)*, o sp^1 en carbinos [1]. La combinación de átomos de carbono con hibridación sp^2 da lugar a la forma alotrópica del grafeno que es el componente estructural básico del resto de estructuras grafénicas que se presentan en la **Figura 1-1**.

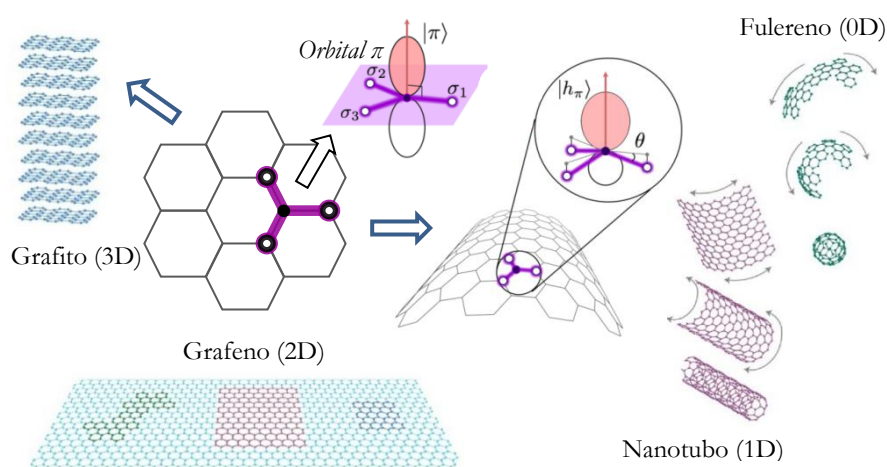


Figura 1-1 Formas y dimensiones características de los alótropos del carbono basados en grafeno (materiales grafénicos). Esquema de los orbitales π en el grafeno y su transformación a h_π cuando se curva, cerrándose el plano delineado por los enlaces σ_i (adaptado de [2, 3]).

Por lo tanto, estos denominados **materiales grafénicos** incluyen formas 2D, que se conocen a su vez como **materiales de grafeno** y que se describirán en mayor detalle en

* Las siglas utilizadas a lo largo de la Tesis, las cuales se listan en el apartado de **Notación empleada**, se basan en las recomendaciones y normas establecidas por la Real Academia de la Lengua en el Diccionario panhispánico de dudas (2005).

el apdo. 1.3, así como formas 0, 1 y 3D cuyas estructuras se basan en “capas de grafeno” como unidad estructural conceptual [4, 5]. Así, en el fullereno (0D), la capa de grafeno se envuelve formando una esfera, en los CNT (1D) se enrolla formando cilindros, y en el grafito (3D) se apila una sobre otra de forma paralela.

El **grafeno monocapa** es un teselado hexagonal plano formado por átomos de carbono y enlaces covalentes que se generan a partir de la superposición de los híbridos sp^2 de los átomos de carbono enlazados. La hibridación sp^2 da lugar a enlaces a 120° entre átomos con cuatro electrones de valencia en el estado hibridado, tres alojados en los híbridos sp^2 formando el esqueleto de enlaces covalentes simples de la estructura, y uno alojado en un orbital atómico de tipo «p» perpendicular al plano de los híbridos. El solapamiento lateral de dichos orbitales da lugar a la formación de orbitales de tipo π (véase **Figura 1-1**), responsables de las propiedades eléctricas del grafeno. Algunas de estas combinaciones propician un gigantesco orbital molecular deslocalizado entre todos los átomos de carbono que constituyen la capa de grafeno.

El **grafito** puede considerarse como un apilamiento paralelo de láminas de grafeno superpuestas y enlazadas mediante fuerzas de Van der Waals e interacciones de los orbitales π de los átomos de carbono. El grafito, cuya estructura puede verse en la **Figura 1-2**, presenta dos tipos de apilamiento: hexagonal tipo Bernal (secuencia ABA) y romboédrico (secuencia ABC) [6], siendo la primera más abundante y termodinámicamente estable. En ambos casos la separación entre las capas de grafeno es de 0.3354 nm. Este apilamiento grafitico puede darse además en alótropos de estructura más compleja dentro del tipo nanofilamentoso o unidimensional, concretamente en **nanofilamentos de carbono** como nanotubos de varias capas (MWCNT) y nanofibras de carbono (CNF), los cuales se describirán en el apdo. 1.2.

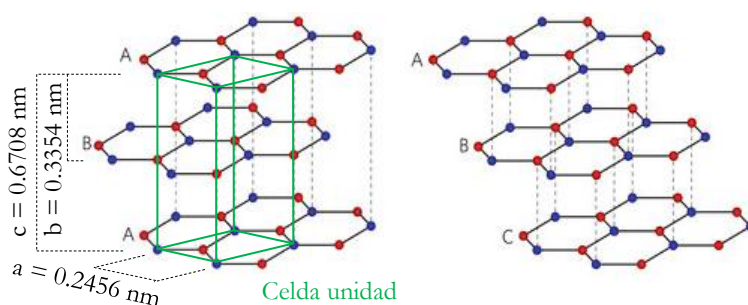


Figura 1-2 Estructuras del grafito: hexagonal tipo Bernal (ABA) y romboédrico (ABC).

1.2. NANOFILAMENTOS DE CARBONO

1.2.1. Tipos de nanofilamentos de carbono

En 1952 L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich publican las primeras imágenes TEM que evidencian la naturaleza tubular de unos nanofilamentos de carbono [7]. No obstante, el interés sobre los mismos sufre un considerable impulso a raíz de su descubrimiento oficial por Sumio Iijima en el caso de MWCNT en 1991 [8] y de nanotubos de pared simple (SWCNT) en 1993 [9]. De la misma forma, aunque existen trabajos anteriores sobre CNF, su descubrimiento oficial podría atribuirse a Morinobu Endo por su mención en 1976 [10]. Los nanofilamentos de carbono son materiales de carbono nanométricos, pertenecientes a los materiales grafénicos, basados en estructuras tubulares unidimensionales conformadas por una capa de grafeno enrollada, en el caso de los SWCNT, o por múltiples capas en MWCNT y CNF, cuyas representaciones e imágenes TEM se muestran en la **Figura 1-3**. En el caso de MWCNT, pese a la curvatura de las capas de grafeno, la distancia entre las paredes concéntricas es de aproximadamente 0.34 nm, similar a la distancia interplanar del grafito [11].

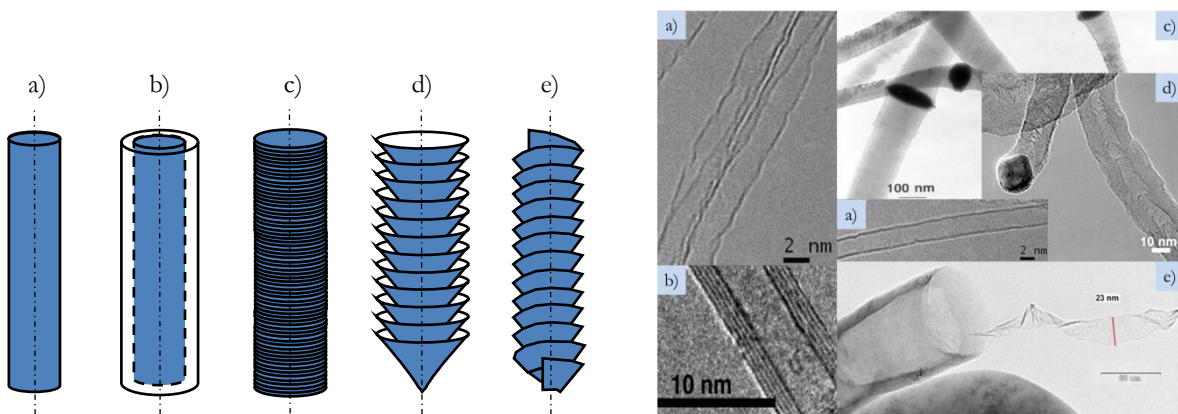


Figura 1-3 Nanofilamentos de carbono: disposiciones de las capas de grafeno, modelos tridimensionales e imágenes TEM de a) SWCNT, b) MWCNT [12], c) CNF de tipo *platelet*, d) CNF de tipo *fishbone* [13] y e) CNF de tipo espiral (*helical ribbon*) [14].

Como ya se ha comentado, los SWCNT y los MWCNT (**Figura 1-3: a y b**, respectivamente) pueden considerarse como una o varias láminas de grafeno paralelas al eje longitudinal del nanotubo. En el caso de MWCNT el número de capas varía desde 2, conocidos como CNT de dos capas (DWCNT), hasta incluso superar los cientos de ellas en algunos casos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la

estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno, de ahí que presenten ambas hibridaciones intermedias entre la sp^2 y la sp^3 que hacen posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El diámetro de los CNT varía entre 0.4 y 3 nm y 1.4 y 100 nm para SWCNT y MWCNT, respectivamente, y la longitud desde pocas micras a varios milímetros [15].

Respecto a las CNF, éstas presentan un diámetro generalmente superior al de los nanotubos pudiendo superar los 100 nm [16]. Como se puede observar en los modelos de la **Figura 1-3**, existen varios tipos de CNF dependiendo de la disposición de las capas gráficas que las constituyen, que puede ser perpendicular u oblicua con respecto a la dirección longitudinal de las mismas [16]. Las CNF del primer tipo (**Figura 1-3: c**) son denominadas de tipo *platelet* (con diámetros entre 20 y 100 nm), mientras que las que tienen una inclinación oblicua respecto del eje (entre 15 y 75°) (**Figura 1-3: d**) son denominadas de tipo *fishbone* o *stacked cup*, pudiendo ser huecas como en el caso de los CNT o macizas [17]. Existe un último tipo de CNF (**Figura 1-3: e**) denominada *helical ribbon*, que consiste en un plano de grafito continuo enrollado en forma de espiral hueca a lo largo de su eje longitudinal.

Ambos tipos de nanofilamentos, en el caso de configuraciones huecas, pueden contener cavidades cerradas repartidas periódicamente en su interior en función del mecanismo de formación, lo que se conocen como nanofilamentos de tipo *bamboo*. Los mecanismos de formación de los nanofilamentos de carbono, incluyendo la de esta última variedad, se describen a continuación.

1.2.2. Mecanismos de crecimiento catalítico de nanofilamentos de carbono

El mecanismo de crecimiento de un nanofilamento de carbono es complejo e involucra varias fases que pueden resumirse esquemáticamente en [18-20]: 1) activación de la molécula de hidrocarburo (adsorción disociativa), 2) nucleación del carbono y 3) crecimiento del CNT o la CNF. Las moléculas de hidrocarburo se adsorben disociativamente en la superficie de las partículas metálicas catalíticas (mayoritariamente Fe, Co y Ni) donde se disgregan en átomos de carbono con la desorción concomitante de moléculas de hidrógeno. Esta fase de activación de la molécula de hidrocarburo se considera como la etapa limitante del mecanismo general de crecimiento del

nanofilamento de carbono [21, 22]. El carbono adsorbido difunde superficialmente o a través de la partícula de metal hasta una cara específica de la misma para la formación de láminas de grafeno donde se conforman los nanofilamentos de carbono. Finalmente, el proceso de crecimiento de los nanofilamentos de carbono se detiene cuando la partícula catalítica se desactiva, es decir, cuando sus centros activos o el acceso a los mismos son bloqueados por un exceso de carbono [23]. Este mecanismo (véase **Figura 1-4**) fue propuesto por Baker *et al.* en 1972 para la formación de CNF [24]. En éste, se observa además la influencia de la interacción metal-soporte que da lugar al crecimiento de nanofilamentos de carbono desde la punta (**Figura 1-4: a**), cuando se tiene una débil interacción, o desde la base (**Figura 1-4: b**), para una interacción fuerte.

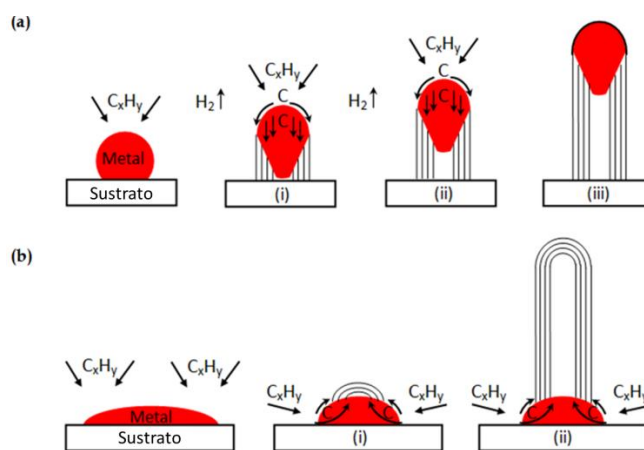


Figura 1-4 Modelos de crecimiento de nanofilamentos de carbono sobre partículas metálicas propuestos por Baker: a) desde la punta [24] o b) desde la base [25].

La migración de los átomos de carbono en la partícula metálica se debe a una fuerza impulsora asociada en primera instancia por Baker *et al.* [24, 25] a gradientes de temperatura entre la superficies gas-metal y metal-grafito. Posteriormente, existe un consenso sobre la atribución de esta fuerza impulsora a gradientes de concentración [26] y/o la formación de carburos metálicos [27, 28]. La formación de carburos metálicos como fuerza impulsora del mecanismo ha sido demostrada en el caso de catalizadores de Fe [19, 29], en el denominado por Buyanov *et al.* [30] ciclo del carburo (*carbide cycle*) y descrito posteriormente por Ermakova (véase **Figura 1-5**) [29], donde se forma Fe_3C por la descomposición del hidrocarburo en un área libre de la superficie de la partícula catalítica. Dado que Fe_3C es metaestable bajo ciertas condiciones, se descompone formando carbono gráfico y Fe, siendo éste último la fase activa en la descomposición

de hidrocarburos [29]. Sin embargo, tras la descomposición del carburo inestable al inicio del proceso, se mantiene un carburo superficial que permite una rápida difusión del carbono generado en la superficie a su través, manteniendo de esta forma el gradiente de concentración.

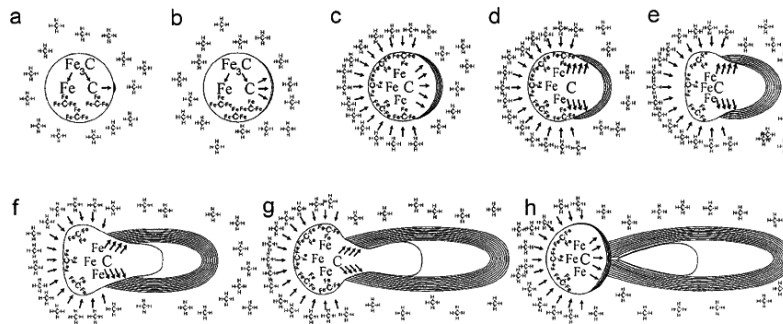


Figura 1-5 Esquema de las etapas de nucleación y crecimiento de un nanofilamento de carbono a partir de una partícula de Fe_3C [29].

Existen multitud de variables que afectan a la formación de una estructura filamentosa u otra, así como a la manifestación de unas propiedades texturales o morfológicas concretas, como lo son: el catalizador, donde el tamaño de las nanopartículas de metal y su composición resultan primordiales en la estructura y diámetro del nanofilamento, las condiciones de temperatura y presión o la composición del gas, entre las más destacadas [19]. La estructura de carbono obtenida depende del metal catalítico y de la interfase metal-grafito, si bien la formación de las sucesivas capas de grafeno tiene lugar en unas caras o planos específicos de la nanopartícula metálica. En el caso del Ni por ejemplo, se tiene que los planos (100) y (110) sirven de interfase gas-metal mientras que las superficies (111) y (311) están en contacto con los planos (002) del grafito haciendo de interfase metal-grafito [31, 32].

Por otro lado, la presencia de nanofilamentos sólidos o huecos ha sido adscrita al efecto del tamaño de la partícula metálica, a su estado sólido y a la fuerza de la interacción metal-soporte [19]. De este modo Baird *et al.* en 1974 [33], y posteriormente Oberlin *et al.* en 1976 [10], trataron la formación del núcleo hueco central en nanofilamentos de carbono obtenidos por la descomposición catalítica de hidrocarburos, atribuyéndolo a la difusión de las especies de carbono por la superficie de la partícula catalítica como se muestra en **Figura 1-6: a**. No obstante, la formación o no de núcleo hueco viene condicionada por el tipo de difusión dado, *bulk* o superficial, el cual está estrechamente relacionado con la

velocidad de difusión del carbono en la partícula catalítica [34-36]. Snoeck *et al.* observaron la formación núcleos huecos en CNF en función de la temperatura (**Figura 1-6: b**): temperaturas altas daban lugar a CNF con núcleo hueco debido a una mayor velocidad de difusión del carbono.

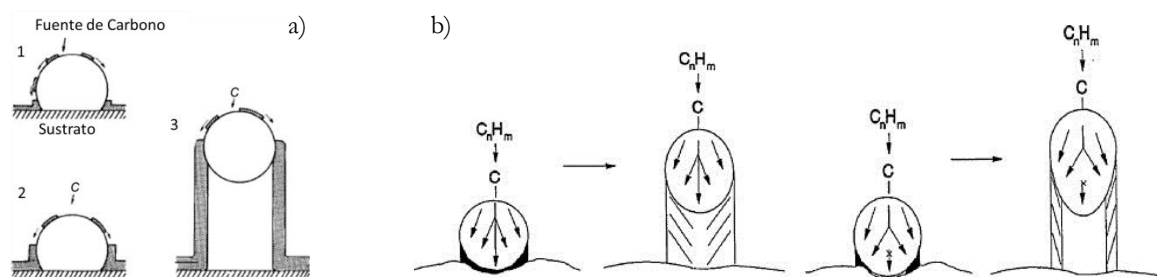


Figura 1-6 Esquemas del crecimiento de nanofilamentos de carbono con núcleo hueco propuestos por a) Oberlin *et al.* en 1976 [10] y b) Snoeck *et al.* en 1997 [34].

Finalmente, los nanofilamentos con núcleo hueco pueden presentar la formación de cavidades cerradas (o nudos) periódicas y su mecanismo de formación también ha sido estudiado por diversos autores [37-41]. Estos nanofilamentos, observados tanto en configuraciones basadas en CNF [37, 39, 40] como en CNT [41], han sido denominados como de tipo *bamboo* y se deben al movimiento periódico de la partícula catalítica, atribuido en primera instancia por Saito [37] a un movimiento por “saltos” (**Figura 1-7: a**) debidos a la tensión generada por acumulación de carbono grafítico en el interior del cono formado en torno a la partícula catalítica. Por su parte, Lin *et al.* [41] propusieron un mecanismo más claro para la formación de CNT de tipo *bamboo* observada *in situ* mediante TEM a partir de la descomposición de C_2H_2 sobre partículas de Ni (**Figura 1-7: b**). En primer lugar se produce un movimiento suave originado por la inserción de nuevas capas de carbono en la interfase metal-carbono, dando lugar a la formación de una pared y cavidad continuas y uniformes. Después se produce el salto de la partícula si ésta se encuentra en estado cuasi-líquido y presenta una baja humectación con la superficie de grafeno. Durante la formación de nuevas capas de grafeno se ejerce una fuerza de compresión sobre la partícula de metal hacia su dirección de crecimiento. Esta tensión se acumula durante la etapa de inserción hasta que superada la fuerza de la interfase metal-carbono se produce el salto de la partícula de metal. En la **Figura 1-7: c** se muestra una secuencia de imágenes TEM del crecimiento de este tipo de estructuras tomadas por Lin *et al.*

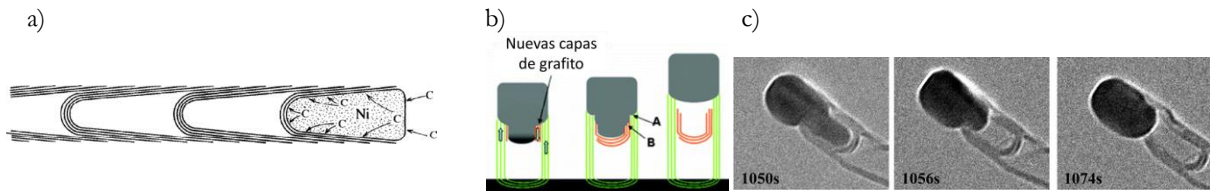


Figura 1-7 Modelos de crecimiento de nanofilamentos de tipo *bamboo*: a) CNF [37], y b) MWCNT [41]; c) secuencia de imágenes TEM *in situ* mostrando el crecimiento de un MWCNT de tipo *bamboo* [41].

1.2.3. Métodos de producción de nanofilamentos de carbono

Tanto los nanotubos como las nanofibras de carbono se producen convencionalmente a partir de la descomposición térmica catalítica de hidrocarburos gaseosos [19, 20, 42-46]. Por este motivo, la síntesis de nanofilamentos de carbono requiere de tres componentes esenciales: una fuente de carbono (generalmente CO, hidrocarburos de la forma C_xH_y o grafito), una fuente de calor, y la presencia de partículas metálicas catalíticas (Fe, Mo, Ni, Ru, Rh, Ir, Pt, Pd o Co, principalmente [19, 47, 48]). Los métodos que reúnen las condiciones ideales para la síntesis de CNT, CNF y material fullerénico son la descarga por arco eléctrico [8, 9, 49], la ablación con láser pulsado [50-52], y la deposición química de vapor (CVD) [18, 46, 47, 53, 54]. La **Figura 1-8** muestra los diagramas esquemáticos de las configuraciones experimentales utilizadas para estos métodos de producción.

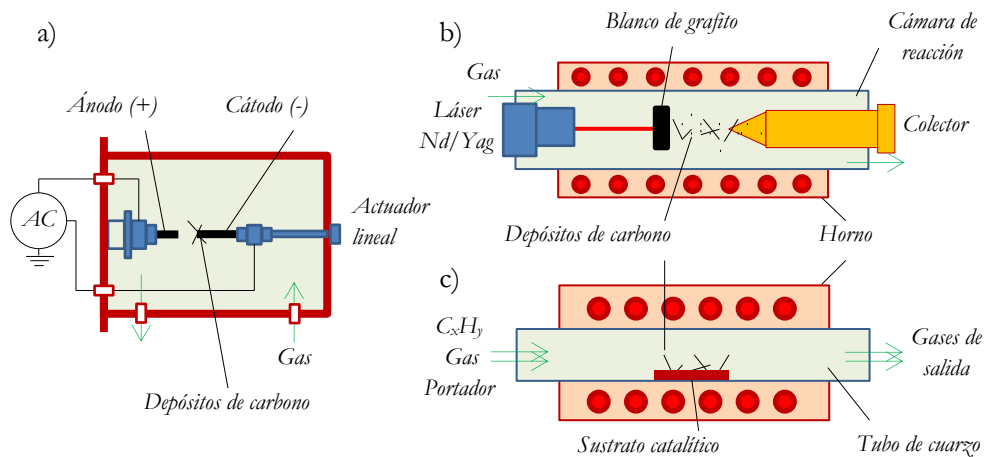


Figura 1-8 Métodos convencionales de producción de nanofilamentos: a) descarga por arco eléctrico, b) ablación con láser pulsado y c) CVD.

En el sistema de descarga por arco eléctrico (**Figura 1-8: a**), utilizado por Iijima para la síntesis y descubrimiento de MWCNT y SWCNT [8, 9], se produce una descarga entre dos electrodos de grafito enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte

(principalmente He) a baja presión. Este método emplea elevadas temperaturas ($> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) lo que genera nanofilamentos con un menor número de defectos estructurales respecto de otras técnicas. Los electrodos forman un plasma con el paso de corriente eléctrica ($\sim 50 - 120\text{ A}$) constituido por la sublimación de átomos de carbono, parte de los cuales se vuelven a condensar en el cátodo en forma de nanoestructuras de carbono. Además de dar lugar a una mezcla compleja de compuestos que incluyen SWCNT, MWCNT, hollín y residuos metálicos que requieren de una etapa posterior de separación, la producción a gran escala mediante esta técnica queda lastrada por el elevado coste de operación de su tecnología. No obstante, este procedimiento ha sido capaz de ofrecer altos rendimientos en la síntesis de SWCNT (70-90 % en peso) [49].

La ablación láser (**Figura 1-8: b**), también conocida como vaporización láser, es similar al método de arco eléctrico pero la energía proviene de un láser de Nd/YAG o de CO_2 , en la mayoría de los casos. Kroto *et al.* publicaron por primera vez la síntesis de fulerenos C_{60} mediante vaporización láser en 1985 [55], lo que a la postre les granjeó el Premio Nobel de Química en 1996. La radiación láser vaporiza un blanco de grafito en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman mediante condensación del grafito vaporizado sobre las paredes del reactor. Ambos métodos, de descarga de arco y de vaporización láser, son actualmente los principales procesos para la obtención de pequeñas cantidades de CNT de alta calidad. No obstante, tienen algunas desventajas comunes como la dificultad de la industrialización del proceso de vaporización de una fuente de carbono y la obtención de nanofilamentos de carbono muy aglomerados y mezclados con formas de carbono y especies metálicas indeseadas, lo que dificultan su purificación, manipulación y montaje en dispositivos para aplicaciones prácticas [45].

Respecto a las anteriores, la CVD (**Figura 1-8: c**) presenta las ventajas de unas condiciones suaves de operación, tales como una presión y temperatura relativamente bajas, un mayor rendimiento y pureza, una instalación experimental sencilla y el bajo coste de operación [18]. Además, pueden controlarse en mayor medida características de los CNT como el número de capas, el diámetro, la longitud o el alineamiento [18]. Finalmente, su escalabilidad y capacidad de producción masiva la convierten en el método de producción de nanofilamentos más adaptable a la producción industrial [18, 56].

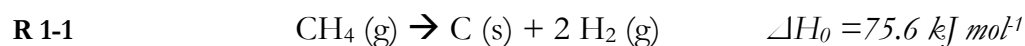
Existen numerosas modificaciones del método de CVD incluyendo la utilización de hidrocarburos en cualquier estado (líquido, sólido o gas), una amplia variedad de sustratos y la posibilidad del crecimiento de nanotubos en una gran variedad de formas: en polvo o película, en bosques de nanofilamentos alineados o formando aglomerados, rectos o enroscados, o crecidos en sustratos con un diseño predefinido [18, 44].

Entre las configuraciones posibles dentro del método de CVD se pueden encontrar las modalidades de catalizador soportado o fijo y de catalizador flotante [56, 57]. En el primer caso, los CNT o las CNF pueden ser fabricados por CVD sobre un sustrato fijo (generalmente láminas de metal tratadas) o soporte donde se depositan las partículas catalíticas. Este proceso de producción es discontinuo y requiere de una separación posterior de los nanofilamentos producidos del sustrato. En la segunda variante las partículas catalíticas metálicas o sus precursores y los gases son introducidos de manera continua en la cámara de reacción, de tal manera que los catalizadores van fluyendo por el volumen del horno dando lugar al crecimiento de nanofilamentos a partir de la descomposición de los gases. Así, cuando alcanzan el colector a la salida del horno se han producido nanofilamentos de carbono de unos 20-200 μm de longitud y con diámetros comprendidos entre varias decenas y varias centenas de nanómetros. Con este método se consigue un proceso continuo de fabricación de nanofilamentos de carbono que, en función de la extensión de la reacción, tendrá un contenido u otro en metales que deberá ser eliminado en función de la aplicación. Independientemente del método de producción, la calidad estructural de las CNF es inferior a la de los CNT; no obstante, la facilidad de producción en continuo de las CNF por la técnica del catalizador flotante hace que el precio de este tipo de nanofilamentos sea sensiblemente inferior para aplicaciones que admiten las imperfecciones estructurales intrínsecas a este método de fabricación.

1.2.4. Descomposición catalítica de corrientes ricas en metano

La descomposición catalítica de metano (DCM) es un método particular de CVD en el que se usa exclusivamente metano como gas precursor de carbono y en el que las partículas catalíticas de metal no se soportan sobre un sustrato fijo sino que forman, en la gran mayoría de los casos publicados, un lecho suelto de catalizador. Además, el objetivo de la DCM no es solo la obtención de material carbonoso nanoestructurado sino la

producción de hidrógeno, presentándose a nivel industrial como una alternativa viable al proceso convencional de reformado de metano con vapor de agua, el cual conlleva la producción de CO₂ como subproducto siendo necesaria una etapa posterior de captura y almacenamiento [58]. Mediante la DCM se logra en una sola etapa (véase reacción **R 1-1**) la producción de hidrógeno y carbono nanoestructurado de muy diferentes propiedades texturales y estructurales [59], incluyendo la formación de nanofilamentos de carbono de gran valor añadido como CNF o CNT, que juegan un rol importante en la viabilidad económica del proceso [59-61]. Esta viabilidad debe afrontar, entre otras cosas, el coste energético de la DCM, cuya reacción es moderadamente endotérmica, siendo 37.8 kJ mol⁻¹ la energía necesaria para producir un mol de H₂. Dependiendo de la procedencia de dicha energía el proceso podría dar lugar o no a la emisión de CO₂ de manera indirecta.



Según los cálculos teóricos de Wang *et al.* [62], la descomposición de metano se inicia en torno a 557 °C, aunque hasta los 1200 °C no se alcanzan las temperaturas requeridas para la disociación no catalítica del metano con conversiones razonables, obteniéndose en este caso, varias formas de carbono amorfo como el negro de carbono [59, 61]. El empleo de catalizadores que aceleren la cinética y disminuyan la energía de disociación de los enlaces C-H resulta clave para que el proceso discorra a temperaturas entre 600-900 °C [62]. Por otro lado, aunque la reacción de descomposición de metano no es autocatalítica *per se*, algunas formas de carbono como el carbón activo o el negro de humo también catalizan el proceso, hecho que da cabida al empleo de materiales carbonosos como catalizadores de esta reacción [63-65].

En la **Figura 1-9** se recogen la mayor parte de los datos bibliográficos sobre DCM referentes a los rangos de temperatura y los productos de carbono encontrados para el uso de catalizadores basados en materiales de carbono o metales de transición [59].

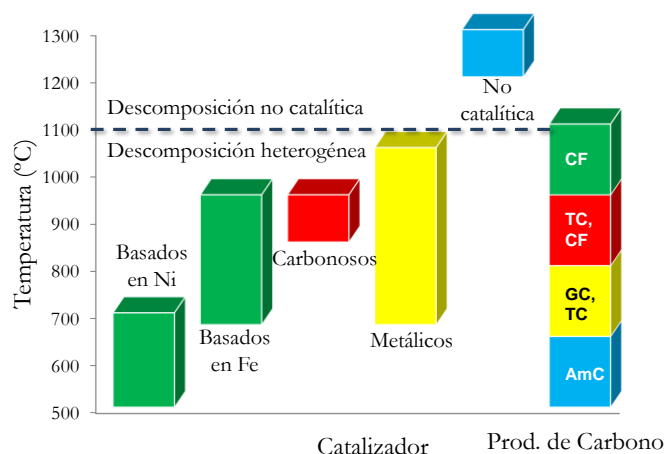


Figura 1-9 Rangos de temperatura (°C) por tipos de catalizador y productos de carbono obtenidos en la reacción de DCM. Catalizadores: basados en Ni; basados en Fe; carbonosos; metálicos: resumen de datos relacionados con catalizadores basados en Co, Ni, Fe, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo y W; descomposición no catalítica. Productos de carbono: CF = nanofilamentos de carbono; TC = carbono turbostrático; GC = carbono grafitico; AmC = carbono amorfo. Adaptado de [59].

Los catalizadores metálicos se basan en metales de transición de los grupos 8, 9 y 10 pertenecientes a las familias del Fe, Co y Ni, respectivamente, los cuales han demostrado ser efectivos en la formación de nanofilamentos de carbono en la reacción de DCM debido a la alta solubilidad y capacidad de difusión de los átomos de carbono a su través [18, 19, 48, 61, 66]. Con estos catalizadores se pueden obtener también otras estructuras de carbono grafitico y turbostrático a elevadas temperaturas, acompañado por una rápida desactivación de los mismos debido al bloqueo de sus centros activos por depósitos de carbono. Los catalizadores basados en Fe para el proceso de DCM han despertado interés entre la comunidad científica debido a que presentan un mejor comportamiento a elevadas temperaturas de operación (por encima de los 650 °C) que los basados en Ni [19, 29, 48, 67-71] que, por lo general, es la fase metálica activa en los catalizadores convencionales de descomposición de metano debido a su alta actividad por centro metálico superficial, a su estabilidad y, principalmente, a su bajo precio. Mediante el empleo de catalizadores basados en Fe es posible obtener mayores conversiones de metano en comparación con los de Ni debido a las mayores temperaturas a las que puede llevarse la reacción de DCM, dando lugar a un desplazamiento positivo en el equilibrio termodinámico. Por otro lado, se han utilizado como dopantes en catalizadores de Fe algunos metales de transición como Mn, Co, Ni, Cu, Mo o Pd mejorando la extensión de

la reacción de DCM y, en algunos casos, el rendimiento a nanofilamentos de carbono [19]. De este modo, los catalizadores bimetalícos más comunes en la síntesis de CNT se basan en Fe-Co [72-75] o Fe-Mo [66, 76-84] dando lugar a nanotubos más estrechos o de mayor calidad que sus variantes monometalícas.

En la última década, el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica, ha venido centrando su investigación en la producción de hidrógeno sin emisión de CO₂ mediante descomposición catalítica de gas natural y otros hidrocarburos y en la preparación y caracterización de materiales de carbono con aplicaciones en los campos de la energía y del medioambiente que aseguraran la viabilidad económica del proceso. En este sentido, se ha trabajado tanto en el desarrollo de catalizadores como en la búsqueda de instalaciones experimentales adecuadas que permitan una mayor producción de hidrógeno y favorezcan la formación de carbono nanoestructurado sin problemas eventuales de operación. Asimismo, se ha abordado la búsqueda de fuentes de CH₄ alternativas al gas natural.

Los catalizadores se preparan siguiendo un procedimiento experimental desarrollado y optimizado en el Grupo de Conversión de Combustibles [85-89], dentro del Proyecto **ENE2005-03801/ALT** “*Producción de hidrógeno por descomposición catalítica de gas natural*”. En éste proyecto se estudiaron diferentes métodos para la preparación de catalizadores con diferentes soportes y contenidos en fase activa, estudiándose además su comportamiento en la DCM y el efecto de las condiciones de operación. De este modo se seleccionaron los catalizadores masivos de Ni: Ni/Al₂O₃ (80.2:19.8; % molar) y Ni-Cu/Al₂O₃ (84.8:6.5:8.7) para los estudios de escalado posteriores.

Durante el transcurso del Proyecto **ENE2008-06516-C03** “*Descomposición catalítica de gas natural: proceso integrado de producción de mezclas HGNC para motores alternativos de combustión interna y materiales de carbono para aplicaciones energéticas*” se estudió la viabilidad tecnológica, económica y medioambiental del proceso de producción de mezclas de hidrógeno/gas natural y nanomateriales de carbono mediante DCM. Se emplearon como fase activa tanto Ni (utilizando los catalizadores anteriormente mencionados) como Fe. En función de la fase activa empleada, fue posible obtener distintas estructuras de carbono: así, mediante catalizadores de Ni-Cu/Al₂O₃ se obtuvieron CNF de tipo *fishbone*, mientras que con catalizadores de Fe se obtuvieron MWCNT [70, 90]. Para la obtención de MWCNT

se desarrollaron además en termobalanza y reactor de lecho fijo catalizadores masivos de Fe/Al₂O₃, Fe-Mo/Al₂O₃, Fe/MgO y Fe-Mo/MgO [69, 70, 90, 91]. Para cada catalizador se determinaron las condiciones óptimas del proceso así como la composición de fase activa/dopante más adecuada.

El uso de fuentes de hidrocarburo de origen renovable para la adecuación del proceso de descomposición de metano a los postulados de la Química Verde motivó el desarrollo de un proceso novedoso que consiste en la utilización de biogás (mezclas CH₄:CO₂) como fuente de carbono para la producción de nanofilamentos de carbono y gas de síntesis (mezclas H₂ y CO) [92-95]. Dicho estudio se desarrolló en el contexto del Proyecto Coordinado del Plan Nacional **ENE2011-28318-C03** *“Descomposición catalítica de biogás para producir gases ricos en hidrógeno aptos para motores de encendido por chispa y materiales de carbono para almacenamiento de energía”*. En función del catalizador utilizado y de las condiciones del proceso, se obtuvieron estructuras similares a las obtenidas mediante DCM, con la principal característica del origen renovable de dichas fibras. En concreto, se estudió el proceso de DCB de mezclas CH₄:CO₂ (50:50, 60:40 y 70:30) utilizando catalizadores de Ni/Al₂O₃ [92, 93, 96], y se obtuvieron bionanofibras de carbono con diferentes microtexturas [95].

Uno de los aspectos clave para el estudio de las aplicaciones de estos materiales es la escala de producción, ya que se obtienen cantidades relativamente pequeñas cuando se utilizan reactores de escala laboratorio. La ampliación de la escala de experimentación se abordó en los proyectos mencionados anteriormente mediante el diseño y puesta a punto de instalaciones semi-piloto que permiten producciones de material carbonoso del orden de cientos de gramos al día. De este modo se ha escalado la producción de CNF a partir de catalizadores basados en Ni y Ni-Cu tras la construcción y optimización de instalaciones de lecho fluidizado [97-99] y lecho rotatorio [70, 90, 94, 100]. El escalado del catalizador Ni-Cu/Al₂O₃ en lecho fluidizado, formó parte además del **Proyecto Sphera - Programa CENIT 2006** de Gas Natural, S.A. *“Soluciones a la Producción de Hidrógeno Energético y Reconversión Asociada”*. En el caso de CNT, se han utilizado los catalizadores Fe/Al₂O₃ y Fe-Mo/MgO en la instalación de reactor rotario, presentando una producción de nanofilamentos de carbono notablemente menor que los catalizadores basados en Ni [70, 90].

Los dos procesos estudiados, DCM y DCB, generan una corriente de gas, cuya utilización en motores de combustión interna fue demostrada en colaboración con el grupo del Laboratorio de Motores del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Zaragoza, dentro de dos sub-proyectos de los proyectos coordinados anteriormente mencionados: **ENE2008-06516-C03-03** “*Utilización de mezclas de hidrógeno-metano en motores alternativos de combustión interna*” y **ENE2011-28318-C03-03** “*Evaluación del comportamiento de motores de chispa alimentados con mezclas gaseosas ricas en hidrógeno obtenidas a partir de biogás*” [94, 101]. Sin embargo, el aspecto clave que determina la viabilidad económica de los procesos de descomposición de hidrocarburos radica en la posterior aplicación de los materiales de carbono producidos que, evidentemente, depende de sus propiedades, tal y como se verá en el apdo. 1.2.5.

1.2.5. Propiedades y aplicaciones

Desde su redescubrimiento en las últimas décadas del siglo XX, los nanofilamentos de carbono representan un campo atractivo de estudio para diversas aplicaciones potenciales debido a sus excelentes propiedades. Los nanofilamentos de carbono se caracterizan en primera instancia por su elevada resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión, alta conductividad eléctrica, alta resistencia y conductividad térmica, baja densidad, buena área superficial, resistencia química y biocompatibilidad. Si bien ciertas propiedades estructurales como el ordenamiento grafitico, morfológicas o diferencias de química superficial entre nanofibras y nanotubos de carbono o entre sus diferentes tipos son inherentes al proceso de obtención y purificación posterior, existen características y propiedades diferenciadas entre los nanofilamentos de carbono que son propias de cada nanoestructura tanto a escala individual como a escala *bulk*.

Pese a ser químicamente inertes, los nanofilamentos de carbono presentan una química superficial que puede ser objeto de modificación química mediante funcionalización covalente o no covalente con el fin de variar la afinidad de los nanofilamentos y mejorar su reactividad química con otras moléculas [102-107]. La superficie de los nanofilamentos de carbono contiene heteroátomos (O, N, y H) en forma de grupos funcionales superficiales análogos a los que aparecen en compuestos orgánicos [108] e inducen el carácter ácido/base y/o hidrófilo de la superficie de carbono, lo que puede afectar a su uso como soporte catalítico o a su grado de solubilidad. En el caso de los grupos

funcionales oxigenados, mejoran la solubilidad de los nanofilamentos de carbono en agua y compuestos polares a costa de debilitar la red electrónica de grafeno, lo que empeora entre otras propiedades su conductividad térmica y eléctrica, resistencia térmica y química y reduce su área superficial.

Observando las propiedades texturales, dependientes del tipo de morfología y debidas en gran parte a la porosidad adscrita a los espacios generados en el entrecruzamiento de los nanofilamentos, el área superficial BET alcanzado para las CNF oscila entre 50 y 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ con volúmenes de poro en torno a 0.5-2.0 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ [20]. En el caso de los nanotubos, se diferencian claramente los SWCNT, mayormente microporosos y con áreas superficiales medidas experimentalmente del orden de los 480-600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [109, 110], de los MWCNT con valores de área superficial específica comparable al de las CNF [111]. De forma teórica se ha calculado que el área superficial de los SWCNT y MWCNT (de 5 capas) podría alcanzar los 1315 y 430 m^2/g , respectivamente [112]. En ambos casos, la microporosidad contribuye en mayor o menor medida al área superficial total, siendo mayor para poblaciones de nanofilamentos con menor diámetro donde el área superficial microporosa se atribuye a la exposición de bordes grafénicos, diámetros internos expuestos y separación y configuración de planos grafíticos [110, 113, 114].

Respecto a la conductividad eléctrica (o electrónica) de los nanofilamentos de carbono, la cual está directamente relacionada con la estructura electrónica, contacto y tamaño de los planos de grafeno que los conforman [115], es de órdenes muy diferentes respecto de la conductividad de un nanofilamento aislado [116-121] a la de un sistema *bulk* [115, 122, 123], así como a la del tipo del nanofilamento en cuestión. De este modo se han publicado conductividades eléctricas tan altas como de 2×10^5 y $2 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ para SWCNT y MWCNT aislados [116, 120, 121]. También se han publicado para los nanotubos de carbono otras propiedades excepcionales como el transporte balístico de electrones o la superconductividad [118, 124, 125]. La conductividad eléctrica en CNT aislados varía mucho en función del número de capas y el diámetro [116], así como de la quiralidad en el caso de SWCNT lo que los hace metálicos (SWCNT de tipo *armchair*) o semiconductores (SWCNT de tipo *armchair* y *zigzag*) [126]. La conductividad *bulk* de los nanofilamentos de carbono no es sencilla de medir y depende del grado de compactación de los mismos, dando lugar a valores como los medidos por Marinho *et al.* [123] en torno

a 5.4 S cm^{-1} para MWCNT a 5 MPa de presión. En el caso de las CNF no existen trabajos sobre la medida de conductividad eléctrica de nanofibras aisladas, pero la conductividad *bulk* es comparable a la mostrada por los MWCNT, encontrándose valores de conductividad en el rango 0.2-30 S/cm [115, 122, 127, 128] en función de las condiciones de medida.

Además de las propiedades ya comentadas, los CNT tienen propiedades térmicas y mecánicas (módulo de Young y resistencia a la tracción) que son extraordinariamente altos en comparación con los materiales que se creía que habían alcanzado los límites de estas propiedades. Los SWCNT aislados presentan una conductividad térmica de $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a temperatura ambiente excediendo la conductividad térmica del diamante [129]. También destacan las excepcionales propiedades mecánicas de MWCNT aislados con un módulo de Young de 1 TPa y una Resistencia a la tracción de 100 GPa [130, 131].

Respecto de las aplicaciones potenciales de los nanofilamentos de carbono, los CNT y las CNF han sido utilizados en aplicaciones compatibles con sus propiedades [15, 20, 45, 132, 133]. Los nanofilamentos de carbono comparten campos de aplicación como su empleo como relleno en **materiales compuestos** debido a su capacidad de conferir propiedades térmicas y eléctricas, a su actuación como moderadores del coeficiente de expansión térmica, y a su capacidad de reforzar mecánicamente una determinada matriz [134-141]. Además, destacan otras aplicaciones como su utilización en dispositivos electroquímicos de **almacenamiento de energía**, como ánodos de baterías de ion-Li, celdas solares o supercondensadores [142-146], su utilización como **sensores y actuadores** [147-150], sistemas de **almacenamiento de hidrógeno** [151-153] o como **soporte de catalizadores** [133, 154]. Otras aplicaciones emergentes incluyen **aplicaciones biológicas** [155]. En el caso de los CNT destaca además su empleo en **dispositivos electrónicos y optoelectrónicos**, como interconectores electrónicos y nanointerruptores, dispositivos nanomecánicos o en transistores de efecto campo [149, 150, 156, 157].

Ahondando en la viabilidad del proceso de producción de hidrógeno por DCM o DCB, el Grupo de Conversión de Combustibles se ha focalizado en la búsqueda de aplicaciones para los nanofilamentos de carbono generados en estos procesos. Así, se han utilizado en aplicaciones de **conversión y almacenamiento de energía** como componentes en

dispositivos electroquímicos como las baterías de Li-ion [158] o en pilas de combustible tanto de membrana de intercambio protónico como de metanol directo [159-164], aplicaciones como **soporte de catalizadores** en el hidrogenado de crudos pesados y residuo de vacío [165-167] y en la conversión de recursos de origen lignocelulósico, y aplicaciones como **relleno en materiales compuestos** con parafina, para la elaboración de materiales de cambio de fase, y con resina epoxi, en compuestos poliméricos con propiedades eléctricas y térmicas comparables a las que se obtienen con CNF comerciales como relleno [90, 168].

1.3. MATERIALES DE GRAFENO

1.3.1. Clasificación y nomenclatura

Desde que Geim y Novoselov aislaron y caracterizaran una monocapa de grafeno en 2004 [169], lo que les proporcionó el Premio Nobel de Física de 2010, el grafeno y sus derivados han pasado a ser objeto de estudio del mayor interés internacional. No obstante, debido a la ingente proliferación de referencias al grafeno y sus derivados en la última década, no existía un consenso establecido en la manera de nombrar y distinguir a los diferentes materiales basados en grafeno que se han publicado hasta la fecha. En la presente Tesis se tienen en cuenta las indicaciones sobre nomenclatura y diferenciación de materiales de grafeno de acuerdo a publicaciones recientes sobre este tema [4, 170].

Aunque se describió anteriormente tanto la estructura como la morfología del grafeno monocapa (apdo. 1.1) [169], existe una diferenciación más en detalle de materiales basados en grafeno y carbono bidimensional que tiene en cuenta el número de capas, la dimensión lateral, la dislocación rotacional entre capas o la modificación química [4, 170]. Lo más destacable englobaría la distinción de materiales ultrafinos de grafeno de varias capas provenientes de la exfoliación de materiales grafiticos y que se diferenciarían en función de su número de capas: “grafeno” o “monocapa de grafeno” para capas aisladas de grafeno de un solo átomo de espesor y con arreglo hexagonal de átomos de carbono enlazados mediante hibridación sp^2 ; “grafeno bicapa” (BLG), constituido por dos capas de grafeno apiladas; “grafeno de pocas capas” (FLG), con un número de capas comprendido entre 2 y 5; y “grafeno multicapa” (MLG), de 2 a 10 capas de grafeno. En el caso de modificaciones químicas como la oxidación, existen ejemplos como el “óxido de grafeno” (GO) u “óxido de grafeno de pocas capas” (FLGO), que se preparan mediante oxidación y exfoliación, y vienen acompañados de una modificación oxidativa extensa del plano basal de las capas de grafeno. El producto que se obtiene de la reducción de GO con el fin de reducir su contenido en oxígeno se denomina “óxido de grafeno reducido” (rGO)*, o rFLGO si es a partir de FLGO, por ejemplo.

* Las siglas utilizadas para todas las variedades obtenidas de la reducción de materiales basados en óxido de grafeno mantienen las siglas de estos últimos con la inclusión de una letra “r” inicial, que hace referencia a su estado “reducido” (*reduced*, en inglés). Todas ellas se listan en el apartado de **Notación empleada**.

Entrando en consideraciones de tamaño, existen diferentes materiales de grafeno tanto de una como de pocas capas cuya dimensión lateral y/o relación de aspecto son característicos y surgen como particiones finitas del grafeno. Grafenos con dimensiones laterales del orden de los 100 nm o menores se encuentran en la bibliografía como “nanohojas de grafeno” (*graphene nanosheets*), “nanoplacas de grafeno” (*graphene nanoplates*) o “nanoescamas de grafeno” (*graphene flakes*). Otros materiales aislados de grafeno como las “nanocintas de grafeno” (GNR, *graphene nanoribbons*) o los “puntos cuánticos de grafeno” (GQD, *graphene quantum dots*) cuyas dimensiones y formas se muestran en la **Figura 1-10**, presentan una reducción en alguna o varias de sus dimensiones dando lugar características únicas debido al efecto de confinamiento. Las GNR tienen una longitud lateral por lo menos un orden de magnitud mayor a su anchura, que a su vez debería ser inferior a los 100 nm para poder llevar el prefijo “nano”. Al igual que en el caso de los CNT, existen principalmente dos tipos de GNR en función del tipo de borde: *armchair* y *zigzag*, que son responsables de sus diferentes propiedades [171, 172]. Los GQD son nanohojas de grafeno de una o varias capas (*graphene nanosheets* o *few-layer graphene nanosheets*) que presentan propiedades fotoluminiscentes. Éstos presentan dimensiones laterales muy pequeñas (< 10 nm), en el rango inferior de las nanohojas de grafeno [173].

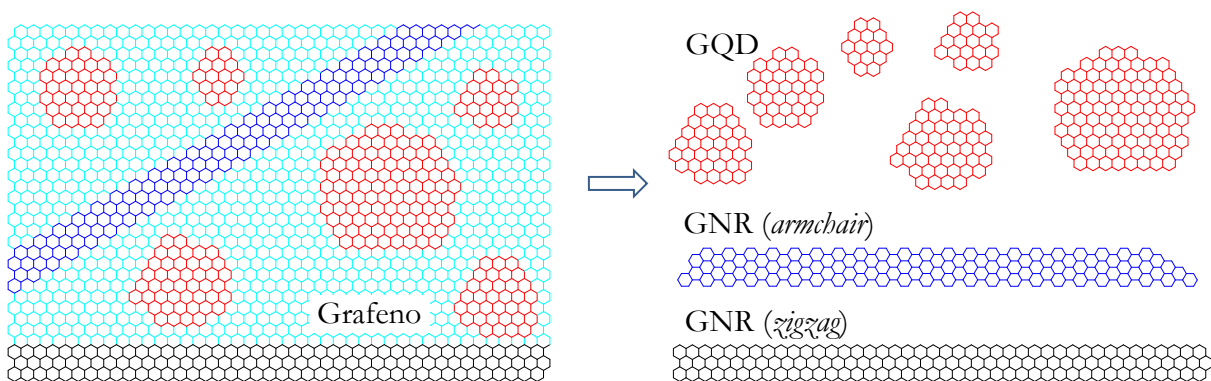


Figura 1-10 Alótropos bidimensionales de grafeno: GQD y GNR con bordes de tipo *armchair* y de tipo *zigzag*.

1.3.2. Procesos de obtención de materiales de grafeno

En la **Figura 1-11: a** se muestran las dos estrategias químicas de formación de materiales de grafeno a partir de distintas fuentes de carbono [174, 175]. Por un lado, las estrategias denominadas *top-down* (de arriba a abajo): cuando se parte de material grafénico y se aísla el material de grafeno bidimensional, entre las que se encuentran la exfoliación química de

grafito [169, 176, 177] o el corte longitudinal y desenrollamiento de CNT [178-180]; por el otro, las estrategias *bottom-up* (de abajo a arriba): cuando el grafeno se forma mediante la estructuración de los átomos de carbono, que consisten tanto en el crecimiento epitaxial de grafeno mediante CVD [181] como en su síntesis orgánica [182]. Cada clase de material de grafeno y por ende, la variedad de aplicaciones en que pueda utilizarse, varía en función de la calidad del mismo, tipo de defectos o de sustrato, estando fuertemente ligadas al método de producción, tal y como se muestra en la **Figura 1-11: b** [183]. Hasta la fecha, las estrategias *top-down* basadas en la reducción química de GO [184] han tenido una mayor difusión dado que mediante el método de exfoliación mecánica sólo se pueden producir pequeñas cantidades de muestras de grafeno. Estas estrategias químicas en fase líquida son tanto versátiles como escalables y se adaptan a una amplia variedad de aplicaciones [177, 185].

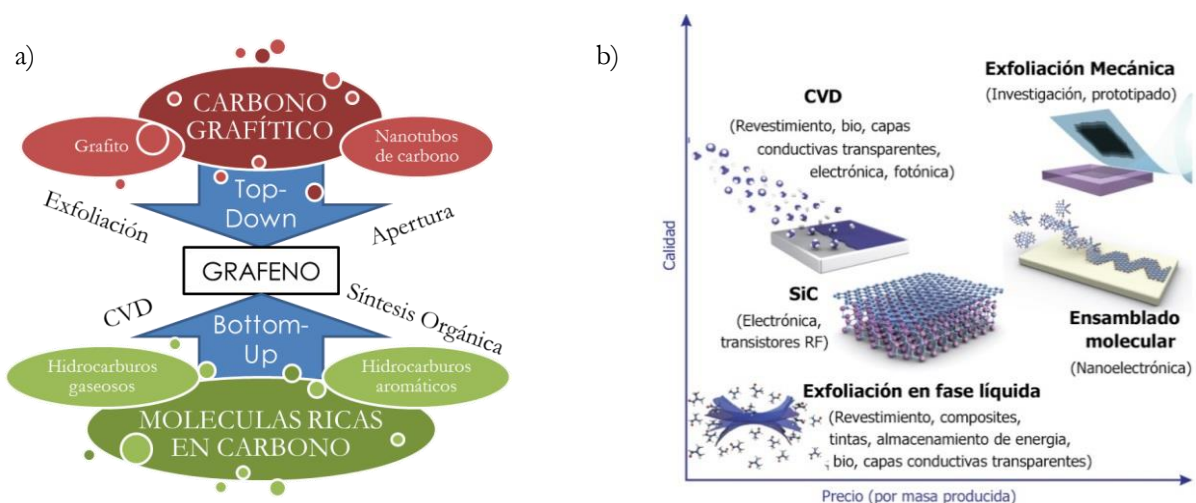


Figura 1-11 Métodos de producción de grafeno: a) estrategias para la obtención de grafeno a partir de distintas fuentes de carbono. Adaptado de [175]; b) aplicaciones de los materiales de grafeno obtenidos en función del método de producción: diferenciación en tamaño, calidad y precio. Adaptado de [183].

1.3.2.1. Estrategias *bottom-up*

Para ciertas aplicaciones, es importante controlar la morfología y estructura del grafeno obtenido. En este sentido, el enfoque *top-down*, parte de material grafítico que proporciona una producción factible para la producción a gran escala de grafeno [186] pero cuyo control de la estructura es todavía un reto que está siendo ampliamente abordado en la actualidad [174]. El crecimiento *bottom-up* de grafeno a partir de moléculas pequeñas

proporciona una estrategia alternativa capaz de controlar la formación, la morfología y la estructura del grafeno.

Ciertas superficies metálicas (Ni, Cu, Co, Ir y Pt) pueden catalizar de manera eficiente la descomposición de hidrocarburos a materiales de grafeno que a su vez pueden ser transferidos fácilmente a diferentes tipos de sustrato [181, 187-191]. La CVD es una importante ruta para obtener películas de grafeno de alta calidad, extensión y producción a escala, pero cuya limitación recae en el control preciso de la topología del grafeno y de su estructura de borde, además de su alto coste [192].

Existen otros enfoques químicos *bottom-up* en los cuales se producen grafenos moleculares o nanografeno mediante hidrocarburos aromáticos policíclicos con estructuras químicas y grupos funcionales precisos usados como precursores [182], además del método por sublimación a partir de SiC que permite la obtención de grafeno pudiendo controlar el número de capas que se forman [193, 194].

1.3.2.2. Estrategias *top-down*

La estrategia *top-down* consiste en obtener capas de grafeno a partir de estructuras basadas en grafito mediante la ruptura de los enlaces de Van der Waals en los enlaces π existentes entre las capas de grafeno en el grafito [195]. Hasta ahora, se han propuesto varios métodos tanto mecánicos como químicos para producir capas únicas de grafeno cuyo procesamiento y disponibilidad son actualmente limitados debido a su reciente descubrimiento [183, 196]. No obstante, el método de exfoliación oxidativa a partir de la oxidación de materiales grafénicos ha sido el más extendido en la literatura (véase **Figura 1-12**), debido a su versatilidad respecto de la amplia variedad de precursores grafénicos procesables, incluyendo CNF y CNT. Esta oxidación se lleva a cabo principalmente mediante los métodos ya estudiados para la oxidación de grafito propuestos por Brodie [197], Staudenmaier [198] y Hummers [199], que promueven la separación de las capas de grafeno por la intercalación de grupos oxigenados mediante el empleo de ácidos y oxidantes fuertes [177, 200]. El GO obtenido se expande en una o varias capas de grafeno mediante tratamiento térmico y eliminación de los grupos oxigenados de manera simultánea [195], o exfoliando las láminas de GO dispersas en solución acuosa [185]. La posibilidad del procesamiento en fase líquida facilitaría la producción a gran escala de materiales basados en GO [175, 177, 185]. Sin embargo, este método introduce un gran

número de defectos en el grafeno como cambios en su estructura y la formación de grupos que contienen oxígeno. Aunque la mayoría de estos grupos funcionales pueden eliminarse a través del procedimiento de reducción (apdo. 1.3.3) [184, 201, 202], en ningún caso se consigue eliminar completamente el oxígeno, restaurándose solo parcialmente la red conjugada sp^2 del grafeno [184].

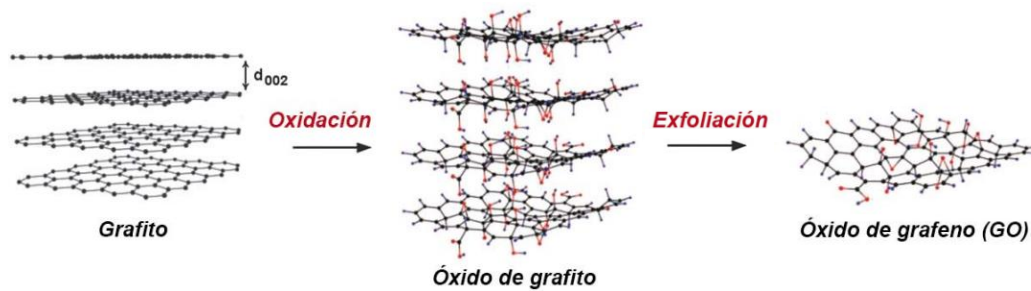


Figura 1-12 Preparación de GO a partir de la oxidación/exfoliación de grafito. Adaptado de [203].

1.3.2.3. Obtención de materiales de grafeno a partir de nanofilamentos de carbono

Respecto a la utilización de nanofilamentos de carbono como precursores de materiales de grafeno, se han publicado diferentes métodos que van desde la obtención de GNR y hojas de grafeno a partir de CNT [179] a la de GQD y otros materiales de grafeno de pequeño tamaño a partir de CNF [204-206] y CNT [207]. Las GNR se obtienen a partir de CNT con métodos que van desde la síntesis química, cortando las hojas del grafeno en cintas, al empleo de ultrasonidos para romper el grafeno cuya superficie ha sido modificada por moléculas poliméricas (véase **Figura 1-13**) [171, 179]. No obstante, estos métodos producen cantidades muy pequeñas de GNR en comparación con métodos basados en CVD, que implican la deposición del precursor volátil de carbono en un sustrato donde reacciona para formar GNR conductores metálicos [208]. Sin embargo, las alternativas al CVD se están desarrollando hacia la producción de grandes cantidades de GNR semiconductores.

Kosynkin *et al.* [178] publicaron en 2009 el primer método de obtención de GNR a partir de la apertura de CNT (**Figura 1-13: a**). Mediante la oxidación química de MWCNT obtuvieron capas de grafeno de manera sencilla, eficiente y fácilmente escalable. Los autores usaron MWCNT (15-20 capas) con diámetros entre 40-80 nm como precursores. El método implica el tratamiento con H_2SO_4 concentrado seguido de $KMnO_4$ como agente oxidante, a temperatura ambiente, y calentamiento posterior hasta 55-70 °C. Este

proceso abre químicamente los nanotubos formando GNR de hasta 4 micras de longitud, anchura en torno a 100-500 nm y unos espesores desde 1 hasta 30 capas de grafeno. Los productos obtenidos son altamente solubles en agua y disolventes orgánicos polares, lo que es crucial si los GNR son usados en materiales compuestos o aplicaciones biológicas. No obstante, los GNR obtenidos por este método son poco conductores debido a la formación de grupos oxigenados en los bordes de estas estructuras, los cuales interrumpen el movimiento de electrones.

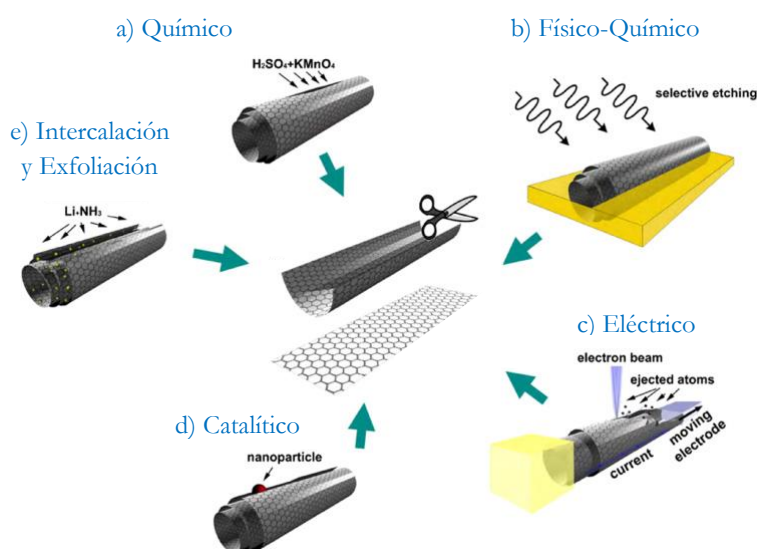


Figura 1-13 Esquema de los diferentes métodos de apertura de CNT para obtener GNR: a) ruta química, mediante ácidos que ayudan a romper los enlaces C-C (por ejemplo H_2SO_4 y KMnO_4 como agentes oxidantes) [178]; b) método físico-químico, mediante incrustación del nanotubo en una matriz polimérica, seguido por un tratamiento con plasma de Ar [209]; c) método eléctrico, pasando corriente a través del nanotubo [210]; d) enfoque catalítico, en el que una nanopartícula metálica “corta” el nanotubo longitudinalmente [179, 211]; y e) intercalación y exfoliación, intercalado de Li en NH_3 líquido y exfoliación posterior con ayuda de HCl y energía térmica [212]. Adaptado de [171].

Actualmente no se conoce con exactitud cómo funciona el mecanismo químico del proceso de apertura, pero se cree que involucra la oxidación de los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ en los nanotubos o que podría deberse a que las moléculas de ácido sulfúrico se inserten entre los tubos concéntricos del nanotubo, como ocurre en la intercalación de grafito tratado con ácido sulfúrico y permanganato.

Kosynkin y *et al.* también usaron SWCNT con el fin de obtener nanocintas estrechas de grafeno. Sin embargo, los productos resultantes mostraron un alto grado de

entrecruzamiento y aglomeración lo que limitaría su uso práctico. La técnica utilizada por estos autores es más efectiva con nanotubos que tienen muchos defectos estructurales en su superficie (tales como los obtenidos por CVD). Sin embargo, es menos eficaz con nanotubos más cristalinos producidos por otros métodos como la ablación láser o la descarga de arco eléctrico.

Por su parte, Jiao *et al.* [209] describieron un enfoque alternativo para abrir los CNT altamente cristalinos. Dicho enfoque consiste en embeber los nanotubos parcialmente en una película polimérica a los que se les aplica posteriormente plasma de argón (**Figura 1-13: b**). La película se retira utilizando vapor de acetona y las nanocintas de grafeno resultantes se calientan a 300 °C para eliminar cualquier residuo polimérico. Los espesores de las nanocintas de grafeno obtenidos eran de una a tres capas de grafeno, dependiendo de las condiciones del ataque con plasma, consiguiendo así unos espesores inferiores (10-20 nm de ancho) a los de Kosynkin *et al.* Como era de esperar, los GNR resultantes eran semiconductores (a diferencia de los de Kosynkin *et al.*, que con un mayor número de capas, obtuvieron GNR conductores metálicos).

Otro método, como el publicado por Kim *et al.* [210] (**Figura 1-13: c**), utiliza el paso de corriente eléctrica a través del nanotubo para la extracción de la capa exterior del mismo como GNR tras la ruptura de los enlaces de unión entre capas. Por otro lado, las partículas de metales tales como el hierro o el níquel pueden romper las capas de grafeno [213], lo que Elías *et al.* utilizaron para abrir CNT y producir GNR (**Figura 1-13: d**) [211]. El proceso consiste en la hidrogenación catalítica del carbono sp^2 de la capa de grafeno que conforma el nanotubo. Así partículas de Ni o Co son capaces de cortar la pared exterior del nanotubo junto con la liberación de hidrocarburos. Existe una última alternativa para abrir CNT que consiste en la intercalación de átomos metálicos alcalinos (Li en este caso) entre los cilindros concéntricos de los nanotubos, que a la postre provocan su apertura a lo largo de sus ejes [212] (**Figura 1-13: e**).

Respecto a la exfoliación de CNF, ésta se ha llevado a cabo con CNF de tipo *helical ribbon* [214], *platelet* [206, 215] y *fishbone* [205] mediante procesos de oxidación para la obtención de GQD y de óxidos de grafeno de pequeño tamaño. Debido a su configuración estructural, la obtención de GNR a partir de CNF no parece ser fácilmente realizable.

En cuanto a la obtención de GQD, el método de obtención influye en su estructura final y por lo tanto en su respuesta fotoluminiscente [173]. Los métodos exfoliativos (hidrotermal, solvotermal, electroquímico y asistidos por microondas o ultrasonidos) pertenecen a estrategias *top-down* y permiten el uso de diversas fuentes de grafeno como el GO [216, 217], el grafito tanto sintético como natural [218, 219], los CNT [207], las CNF [204-206], el carbón [220] o el negro de carbón [221], entre otros. Además, estos procesos se llevan a cabo en fase líquida lo que permite su fácil escalado y su producción en masa. Los GQD así obtenidos presentan grandes cantidades de grupos oxigenados anclados a sus bordes, lo que les hace solubles en agua y disolventes polares, y permite etapas complementarias de funcionalización o pasivación. Las desventajas de estos métodos se centran en el bajo rendimiento en masa, la obtención de estructuras aromáticas de carbono altamente defectuosas y la falta de control sobre la morfología y tamaño de los productos obtenidos [222, 223]. En la mayoría de los casos se requiere además una etapa final de separación por tamaño de los productos exfoliados con diferentes tiempos de proceso como la cromatografía por exclusión de tamaño [224], la centrifugación [206, 225, 226], la diálisis [204] o su combinación [227].

1.3.3. Métodos de reducción de óxido de grafeno

Los métodos de reducción reparan la red conjugada de carbono sp^2 de la capa de grafeno que se encuentra interrumpida por grupos oxigenados funcionales como hidroxilos y epóxidos en los planos basales y carboxilos y carbonilos en los bordes [228-230] como resultado del método de oxidación previo. Sin embargo, ningún método de reducción descrito en la bibliografía elimina completamente el oxígeno contenido en el GO inicial. En la **Figura 1-14** se puede ver un esquema general del proceso de reducción de GO y las diferentes rutas de reducción.

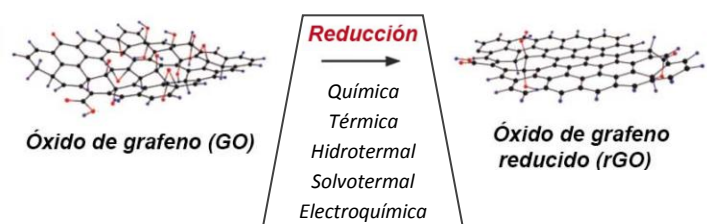


Figura 1-14 Preparación de rGO a partir de la reducción de óxido de grafeno. Adaptado de [203].

Para la reducción de GO se utilizan fundamentalmente dos estrategias: la térmica [195, 201] y la química [200, 202]. Los métodos térmicos se llevan a cabo por vía seca, en corriente de Ar, He, N₂, NH₃ o H₂ y a elevada temperatura (1000-1100 °C) mediante el empleo de diferentes fuentes de calor (microondas, hornos eléctricos, láser, plasma o corriente eléctrica). Este método permite llevar a cabo el proceso de reducción/exfoliación de óxido de grafito en una sola etapa a partir de la rápida expansión de los gases (CO, CO₂ y H₂O) generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados. Estos gases originan una presión elevada entre las capas de grafeno lo que provocaría su separación [195].

Por su parte, los métodos de reducción química presentan la ventaja de ser llevados a cabo en fase líquida lo que facilita la funcionalización del grafeno. Con esta finalidad se han probado un gran número de reductores químicos [202]. Los procesos de reducción química más efectivos implican la utilización de agentes reductores tóxicos, agresivos y explosivos como en el caso de hidracina, hidroquinona o borohidruro de sodio, que imposibilitan su escalabilidad y procesado. Por esta razón, surgen una importante variedad de reductores sostenibles que van desde el uso de vitaminas, sacáridos, aminoácidos, microorganismos, proteínas y péptidos hasta el empleo de extractos de plantas [231]. No obstante, los reductores de carácter sostenible todavía tienen que superar retos comunes como el alto coste, baja eficiencia reductora o altos periodos de tratamiento. Por otro lado, se han desarrollado en paralelo métodos alternativos y sostenibles como los métodos solvotermal [232-236], hidrotermal [216, 235-242], o electroquímico [243] que presentan importantes ventajas como la utilización de instalaciones o dispositivos sencillos, temperaturas suaves de reducción y la obtención de un producto final con un grado controlable de reducción y sin impurezas [231].

Los métodos hidrotemales, que emplean únicamente agua sobrecalentada a baja temperatura (160-220 °C) consiguen una eliminación parcial de grupos oxigenados, alcanzando ratios C/O de 5.3-5.8 [238, 241, 242] respecto del valor de 2-4 del GO de partida [184] pero inferiores a los publicados con hidracina (10.3-11.5) [200, 202]. No obstante, Zhou *et al.* [237] encontraron que el agua sobrecalentada era más efectiva que la hidracina reparando la red conjugada de carbono sp². De hecho, la eliminación de grupos funcionales oxigenados puede mejorarse con condiciones más severas de operación

(presión o temperatura) e incluso condiciones supercríticas (374 °C and 22.1 MPa). El agua supercrítica (SCW) o cercana al punto crítico tiene una menor viscosidad y constante dieléctrica mientras que su difusividad, densidad y producto iónico son mayores, lo que la convierten en un medio homogéneo y altamente reactivo para reacciones heterolíticas [244]. El agua [245-247] y otros fluidos supercríticos como alcoholes [248-252], N,N-dimetilformamida [248], N-metilpirrolidona [248] o CO₂ [253] han demostrado una mayor efectividad en la desoxigenación de GO que el empleo de fluidos sobrecalentados. Mungse *et al.* [245] observaron mediante FTIR y XPS un aumento del grado de reducción en procesos hidrotermales para mayores presiones y/o temperaturas: se encontró que bajo condiciones supercríticas (ca. 380 °C) se obtenía la eliminación de la mayoría de las funcionalidades oxigenadas, incluso grupos como fenoles y éteres tales como pirano, furano o pirona, que eran térmicamente estables en agua sobrecalentada por debajo de los 300 °C.

1.3.4. Propiedades y aplicaciones

A partir de procedimientos simples de laboratorio se han obtenido materiales de grafeno de alta calidad cuyas propiedades han superado los valores obtenidos en algunos materiales ya conocidos. Por este motivo se ha intensificado ingentemente la investigación en grafeno en los últimos años, y se han encontrado un gran número de excepcionales propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y de transporte de carga, y un sinfín de aplicaciones potenciales. El grafeno presenta unas movilidades de carga extremadamente elevadas ($10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) incluso a temperatura ambiente, debido a que los portadores de carga en el grafeno pueden viajar miles de distancias interatómicas sin dispersión [2]. Aparte de su alta movilidad electrónica, el grafeno es el material conocido hasta el momento que mejor conduce el calor ya que tiene una elevadísima conductividad térmica ($5.300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a temperatura ambiente [254]. Respecto a su elevada conducción eléctrica (10^6 S cm^{-1}), el grafeno puede resistir densidades de corriente de 10^8 A cm^{-2} , varias órdenes de magnitud mayores que en el caso del cobre [169, 255]. Además, el grafeno monocapa se puede definir como un semimetal o un semiconductor de banda prohibida (en inglés *bandgap*) cero, lo que implica que los electrones pueden saltar sin impedimentos energéticos de la capa de valencia a la capa de conducción y facilitar en gran medida la conducción eléctrica.

Además, estas propiedades eléctricas pueden modularse en función del tamaño estructural del grafeno. Así, se obtienen GNR semiconductoras para anchuras inferiores a los 10 nm debido al efecto de confinamiento y efectos de borde asociados [256]. En el caso de GQD, este confinamiento se reduce a pequeños fragmentos de tamaño nanométrico (< 100 nm) obteniéndose fuertes efectos de borde y confinamiento cuántico [257], en el que los excitones se comprimen y confinan en las tres direcciones espaciales; esto es, el tamaño del cristal de grafeno es menor al doble del tamaño del radio de Bhor del excitón [257, 258]. No obstante, dado que en el grafeno el radio de Bhor es infinito, fragmentos de cualquier tamaño presentan efectos de confinamiento cuántico dando lugar a una banda prohibida distinta de cero [257, 259] y a propiedades fotoluminiscentes muy interesantes [216] para cualquier aplicación potencial en campos como visualización biológica, diodos emisores de luz, biosensores, celdas solares o fotocatalisis [173, 223, 258, 260]. Por todo esto, la anchura de la banda prohibida puede variarse modificándose el tamaño y la química superficial de los GQD, lo que altera tanto los efectos de borde como el confinamiento cuántico [261, 262], los cuales se acentúan en muestras más pequeñas y con bordes de tipo *zigzag*. Dentro de los efectos de borde, los grupos funcionales introducen características de adsorción adicionales en los GQD afectando a su fotoluminiscencia [263, 264]. El GO (áreas tan grandes como $100 \mu\text{m}^2$) obtenido de la oxidación controlada de grafeno produce fotoluminiscencia con un bajo rendimiento cuántico [265, 266]. La intercalación de oxígeno en grafeno con tamaños con efecto cuántico, como en los *graphene oxide quantum dots* (GOQD), afecta a su fotoluminiscencia que puede ser modulada en función de la extensión de la oxidación. Sin embargo, el proceso de fotoluminiscencia no es completamente reversible mediante tratamientos de reducción debido a los cambios sufridos en la estructura atómica del grafeno donde se generan vacantes tras la liberación de grupos oxigenados, explicando el diferente comportamiento óptico de GOQD y rGOQD (de *reduced GOQD*) [267].

Además de estas increíbles propiedades eléctricas, el grafeno absorbe un 2.3% de la luz en una amplia gama del espectro visible [268], por lo que es transparente. Como consecuencia de su extrema delgadez, aparte de su transparencia, este material también es considerablemente flexible. Sin embargo, al mismo tiempo, es 300 veces más duro que el acero (comparando con un acero del mismo grosor) con un módulo de Young de 1 TPa

[269]. Además, el grafeno es impermeable a gases como por ejemplo el helio [270]. Los valores de algunas propiedades del grafeno se presentan en la **Tabla 1-1**, donde se observa la gran dependencia de la calidad del grafeno en función del método de obtención (más detalles de los métodos de obtención en el apdo. 1.3.2).

Tabla 1-1 Propiedades del grafeno obtenido por diferentes métodos. Adaptado de [183].

Método	Tamaño de cristal (μm)	Tamaño de muestra (mm)	Movilidad del portador de carga a T ^a amb ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	Aplicaciones
Exfoliación química de GO	~ 100	Infinita como una capa de dominios superpuestos	1 (para una capa de dominios superpuestos)	Recubrimientos, pinturas y tintas, composites, almacenamiento de energía, bioaplicaciones, capas conductoras transparentes
Exfoliación química	≤ 0.1	Infinita como una capa de dominios superpuestos	100 (para una capa de dominios superpuestos)	Recubrimientos, pinturas y tintas, composites, almacenamiento de energía, bioaplicaciones, capas conductoras transparentes
Exfoliación mecánica	> 1000	> 1	> 2 x 10 ⁵ y > 10 ⁶ (a baja temperatura)	Investigación
CVD	1000	~ 1000	10 ⁴	Fotónica, nanoelectrónica, sensores, capas conductoras transparentes, bioaplicaciones
SiC	50	100	10 ⁴	Transistores de alta frecuencia y otros dispositivos electrónicos

Como se puede deducir de la **Tabla 1-1**, las aplicaciones del grafeno son muy variadas y abarcan campos muy diferentes de la ciencia. El mercado de los materiales de grafeno se encuentra ligado a los avances en los métodos de producción y es muy dependiente de la aplicación específica. Si clasificamos estos métodos en función de la calidad resultante del material de grafeno, lo que compatibiliza su uso para unas u otras aplicaciones, se tienen: 1) escamas de grafeno o de rGO para materiales compuestos, pinturas conductoras, etc., 2) grafeno 2D (de pocas capas) para dispositivos de bajo rendimiento y 3) grafeno monocapa para dispositivos electrónicos de alto rendimiento [183]. Las aplicaciones en las que han sido probados los diferentes materiales de grafeno son: **electrónica y optoelectrónica** [150, 157, 173, 183, 271-274], como interconectores y dispositivos electrónicos y fotónicos como transistores, electrodos transparentes conductores, diodos de emisión de luz, pantallas táctiles flexibles, fotodetectores, *quantum dots* y moduladores ópticos, **conversión y almacenamiento de energía** [150, 275-279], como baterías de ion-Li, pilas de combustible, celdas solares, dispositivos fotovoltaicos y supercondensadores, **tintas, pinturas y recubrimientos** [280, 281], **dispositivos termoeléctricos y materiales de interfaz térmica** [282], **materiales compuestos** [283,

284], con polímeros funcionales o nanoestructuras inorgánicas, **electroquímica** [285], **medioambiental** [270, 286-288], como barrera de gases o membrana para eliminación de contaminantes o filtración de agua, **sensores** [150, 173, 279, 289-291], **biotecnología y biomedicina** [173, 291-294], incluyendo visualización biológica y administración de fármacos y **catálisis y fotocátalisis** [173, 295-297].

1.4. ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

1.4.1. Marco de la Tesis Doctoral

Esta Tesis ha sido realizada en el Grupo de Conversión de Combustibles del Departamento de Energía y Medio Ambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC), a través de la financiación del subprograma FPI del Ministerio de Economía y Competitividad bajo el Proyecto ENE2011-28318-C03-01: “*Desarrollo del proceso de descomposición catalítica de biogás para producir gases ricos en hidrogeno y materiales carbonosos nanoestructurados*”. Este trabajo de investigación se enmarca en las líneas de investigación del Grupo de: “producción de hidrógeno sin emisión de CO₂ mediante descomposición catalítica de gas natural y otros hidrocarburos” y “preparación y caracterización de materiales de carbono con aplicaciones en los campos de la energía y del medio ambiente”.

1.4.2. Estructura de la Tesis Doctoral

Esta Tesis Doctoral se basa en el trabajo incluido en el compendio de las siguientes publicaciones, que han sido referidas en números romanos a lo largo del texto. Asimismo, se incluyen otras publicaciones enviadas o en preparación que también han sido consideradas en la estructura de la Tesis.

- [I] Torres, D., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Moliner, R., Suelves, I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. 39 (8): 3698-3709.
- [II] Torres, D., De Llobet, S., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Suelves, I., Moliner, R. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012. 21 (4): 367-373.
- [III] Torres, D., Pinilla, J.L., Suelves, I. Unzipping of MWCNT with different diameter distributions: effect on few-layer graphene oxide obtention. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Enviado.

- [IV] Torres, D., Pinilla, J.L., Moliner, R., Suelves, I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon*. 2015. 81 (1): 405-417.
- [V] Green and enhanced reduction of graphene oxide by supercritical water gasification of glycerol. 2016. En preparación.
- [VI] Graphene oxide nanofibers: obtention and characterization. 2016. En preparación.
- [VII] Torres, D., Pinilla, J.L., Gálvez, E.M., Suelves, I. Graphene quantum dots from fishbone carbon nanofibers. *RSC Advances*. 2016. 6 (54): 48504-48514.

En la **Figura 1-15** se puede ver un esquema conceptual de la estructura de la Tesis, incluyendo los artículos anteriores y los capítulos de resultados que la conforman que corresponden a **nanofilamentos de carbono** y **materiales de grafeno**.

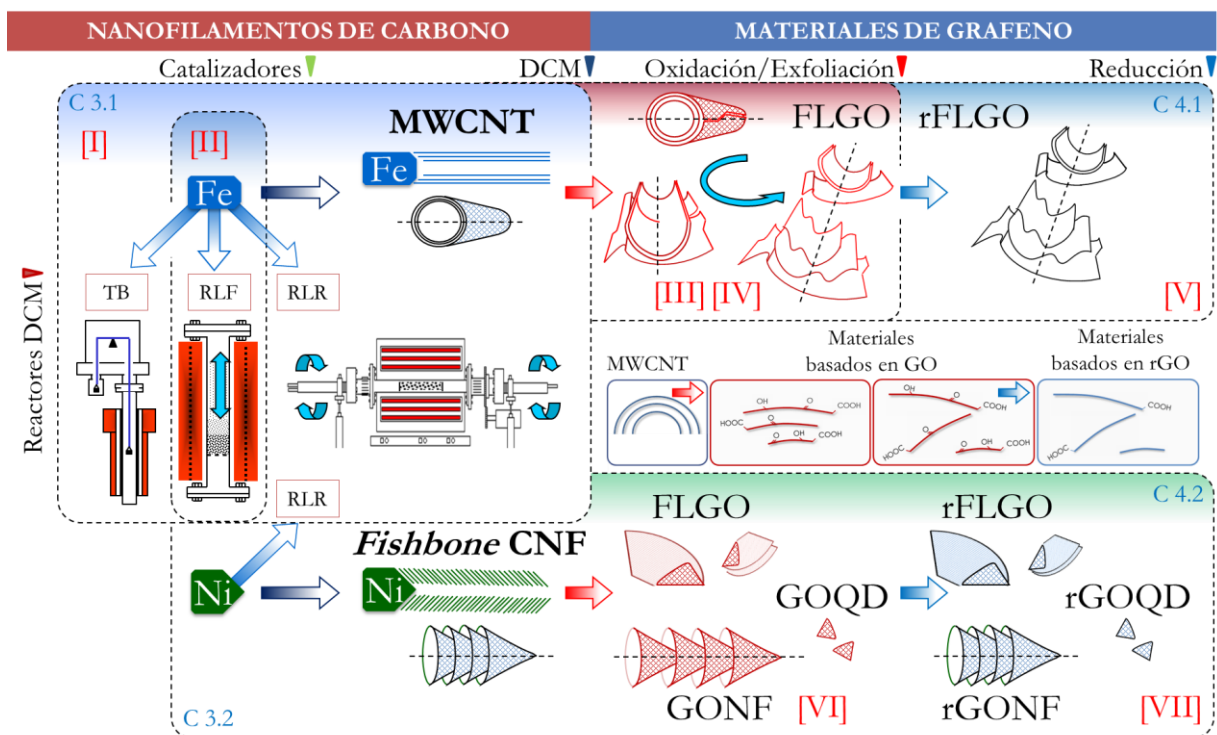


Figura 1-15 Esquema conceptual de la estructura de la Tesis y ubicación de las publicaciones del compendio: [I], [II], [III], [IV], [V], [VI] y [VII] y los capítulos de resultados: 3.1, 3.2, 4.1 y 4.2. TB = termobalanza; RLF = reactor de lecho fluidizado; RLR = reactor de lecho rotatorio.

Finalmente, destacar que las siguientes publicaciones también han sido realizadas a lo largo del periodo de realización de la presente Tesis Doctoral, aunque no forman parte de esta memoria ya que el contenido queda fuera del objetivo de la misma:

- Pinilla, J.L., Purón, H., Torres, D., Suelves, I., Millan, M. Document Ni-MoS₂ supported on carbon nanofibers as hydrogenation catalysts: Effect of support functionalization. *Carbon*. 2015. 81 (1): 574-586.
- Pinilla, J.L., Purón, H., Torres, D., De Llobet, S., Moliner, R., Suelves, I., Millan, M. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. 148-149: 357-365.
- Suelves, I., Utrilla, R., Torres, D., De Llobet, S., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Moliner, R. Document Preparation of polymer composites using nanostructured carbon produced at large scale by catalytic decomposition of methane. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. 137 (3): 859-865.
- Pinilla, J.L., Torres, D., Lázaro, M.J., Suelves, I., Moliner, R., Cañadas, I., Rodríguez, J. Vidal, A., Martínez, D. Metallic and carbonaceous-based catalysts performance in the solar catalytic decomposition of methane for hydrogen and carbon production. 2012. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (12): 9645-965.
- Suelves, I., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., De Llobet, S., Utrilla, R., Torres, D., Moliner, R. New developments in catalytic decomposition of methane to produce CO₂-free hydrogen and advanced carbon materials. In: Honnery DR, Moriarty P, eds. *Hydrogen Production: Prospects and Processes*. 1st ed. New York: 2012. *Nova Science Publishers Inc*. 141-73.

1.4.3. Objetivos

El objetivo general de la Tesis Doctoral es la **obtención de nanofilamentos de carbono con unas características y propiedades controladas a partir de la descomposición catalítica de corrientes ricas en metano, y su aplicación posterior como precursores para la obtención de materiales de grafeno mediante rutas de oxidación/exfoliación**. De este modo, se pretenden valorizar los productos carbonosos de los procesos de DCM y DCB, controlando previamente su morfología y características mediante el diseño de catalizadores, profundizando en el conocimiento de la oxidación y exfoliación de nanotubos y nanofibras de carbono en diferentes materiales de grafeno. Así mismo, se pretende evaluar mediante diferentes técnicas de caracterización el estado físico-químico de los nanofilamentos de carbono y productos carbonosos implicados con

el objetivo de seguir el grado de oxidación y exfoliación de los materiales de grafeno a lo largo de su obtención. Éste objetivo general se puede dividir en los objetivos específicos que se detallan a continuación:

Sobre la obtención de nanofilamentos de carbono:

- Obtener nanofibras y nanotubos de carbono con el empleo de catalizadores de Ni mediante DCB y catalizadores de Fe mediante DCM, respectivamente, así como realizar la caracterización físico-química y morfológica de los mismos.
- Optimizar la composición de catalizadores masivos de Fe, analizando el efecto del contenido en Mo como dopante, y constituir un sistema de selección de los mismos según su comportamiento en la reacción de DCM en termobalanza.
- Estudiar el escalado del proceso DCM en términos de producción de H₂ y nanofilamentos de carbono en instalaciones semi-piloto: reactores de lecho rotatorio y fluidizado. Seguimiento de los problemas de operación como el taponamiento del reactor por carbono o la desactivación del catalizador. Estudio fluidodinámico del reactor de lecho fluidizado y del efecto de las variables de operación en régimen de fluidización.
- Controlar la distribución de diámetro externo en la obtención de nanotubos de carbono a partir del ajuste del ratio Fe/Mo en la composición del catalizador soportado Fe-Mo/MgO.

Sobre la obtención de materiales de grafeno:

- Estudiar el proceso de obtención y separación de materiales de GO a partir de la oxidación en fase líquida y exfoliación posterior de nanotubos y nanofibras de carbono de tipo *fishbone*, y determinar el grado de oxidación de los mismos mediante caracterización estructural, química y morfológica de los mismos.
- Determinar la extensión del proceso de oxidación/exfoliación en MWCNT mediante variación en la severidad del mismo, así como la influencia de la distribución de diámetros de los nanotubos de partida en el grado de apertura y características de los FLGO resultantes.

- Implementar un proceso de centrifugación diferencial para la separación efectiva de las diferentes fracciones de materiales basados en GO de la oxidación/exfoliación de nanofibras de carbono.
- Estudiar el proceso de reducción hidrotérmal en condiciones tanto supercríticas como de vapor sobrecalentado de suspensiones en agua y agua/glicerina de materiales de GO. Seguimiento de los productos líquidos y gaseosos generados en condiciones supercríticas.
- Medir las propiedades ópticas de hojas de FLGO de tamaño nano y *quantum dots* de GO, y establecer el efecto de la reducción hidrotérmal en las mismas: absorción de UV-VIS, emisión de fotoluminiscencia y cálculo de rendimientos cuánticos.

REFERENCIAS

- [1] Hirsch A. *Nat Mater*. 2010;9:868-71.
- [2] Geim AK, Novoselov KS. *Nat Mater*. 2007;6:183-91.
- [3] Zhang DB, Akatyeva E, Dumitrică T. *Phys Rev Lett*. 2011;106:255503.
- [4] Bianco A, Cheng HM, Enoki T, Gogotsi Y, Hurt RH, Koratkar N, et al. *Carbon*. 2013;65:1-6.
- [5] Antonio Castro N, Francisco G, Nuno Miguel P. *Physics World*. 2006;19:33.
- [6] Tascón JMD. *Optica Pura y Aplicada*. 2007;40:149-59.
- [7] Radushkevich LV, Lukyanovich VM. *Zurn Fisic Chim*. 1952;26:88-95.
- [8] Iijima S. *Nature*. 1991;354:56-8.
- [9] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*. 1993;363:603-5.
- [10] Oberlin A, Endo M, Koyama T. *J Cryst Growth*. 1976;32:335-49.
- [11] Dresselhaus MS, Smalley RE, Dresselhaus G, Avouris P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications: Springer Berlin Heidelberg*; 2001.
- [12] Hu Y, Guo C. *Carbon Nanotubes and Carbon Nanotubes/Metal Oxide Heterostructures: Synthesis, Characterization and Electrochemical Property*. In: Naraghi DM, editor. *Carbon Nanotubes - Growth and Applications*2011. p. 3-34.
- [13] Miniach E, Śliwak A, Moysowicz A, Gryglewicz G. *J Mater Sci*. 2016;51:5367-76.
- [14] Vera-Agullo J, Varela-Rizo H, Conesa JA, Almansa C, Merino C, Martin-Gullon I. *Carbon*. 2007;45:2751-8.
- [15] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. *Science*. 2002;297:787-92.
- [16] Latorre N, Ubieto T, Royo C, Romero E, Villacampa JI, Sánchez Blas E, et al. *Ingeniería Química*. 2004;417:200-8.
- [17] Martin-Gullon I, Vera J, Conesa JA, González JL, Merino C. *Carbon*. 2006;44:1572-80.
- [18] Kumar M, Ando Y. *J Nanosci Nanotechnol*. 2010;10:3739-58.
- [19] Li Y, Li D, Wang G. *Catal Today*. 2011;162:1-48.
- [20] De Jong KP, Geus JW. *Catalysis Reviews*. 2000;42:481-510.
- [21] Snoeck JW, Froment GF, Fowles M. *J Catal*. 1997;169:250-62.
- [22] Choudhary TV, Goodman DW. *J Mol Catal A: Chem*. 2000;163:9-18.
- [23] Zhang T, Amiridis MD. *Applied Catalysis A: General*. 1998;167:161-72.
- [24] Baker RTK, Barber MA, Harris PS, Feates FS, Waite RJ. *J Catal*. 1972;26:51-62.
- [25] Baker RTK, Waite RJ. *J Catal*. 1975;37:101-5.
- [26] Rostrup-Nielsen J, Trimm DL. *J Catal*. 1977;48:155-65.
- [27] Kock AJHM, de Bokx PK, Boellaard E, Klop W, Geus JW. *J Catal*. 1985;96:468-80.
- [28] Alstrup I. *J Catal*. 1988;109:241-51.
- [29] Ermakova M. *J Catal*. 2001;201:183-97.
- [30] Vladimir VC, Roman AB. *Russ Chem Rev*. 2000;69:623.
- [31] Yang RT, Chen JP. *J Catal*. 1989;115:52-64.
- [32] Chesnokov VV, Zaikovskii VI, Buyanov RA, Molchanov VV, Plyasova LM. *Catal Today*. 1995;24:265-7.
- [33] Baird T, Fryer JR, Grant B. *Carbon*. 1974;12:591-602.
- [34] Snoeck JW, Froment GF, Fowles M. *J Catal*. 1997;169:240-9.
- [35] Hofmann S, Csányi G, Ferrari AC, Payne MC, Robertson J. *Phys Rev Lett*. 2005;95.
- [36] Zhu Y-A, Dai Y-C, Chen D, Yuan W-K. *Carbon*. 2007;45:21-7.
- [37] Saito Y. *Carbon*. 1995;33:979-88.
- [38] Kovalevski VV, Safronov AN. *Carbon*. 1998;36:963-8.
- [39] Li Y, Chen J, Ma Y, Zhao J, Qin Y, Chang L. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 1999:1141-2.
- [40] Chen J, Li Y, Ma Y, Qin Y, Chang L. *Carbon*. 2001;39:1467-75.

- [41] Lin M, Tan JPY, Boothroyd C, Loh KP, Tok ES, Foo Y-L. *Nano Lett.* 2007;7:2234-8.
- [42] Rodriguez NM. *J Mater Res.* 1993;8:3233-50.
- [43] Teo KB, Singh C, Chhowalla M, Milne WI. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology.* 2003;10.
- [44] Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek O, Adam V, et al. *J Mater Chem.* 2011;21:15872-84.
- [45] Zhang Q, Huang JQ, Qian WZ, Zhang YY, Wei F. *Small.* 2013;9:1237-65.
- [46] Terranova ML, Sessa V, Rossi M. *Chem Vap Deposition.* 2006;12:315-25.
- [47] Dupuis A-C. *Progress in Materials Science.* 2005;50:929-61.
- [48] Ichi-oka Ha, Higashi No, Yamada Y, Miyake T, Suzuki T. *Diamond Relat Mater.* 2007;16:1121-5.
- [49] Journet C, Maser WK, Bernier P, Loiseau A, Lamy de la Chapelle M, Lefrant S, et al. *Nature.* 1997;388:756-8.
- [50] Scott CD, Arepalli S, Nikolaev P, Smalley RE. *Applied Physics A.* 2001;72:573-80.
- [51] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, et al. *Science.* 1996;273:483-7.
- [52] Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. *Chem Phys Lett.* 1995;243:49-54.
- [53] Cassell AM, Raymakers JA, Kong J, Dai H. *The Journal of Physical Chemistry B.* 1999;103:6484-92.
- [54] Che G, Lakshmi BB, Martin CR, Fisher ER, Ruoff RS. *Chem Mater.* 1998;10:260-7.
- [55] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. *Nature.* 1985;318:162-3.
- [56] Ying LS, bin Mohd Salleh MA, b. Mohamed Yusoff H, Abdul Rashid SB, b. Abd. Razak J. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2011;17:367-76.
- [57] Danafar F, Fakhru'l-Razi A, Salleh MAM, Biak DRA. *Chem Eng J (Lausanne).* 2009;155:37-48.
- [58] Steinberg M. *Int J Hydrogen Energy.* 1999;24:771-7.
- [59] Muradov N, Vezirolu T. *Int J Hydrogen Energy.* 2005;30:225-37.
- [60] Muradov N. *Int J Hydrogen Energy.* 2001;26:1165-75.
- [61] Abbas HF, Wan Daud WMA. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35:1160-90.
- [62] Wang S, Lu GQ, Millar GJ. *Energy Fuels.* 1996;10:896-904.
- [63] Muradov N. *Catal Commun.* 2001;2:89-94.
- [64] Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Moreno O. *Int J Hydrogen Energy.* 2005;30:293-300.
- [65] Muradov N, Smith F, T-Raissi A. *Catal Today.* 2005;102-103:225-33.
- [66] Shah N, Panjala D, Huffman GP. *Energy Fuels.* 2001;15:1528-34.
- [67] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, Dydo P. *Int J Hydrogen Energy.* 2008;33:264-72.
- [68] Ahmed S, Aitani A, Rahman F, Al-Dawood A, Al-Muhaish F. *Appl Catal, A.* 2009;359:1-24.
- [69] Pinilla JL, Utrilla R, Karn RK, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, et al. *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36:7832-43.
- [70] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I, García AB. *Fuel Process Technol.* 2011;92:1480-8.
- [71] Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, De Llobet S, Utrilla R, Torres D, et al. New developments in catalytic decomposition of methane to produce co₂-free hydrogen and advanced carbon materials. In: Honnery DR, Moriarty P, editors. *Hydrogen Production: Prospects and Processes.* 1st ed. New York: Nova Science Publishers Inc.; 2012. p. 141-73.
- [72] Avdeeva LB, Reshetenko TV, Ismagilov ZR, Likholobov VA. *Appl Catal, A.* 2002;228:53-63.
- [73] Reshetenko TV, Avdeeva LB, Ushakov VA, Moroz EM, Shmakov AN, Kriventsov VV, et al. *Appl Catal, A.* 2004;270:87-99.
- [74] Tran KY, Heinrichs B, Colomer JF, Pirard JP, Lambert S. *Appl Catal, A.* 2007;318:63-9.

- [75] MacCallini E, Tsoufis T, Policicchio A, La Rosa S, Caruso T, Chiarello G, et al. *Carbon*. 2010;48:3434-45.
- [76] Li Y, Liu J, Wang Y, Zhong Lin W. *Chem Mater*. 2001;13:1008-14.
- [77] Punnoose A, Shah N, Huffman GP, Seehra MS. *Fuel Process Technol*. 2003;83:263-73.
- [78] Shah N, Pattanaik S, Huggins FE, Panjala D, Huffman GP. *Fuel Process Technol*. 2003;83:163-73.
- [79] Jeong HJ, Kim KK, Jeong SY, Park MH, Yang CW, Lee YH. *J Phys Chem B*. 2004;108:17695-8.
- [80] Xiong GY, Suda Y, Wang DZ, Huang JY, Ren ZF. *Nanotechnology*. 2005;16:532-5.
- [81] Lamouroux E, Serp P, Kihn Y, Kalck P. *Appl Catal, A*. 2007;323:162-73.
- [82] Wen Q, Qian W, Wei F. *Chin J Catal*. 2008;29:617-23.
- [83] Xu X, Huang S, Yang Z, Zou C, Jiang J, Shang Z. *Mater Chem Phys*. 2011;127:379-84.
- [84] Dubey P, Choi SK, Kim B, Lee CJ. *Carbon Lett*. 2012;13:99-108.
- [85] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios JM. *Catal Today*. 2006;116:271-80.
- [86] Echegoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. *J Power Sources*. 2007;169:150-7.
- [87] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33:2515-24.
- [88] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. *Applied Catalysis A: General*. 2009;363:199-207.
- [89] Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. *J Power Sources*. 2009;192:35-42.
- [90] Suelves I, Utrilla R, Torres D, de Llobet S, Pinilla JL, Lázaro MJ, et al. *Mater Chem Phys*. 2013;137:859-65.
- [91] De Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I. *Fuel*. 2015;139:71-8.
- [92] Pinilla JL, De Llobet S, Suelves I, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R. *Fuel*. 2011;90:2245-53.
- [93] de Llobet S, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:7067-76.
- [94] De Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Arroyo J, Moreno F, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38:15084-91.
- [95] De Llobet S, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I. *Fuel*. 2013;111:778-83.
- [96] de Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;165:457-65.
- [97] Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Echegoyen Y, Palacios JM. *Int J Hydrogen Energy*. 2007;32:4821-9.
- [98] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35:9801-9.
- [99] Pinilla JL, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. *Chem Eng J (Lausanne)*. 2010;156:170-6.
- [100] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34:8016-22.
- [101] Lázaro MJ, Pinilla JL, Utrilla R, Suelves I, Moliner R, Moreno F, et al. *Energy Fuels*. 2010;24:3340-5.
- [102] Hirsch A, Vostrowsky O. Functionalization of Carbon Nanotubes. In: Schlüter AD, editor. *Functional Molecular Nanostructures: -/-*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 193-237.
- [103] Lakshminarayanan PV, Toghiani H, Pittman Jr CU. *Carbon*. 2004;42:2433-42.

- [104] Klein KL, Melechko AV, McKnight TE, Retterer ST, Rack PD, Fowlkes JD, et al. *J Appl Phys.* 2008;103:061301.
- [105] Li J, Vergne MJ, Mowles ED, Zhong W-H, Hercules DM, Lukehart CM. *Carbon.* 2005;43:2883-93.
- [106] Hirsch A. *Angewandte Chemie (International ed in English).* 2002;41:1853-9.
- [107] Holzinger M, Vostrowsky O, Hirsch A, Hennrich F, Kappes M, Weiss R, et al. *Angew Chem Int Edit.* 2001;40:4002-5.
- [108] Badosz TJ. *Surface Chemistry of Carbon Materials. Carbon Materials for Catalysis:* John Wiley & Sons, Inc.; 2008. p. 45-92.
- [109] Eswaramoorthy M, Sen R, Rao CNR. *Chem Phys Lett.* 1999;304:207-10.
- [110] Birch ME, Ruda-Eberenz TA, Chai M, Andrews R, Hatfield RL. *Annals of Occupational Hygiene.* 2013.
- [111] Inoue S, Ichikuni N, Suzuki T, Uematsu T, Kaneko K. *The Journal of Physical Chemistry B.* 1998;102:4689-92.
- [112] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsa RR, Rousset A. *Carbon.* 2001;39:507-14.
- [113] Fenelonov VB, Derevyankin AY, Okkel LG, Avdeeva LB, Zaikovskii VI, Moroz EM, et al. *Carbon.* 1997;35:1129-40.
- [114] Reshetenko TV, Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Chuvilin AL, Ushakov VA. *Applied Catalysis A: General.* 2003;247:51-63.
- [115] Sebastián D, Ruiz AG, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. *J Mater Sci.* 2013;48:1423-35.
- [116] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, Thio T. *Nature.* 1996;382:54-6.
- [117] Dai H, Wong EW, Lieber CM. *Science.* 1996;272:523-6.
- [118] Li HJ, Lu WG, Li JJ, Bai XD, Gu CZ. *Phys Rev Lett.* 2005;95:086601.
- [119] Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley RE, Geerligs LJ, et al. *Nature.* 1997;386:474-7.
- [120] Kaneto K, Tsuruta M, Sakai G, Cho WY, Ando Y. *Synth Met.* 1999;103:2543-6.
- [121] Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM. *Appl Phys Lett.* 2001;79:1172-4.
- [122] Sebastián D, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. *Carbon.* 2010;48:4421-31.
- [123] Marinho B, Ghislandi M, Tkalya E, Koning CE, de With G. *Powder Technol.* 2012;221:351-8.
- [124] Charlier J-C, Blase X, Roche S. *Reviews of Modern Physics.* 2007;79:677-732.
- [125] Tang ZK, Zhang L, Wang N, Zhang XX, Wen GH, Li GD, et al. *Science.* 2001;292:2462-5.
- [126] Yao Z, Dekker C, Avouris P. *Electrical Transport Through Single-Wall Carbon Nanotubes.* In: Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Avouris P, editors. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2001. p. 147-71.
- [127] Kim MS, Rodriguez NM, Baker RTK. *J Catal.* 1992;134:253-68.
- [128] Ismagilov ZR, Shalagina AE, Podyacheva OY, Ischenko AV, Kibis LS, Boronin AI, et al. *Carbon.* 2009;47:1922-9.
- [129] Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H. *Nano Lett.* 2006;6:96-100.
- [130] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li S, Mielke SL, Schatz GC, et al. *Nat Nano.* 2008;3:626-31.
- [131] Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. *Nature.* 1996;381:678-80.
- [132] De Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ. *Science.* 2013;339:535-9.
- [133] Chung DDL. *Carbon filaments and nanotubes : common origins, differing applications?* Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic Publishers; 2001.
- [134] Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. *Composites Science and Technology.* 2001;61:1899-912.

- [135] Gojny FH, Wichmann MHG, Köpke U, Fiedler B, Schulte K. *Composites Science and Technology*. 2004;64:2363-71.
- [136] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. *Carbon*. 2006;44:1624-52.
- [137] Allaoui A, Hoa SV, Pugh MD. *Composites Science and Technology*. 2008;68:410-6.
- [138] Al-Saleh MH, Sundararaj U. *Carbon*. 2009;47:2-22.
- [139] Bauhofer W, Kovacs JZ. *Composites Science and Technology*. 2009;69:1486-98.
- [140] Behabtu N, Young CC, Tsentalovich DE, Kleinerman O, Wang X, Ma AWK, et al. *Science*. 2013;339:182-6.
- [141] Hammel E, Tang X, Trampert M, Schmitt T, Mauthner K, Eder A, et al. *Carbon*. 2004;42:1153-8.
- [142] Frackowiak E, Béguin F. *Carbon*. 2002;40:1775-87.
- [143] Hughes M, Chen GZ, Shaffer MSP, Fray DJ, Windle AH. *Chem Mater*. 2002;14:1610-3.
- [144] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, Lota K, Béguin F. *J Power Sources*. 2006;153:413-8.
- [145] Landi BJ, Ganter MJ, Cress CD, DiLeo RA, Raffaele RP. *Energy & Environmental Science*. 2009;2:638-54.
- [146] Rowell MW, Topinka MA, McGehee MD, Prall HJ, Dennler G, Sariciftci NS, et al. *Appl Phys Lett*. 2006;88.
- [147] Tomblér TW, Zhou C, Alexseyev L, Kong J, Dai H, Liu L, et al. *Nature*. 2000;405:769-72.
- [148] Li C, Thostenson ET, Chou T-W. *Composites Science and Technology*. 2008;68:1227-49.
- [149] Cao Q, Rogers JA. *Adv Mater (Weinheim, Ger)*. 2009;21:29-53.
- [150] Jariwala D, Sangwan VK, Lauhon LJ, Marks TJ, Hersam MC. *Chem Soc Rev*. 2013;42:2824-60.
- [151] Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ. *Nature*. 1997;386:377-9.
- [152] Liu C, Fan YY, Liu M, Cong HT, Cheng HM, Dresselhaus MS. *Science*. 1999;286:1127-9.
- [153] Danilov M, Melezhyk A, Kolbasov GY. *J Power Sources*. 2008;176:320-4.
- [154] Serp P, Corrias M, Kalck P. *Applied Catalysis A: General*. 2003;253:337-58.
- [155] Tran PA, Zhang L, Webster TJ. *Adv Drug Delivery Rev*. 2009;61:1097-114.
- [156] Tans SJ, Verschuere ARM, Dekker C. *Nature*. 1998;393:49-52.
- [157] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V. *Nat Nanotechnol*. 2007;2:605-15.
- [158] Cameán I, García AB, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R. *J Power Sources*. 2012;198:303-7.
- [159] Sebastián D, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I, Aricò AS, Baglio V. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39:5414-23.
- [160] Sebastián D, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ, Stassi A, Baglio V, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;132-133:22-7.
- [161] Sebastián D, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Baglio V, Stassi A, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:6253-60.
- [162] Sebastián D, Calderón JC, González-Expósito JA, Pastor E, Martínez-Huerta MV, Suelves I, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35:9934-42.
- [163] Sebastián D, Ruíz AG, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ, Baglio V, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;115-116:269-75.
- [164] Sebastián D, Suelves I, Pastor E, Moliner R, Lázaro MJ. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;132-133:13-21.
- [165] Pinilla JL, Purón H, Torres D, Suelves I, Millan M. *Carbon*. 2015;81:574-86.

- [166] Pinilla JL, Purón H, Torres D, de Llobet S, Moliner R, Suelves I, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;148–149:357-65.
- [167] Purón H, Pinilla JL, Suelves I, Millan M. *Catal Today*. 2015;249:79-85.
- [168] Utrilla R, Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R. *Fuel*. 2011;90:430-2.
- [169] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. *Science*. 2004;306:666-9.
- [170] Wick P, Louw-Gaume AE, Kucki M, Krug HF, Kostarelos K, Fadeel B, et al. *Angew Chem Int Edit*. 2014;53:7714-8.
- [171] Terrones M, Botello-Méndez AR, Campos-Delgado J, López-Urías F, Vega-Cantú YI, Rodríguez-Macías FJ, et al. *Nano Today*. 2010;5:351-72.
- [172] Jia X, Hofmann M, Meunier V, Sumpter BG, Campos-Delgado J, Romo-Herrera JM, et al. *Science*. 2009;323:1701-5.
- [173] Li L, Wu G, Yang G, Peng J, Zhao J, Zhu J-J. *Nanoscale*. 2013;5:4015-39.
- [174] Wei D, Liu Y. *Adv Mater (Weinheim, Ger)*. 2010;22:3225-41.
- [175] Luo B, Liu S, Zhi L. *Small*. 2012;8:630-46.
- [176] Hirata M, Gotou T, Horiuchi S, Fujiwara M, Ohba M. *Carbon*. 2004;42:2929-37.
- [177] Park S, Ruoff RS. *Nat Nanotechnol*. 2009;4:217-24.
- [178] Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. *Nature*. 2009;458:872-6.
- [179] Terrones M. *Nature*. 2009;458:845-6.
- [180] Terrones M. *ACS Nano*. 2010;4:1775-81.
- [181] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. *Nature*. 2009;457:706-10.
- [182] Wu J, Pisula W, Müllen K. *Chem Rev (Washington, DC, U S)*. 2007;107:718-47.
- [183] Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. *Nature*. 2012;490:192-200.
- [184] Pei S, Cheng HM. *Carbon*. 2012;50:3210-28.
- [185] Zhong YL, Tian Z, Simon GP, Li D. *Materials Today*. 2015;18:73-8.
- [186] Zurutuza A, Marinelli C. *Nat Nano*. 2014;9:730-4.
- [187] Seah CM, Chai SP, Mohamed AR. *Carbon*. 2014;70:1-21.
- [188] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, et al. *Nano Lett*. 2009;9:30-5.
- [189] Yu Q, Lian J, Siriponglert S, Li H, Chen YP, Pei S-S. *Appl Phys Lett*. 2008;93:113103.
- [190] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. *Nat Nano*. 2010;5:574-8.
- [191] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. *Science*. 2009;324:1312-4.
- [192] Yu Q, Jauregui LA, Wu W, Colby R, Tian J, Su Z, et al. *Nat Mater*. 2011;10:443-9.
- [193] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, et al. *Science*. 2006;312:1191-6.
- [194] Huang H, Chen W, Chen S, Wee ATS. *ACS Nano*. 2008;2:2513-8.
- [195] Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonson M, Adamson DH, et al. *J Phys Chem B*. 2006;110:8535-9.
- [196] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. *Carbon*. 2010;48:2127-50.
- [197] Brodie BC. *Ann Chim Phys*. 1860;59:466.
- [198] Staudenmaier L. *Ber Dtsch Chem Ges*. 1898;31:1481-7.
- [199] Hummers WS, Offeman RE. *J Am Chem Soc*. 1958;80:1339-.
- [200] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. *Carbon*. 2007;45:1558-65.
- [201] Mao S, Pu H, Chen J. *RSC Advances*. 2012;2:2643-62.
- [202] Chua CK, Pumera M. *Chem Soc Rev*. 2014;43:291-312.
- [203] Bai H, Li C, Shi G. *Adv Mater (Weinheim, Ger)*. 2011;23:1089-115.
- [204] Peng J, Gao W, Gupta BK, Liu Z, Romero-Aburto R, Ge L, et al. *Nano Lett*. 2012;12:844-9.
- [205] Lee E, Ryu J, Jang J. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 2013;49:9995-7.

- [206] Wei J, Qiu J, Ren L, Zhang K, Wang S, Weeks B. *Sci Adv Mater*. 2014;6:1052-9.
- [207] Lin L, Zhang S. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 2012;48:10177-9.
- [208] Campos-Delgado J, Romo-Herrera JM, Jia X, Cullen DA, Muramatsu H, Kim YA, et al. *Nano Lett*. 2008;8:2773-8.
- [209] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. *Nature*. 2009;458:877-80.
- [210] Kim K, Sussman A, Zettl A. *ACS Nano*. 2010;4:1362-6.
- [211] Elias AL, Botello-Méndez AR, Meneses-Rodríguez D, González VJ, Ramírez-González D, Ci L, et al. *Nano Lett*. 2010;10:366-72.
- [212] Cano-Márquez AG, Rodríguez-Macías FJ, Campos-Delgado J, Espinosa-González CG, Tristán-López F, Ramírez-González D, et al. *Nano Lett*. 2009;9:1527-33.
- [213] Ci L, Xu Z, Wang L, Gao W, Ding F, Kelly KF, et al. *Nano Research*. 2008;1:116-22.
- [214] Varela-Rizo H, Rodriguez-Pastor I, Merino C, Martin-Gullon I. *Carbon*. 2010;48:3640-3.
- [215] Luo J, Cote LJ, Tung VC, Tan ATL, Goins PE, Wu J, et al. *J Am Chem Soc*. 2010;132:17667-9.
- [216] Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M. *Adv Mater (Weinheim, Ger)*. 2010;22:734-8.
- [217] Zhu S, Zhang J, Qiao C, Tang S, Li Y, Yuan W, et al. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 2011;47:6858-60.
- [218] Shin Y, Lee J, Yang J, Park J, Lee K, Kim S, et al. *Small*. 2014;10:866-70.
- [219] Sun Y, Wang S, Li C, Luo P, Tao L, Wei Y, et al. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15:9907-13.
- [220] Dong Y, Lin J, Chen Y, Fu F, Chi Y, Chen G. *Nanoscale*. 2014;6:7410-5.
- [221] Dong Y, Chen C, Zheng X, Gao L, Cui Z, Yang H, et al. *J Mater Chem*. 2012;22:8764-6.
- [222] Zhou X, Zhang Y, Wang C, Wu X, Yang Y, Zheng B, et al. *ACS Nano*. 2012;6:6592-9.
- [223] Shen J, Zhu Y, Yang X, Li C. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 2012;48:3686-99.
- [224] Fuyuno N, Kozawa D, Miyauchi Y, Mouri S, Kitaura R, Shinohara H, et al. *Adv Opt Mater*. 2014;2:983-9.
- [225] Wang D, Wang L, Dong X, Shi Z, Jin J. *Carbon*. 2012;50:2147-54.
- [226] Khan U, O'Neill A, Porwal H, May P, Nawaz K, Coleman JN. *Carbon*. 2012;50:470-5.
- [227] Ciftan Hens S, Lawrence WG, Kumbhar AS, Shenderova O. *J Phys Chem C*. 2012;116:20015-22.
- [228] Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. *J Phys Chem B*. 1998;102:4477-82.
- [229] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D, et al. *Chem Mater*. 2006;18:2740-9.
- [230] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal YJ, Chhowalla M, Shenoy VB. *Nature Chem*. 2010;2:581-7.
- [231] Thakur S, Karak N. *Carbon*. 2015;94:224-42.
- [232] Wang H, Robinson JT, Li X, Dai H. *J Am Chem Soc*. 2009;131:9910-1.
- [233] Dubin S, Gilje S, Wang K, Tung VC, Cha K, Hall AS, et al. *ACS Nano*. 2010;4:3845-52.
- [234] Pham VH, Cuong TV, Hur SH, Oh E, Kim EJ, Shin EW, et al. *J Mater Chem*. 2011;21:3371-7.
- [235] Wang ZG, Li PJ, Chen YF, He JR, Zheng BJ, Liu JB, et al. *Mater Lett*. 2014;116:416-9.
- [236] Nethravathi C, Rajamathi M. *Carbon*. 2008;46:1994-8.
- [237] Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, Zhong Y, Loh KP. *Chem Mater*. 2009;21:2950-6.
- [238] Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G. *ACS Nano*. 2010;4:4324-30.
- [239] Bosch-Navarro C, Coronado E, Marti-Gastaldo C, Sanchez-Royo JF, Gomez MG. *Nanoscale*. 2012;4:3977-82.

- [240] Ding JN, Liu YB, Yuan NY, Ding GQ, Fan Y, Yu CT. *Diamond Relat Mater.* 2012;21:11-5.
- [241] Shi JL, Du WC, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *Journal of Materials Chemistry A.* 2014;2:10830-4.
- [242] Diez N, Sliwak A, Gryglewicz S, Grzyb B, Gryglewicz G. *RSC Advances.* 2015;5:81831-7.
- [243] Zhou M, Wang Y, Zhai Y, Zhai J, Ren W, Wang F, et al. *Chemistry - A European Journal.* 2009;15:6116-20.
- [244] Kruse A, Dinjus E. *The Journal of Supercritical Fluids.* 2007;39:362-80.
- [245] Mungse HP, Sharma OP, Sugimura H, Khatri OP. *RSC Advances.* 2014;4:22589-95.
- [246] Balaji SS, Sathish M. *RSC Advances.* 2014;4:52256-62.
- [247] Liu C, Hu G. *Applied Thermal Engineering.* 2015;90:193-8.
- [248] Rangappa D, Sone K, Wang M, Gautam UK, Golberg D, Itoh H, et al. *Chemistry - A European Journal.* 2010;16:6488-94.
- [249] Budi Nursanto E, Nugroho A, Hong S-A, Kim SJ, Yoon Chung K, Kim J. *Green Chem.* 2011;13:2714-8.
- [250] Kong CY, Song W-L, Mezziani MJ, Tackett Ii KN, Cao L, Farr AJ, et al. *The Journal of Supercritical Fluids.* 2012;61:206-11.
- [251] Liu S, Chen K, Fu Y, Yu S, Bao Z. *Appl Surf Sci.* 2012;258:5299-303.
- [252] Seo M, Yoon D, Hwang KS, Kang JW, Kim J. *Carbon.* 2013;64:207-18.
- [253] Kong CY, Song WL, Mezziani MJ, Tackett Ii KN, Cao L, Farr AJ, et al. *J Supercrit Fluids.* 2012;61:206-11.
- [254] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. *Nano Lett.* 2008;8:902-7.
- [255] Moser J, Barreiro A, Bachtold A. *Appl Phys Lett.* 2007;91:163513.
- [256] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H. *Science.* 2008;319:1229-32.
- [257] Ponomarenko LA, Schedin F, Katsnelson MI, Yang R, Hill EW, Novoselov KS, et al. *Science.* 2008;320:356-8.
- [258] Li X, Rui M, Song J, Shen Z, Zeng H. *Adv Funct Mater.* 2015;25:4929-47.
- [259] Li L-s, Yan X. *J Phys Chem Lett.* 2010;1:2572-6.
- [260] Lim SY, Shen W, Gao Z. *Chem Soc Rev.* 2015;44:362-81.
- [261] Eda G, Lin Y-Y, Mattevi C, Yamaguchi H, Chen H-A, Chen IS, et al. *Adv Mater (Weinheim, Ger).* 2010;22:505-9.
- [262] Kim S, Hwang SW, Kim M-K, Shin DY, Shin DH, Kim CO, et al. *ACS Nano.* 2012;6:8203-8.
- [263] Jin SH, Kim DH, Jun GH, Hong SH, Jeon S. *ACS Nano.* 2013;7:1239-45.
- [264] Sun X, Liu Z, Welsher K, Robinson JT, Goodwin A, Zaric S, et al. *Nano research.* 2008;1:203-12.
- [265] Luo Z, Vora PM, Mele EJ, Johnson ATC, Kikkawa JM. *Appl Phys Lett.* 2009;94:111909.
- [266] Mei Q, Zhang K, Guan G, Liu B, Wang S, Zhang Z. *Chem Commun (Cambridge, U K).* 2010;46:7319-21.
- [267] Jang M-H, Ha HD, Lee E-S, Liu F, Kim Y-H, Seo TS, et al. *Small.* 2015;11:3773-81.
- [268] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et al. *Science.* 2008;320:1308-.
- [269] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. *Science.* 2008;321:385-8.
- [270] Bunch JS, Verbridge SS, Alden JS, van der Zande AM, Parpia JM, Craighead HG, et al. *Nano Lett.* 2008;8:2458-62.
- [271] Schwierz F. *Nat Nanotechnol.* 2010;5:487-96.

- [272] Huang X, Zeng Z, Fan Z, Liu J, Zhang H. *Adv Mater* (Weinheim, Ger). 2012;24:5979-6004.
- [273] Bao Q, Loh KP. *ACS Nano*. 2012;6:3677-94.
- [274] Eda G, Chhowalla M. *Adv Mater* (Weinheim, Ger). 2010;22:2392-415.
- [275] Dai L, Chang DW, Baek J-B, Lu W. *Small*. 2012;8:1130-66.
- [276] Jiang H, Lee PS, Li C. *Energy & Environmental Science*. 2013;6:41-53.
- [277] Huang Y, Liang J, Chen Y. *Small*. 2012;8:1805-34.
- [278] Sun Y, Wu Q, Shi G. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:1113-32.
- [279] Guo S, Dong S. *Chem Soc Rev*. 2011;40:2644-72.
- [280] Huang L, Huang Y, Liang J, Wan X, Chen Y. *Nano Research*. 2011;4:675-84.
- [281] Prasai D, Tuberquia JC, Harl RR, Jennings GK, Bolotin KI. *ACS Nano*. 2012;6:1102-8.
- [282] Balandin AA. *Nat Mater*. 2011;10:569-81.
- [283] Huang X, Qi X, Boey F, Zhang H. *Chem Soc Rev*. 2012;41:666-86.
- [284] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. *Nature*. 2006;442:282-6.
- [285] Chen D, Tang L, Li J. *Chem Soc Rev*. 2010;39:3157-80.
- [286] Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, Geim AK. *Science*. 2012;335:442-4.
- [287] Han Y, Xu Z, Gao C. *Adv Funct Mater*. 2013;23:3693-700.
- [288] Joshi RK, Carbone P, Wang FC, Kravets VG, Su Y, Grigorieva IV, et al. *Science*. 2014;343:752-4.
- [289] Yang W, Ratinac KR, Ringer SP, Thordarson P, Gooding JJ, Braet F. *Angew Chem Int Edit*. 2010;49:2114-38.
- [290] Kuila T, Bose S, Khanra P, Mishra AK, Kim NH, Lee JH. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011;26:4637-48.
- [291] Liu Y, Dong X, Chen P. *Chem Soc Rev*. 2012;41:2283-307.
- [292] Wang Y, Li Z, Wang J, Li J, Lin Y. *Trends Biotechnol*. 2011;29:205-12.
- [293] Sanchez VC, Jachak A, Hurt RH, Kane AB. *Chem Res Toxicol*. 2012;25:15-34.
- [294] Yang K, Feng L, Shi X, Liu Z. *Chem Soc Rev*. 2013;42:530-47.
- [295] Huang C, Li C, Shi G. *Energy & Environmental Science*. 2012;5:8848-68.
- [296] Machado BF, Serp P. *Catalysis Science & Technology*. 2012;2:54-75.
- [297] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. *Chem Soc Rev*. 2012;41:782-96.

CAPÍTULO 2

2. EXPERIMENTAL	48
2.1. OBTENCIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO	48
2.1.1. Preparación de catalizadores	48
2.1.2. Ensayos de descomposición catalítica de corrientes ricas en metano	50
2.1.2.1. Ensayos en termobalanza	51
2.1.2.2. Ensayos en reactor de lecho rotatorio	54
2.1.2.3. Ensayos en reactor de lecho fluidizado	55
2.1.3. Tratamiento de purificación/oxidación	58
2.2. OBTENCIÓN DE MATERIALES DE ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO	59
2.2.1. Óxido de grafeno de pocas capas a partir de nanotubos de carbono	59
2.2.2. Materiales de óxido de grafeno a partir de nanofibras de carbono	60
2.2.3. Reducción de materiales de óxido de grafeno en fase acuosa	62
2.2.3.1. Reducción hidrotermal	62
2.2.3.2. Reducción en agua supercrítica	63
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN: ENSAYOS, EQUIPOS Y CONDICIONES	65
2.3.1. Cromatografía	66
2.3.2. Caracterización estructural	66
2.3.3. Métodos térmicos y caracterización textural	67
2.3.4. Métodos espectroscópicos	68
2.3.5. Microscopía	69
REFERENCIAS	70

2. EXPERIMENTAL

Los materiales de carbono obtenidos en la presente Tesis, incluyendo a nanofilamentos de carbono, materiales de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducidos, así como los catalizadores utilizados para la síntesis de los nanofilamentos de carbono, se han obtenido y caracterizado físico-químicamente en instalaciones y equipos pertenecientes al Grupo de Conversión de Combustibles y al Servicio de Análisis del Instituto Carboquímica (Zaragoza) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Las observaciones de microscopía se llevaron a cabo en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón (Universidad de Zaragoza). Además, los ensayos de microscopía confocal de fluorescencia se realizaron en el Centro de Investigación Biomédica de Aragón (CIBA) del Instituto Aragonés de Ciencias de la Salud (IACS). Finalmente, y durante una estancia de investigación en el *Chemical Engineering Department* del *Imperial College London* (Reino Unido) bajo la tutela del Dr. Marcos Millán Agorio, se llevaron a cabo los ensayos de reducción de óxido de grafeno en condiciones supercríticas y se caracterizaron los productos gaseosos y líquidos de la reducción.

2.1. OBTENCIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO

2.1.1. Preparación de catalizadores

Se han utilizado catalizadores metálicos basados en Ni y Fe con la finalidad de obtener CNF de tipo *fishbone* y MWCNT, respectivamente, a partir de la descomposición catalítica de corrientes ricas en metano. Los catalizadores preparados y referenciados en los artículos que componen la presente Tesis se recogen en la **Tabla 2-1**. Los catalizadores preparados son en su mayoría masivos, *i. e.*, con un alto contenido en fase activa (52-77 % en peso), no obstante también se desarrollaron catalizadores soportados (13-16 % en peso) con el fin de obtener MWCNT con distribuciones de diámetro más estrechas. Al₂O₃ y MgO actúan como soporte en catalizadores masivos o promotor textural en catalizadores soportados, facilitando la preparación de partículas de fase activa (Ni, Fe o Mo) altamente dispersas y evitando su sinterización durante la reacción. La elección de los catalizadores monometálicos masivos basados en Fe: Fe/Al₂O₃ (2/1; molar) y Fe/MgO (2/1; molar) se realizó en función de resultados obtenidos en estudios anteriores por el Grupo de Conversión de Combustibles [1-3], y son la base de las nuevas series de catalizadores bimetalicos basados en Fe-Mo, para la obtención de MWCNT con

diferentes propiedades morfológicas y químico-físicas, en los que el Mo actúa como dopante del catalizador, y que han sido desarrollados en la presente Tesis. Así mismo, el catalizador de Ni utilizado en la Tesis Ni/Al₂O₃ (4/1; molar) fue desarrollado y utilizado por el Grupo anteriormente [3-5].

Tabla 2-1 Catalizadores: nombre y composición molar.

Catalizador	Composición (% molar)	Método	Fe o Ni/X ^a (mol/mol)	Mo (% molar)	Fe/Mo (mol/mol)	FA ^b /Cat. (% en peso)	Ref y Nombre en artículo
Ni/Al ₂ O ₃	(80.2:19.8)	Fusión	4/1	0.0	-	70	[VI] Ni/Al ₂ O ₃ [VII] Ni/Al ₂ O ₃
Fe/Al ₂ O ₃	(66.7:33.3)	Fusión	2/1	0.0	-	52	[I] FeMo(0)/Al ₂ O ₃ [II] Fe/Al ₂ O ₃
Fe-Mo/Al ₂ O ₃	(65.5:1.7:32.8)	Fusión	2/1	1.7	39.0	53	[I] FeMo(1.7)/Al ₂ O ₃
Fe-Mo/Al ₂ O ₃	(64.4:3.4:32.2)	Fusión	2/1	3.4	19.0	54	[I] FeMo(3.4)/Al ₂ O ₃
Fe-Mo/Al ₂ O ₃	(63.2:5.1:31.6)	Fusión	2/1	5.1	12.3	56	[I] FeMo(5.1)/Al ₂ O ₃
Fe-Mo/Al ₂ O ₃	(62.1:6.9:31.0)	Fusión	2/1	6.9	9.0	57	[I] FeMo(6.9)/Al ₂ O ₃
Fe/MgO	(66.7:33.3)	Fusión	2/1	0.0	-	73	[I] FeMo(0)/MgO
Fe-Mo/MgO	(65.5:1.7:32.8)	Fusión	2/1	1.7	39.0	74	[I] FeMo(1.7)/MgO
Fe-Mo/MgO	(64.4:3.4:32.2)	Fusión	2/1	3.4	19.0	75	[I] FeMo(3.4)/MgO
Fe-Mo/MgO	(63.2:5.1:31.6)	Fusión	2/1	5.1	12.3	76	[I] FeMo(5.1)/MgO [IV] y [V] Fe-Mo/MgO
Fe-Mo/MgO	(62.1:6.9:31.0)	Fusión	2/1	6.9	9.0	77	[I] FeMo(6.9)/MgO
Fe-Mo/MgO	(4.5:4.5:91.0)	Coprecipitación	0.049/1	4.5	1.0	16	[III] Fe-Mo(1)/MgO
Fe-Mo/MgO	(6.0:3.0:91.0)	Coprecipitación	0.066/1	3.0	2.0	15	[III] Fe-Mo(2)/MgO
Fe-Mo/MgO	(7.5:1.5:91.0)	Coprecipitación	0.082/1	1.5	5.0	13	[III] Fe-Mo(5)/MgO

^a X = moles de Al₂O₃ o MgO; ^b FA = Fase activa (cantidad en gramos de Ni, Fe o Fe y Mo por gramo de catalizador).

Los **catalizadores masivos** se han preparado mediante el método de fusión [1]: a partir de la mezcla correspondiente de sus sales precursoras (Ni(NO₃)₂·6H₂O; Fe(NO₃)₂·9H₂O; Al(NO₃)₃·9H₂O; Mg(NO₃)₂·6H₂O y (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) y posterior calcinación con aire a 450 °C durante 2 horas. El resultado de la fusión de los precursores es un sólido particulado uniforme compuesto por los óxidos de Ni, Fe, Al, Mg y Mo (en función de la composición del catalizador). Antes de la reacción de DCM o DCB, estos catalizadores “frescos” se reducen en el reactor durante una hora con H₂ (termobalanza = 1 l_N h⁻¹; reactor rotatorio y fluidizado = 70 l_N h⁻¹) a 550 °C, en el caso del catalizador basado en Ni, o a 750 °C, en el caso de los catalizadores basados en Fe, de forma que los óxidos de Ni, Fe y Mo son reducidos completamente a la forma metálica y catalíticamente activa,

obteniéndose el catalizador “reducido” que estará compuesto por la fase activa y el promotor textural estable (Al_2O_3 o MgO). La rampa de calentamiento ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) hasta la etapa de reducción se hace en corriente de H_2 para los catalizadores de Fe y N_2 para el catalizador de Ni.

En el caso de **catalizadores soportados**, todos ellos de la forma Fe-Mo/MgO y composiciones molares: (4.5:4.5:91.0), (6.0:3.0:91.0) y (7.5:1.5:91.0), se han preparado por el método de coprecipitación como se detalla a continuación: las cantidades correspondientes de los precursores de Fe y Mg ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se disuelven en 200 ml de etanol bajo agitación. A esta disolución se añaden, gota a gota y bajo agitación vigorosa, 40 ml de una solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en NH_4OH . Tras 24 h de decantación, el catalizador fresco se filtra (microfibra de vidrio, $1.7\text{ }\mu\text{m}$; GF 52 070, ALBET LabScience) y lava con agua hasta pH neutro, y se seca finalmente a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Al igual que para los catalizadores masivos, el catalizador se calcina en atmósfera de aire a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. La etapa de reducción con H_2 ($10\text{ l}_\text{N h}^{-1}$) se lleva a cabo en el reactor con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta los $900\text{ }^\circ\text{C}$ donde se mantiene durante 1 h.

2.1.2. Ensayos de descomposición catalítica de corrientes ricas en metano

Los dispositivos de reacción utilizados en orden de escala ascendente son: una termobalanza CHAN TG-2151 (apdo. 2.1.2.1) en modos de reacción isoterma o en rampa de temperatura para la selección de catalizadores basados en Fe, y dos reactores de lecho movido para el estudio del escalado y de los problemas asociados al mismo, así como para obtención de cantidades mayores de material, utilizados en modo isoterma. Los reactores de lecho movido son un reactor de lecho rotatorio, el cual también se ha utilizado como reactor horizontal de lecho fijo y un reactor de lecho fluidizado, cuyas configuraciones y características se describen en apartados siguientes (apdo. 2.1.2.2 y apdo. 2.1.2.3, respectivamente). En la **Tabla 2-2** se recogen los ensayos de DCM y DCB realizados durante la presente Tesis en función del catalizador, tipo de reactor y modo de reacción utilizado.

Tabla 2-2 Reactores y modos de operación de los ensayos de DCM y DCB realizados.

Ref y Nombre en artículo	Reactor (modo de reacción) - T ^a y tiempo de reacción					Alimentación	Cat. Fresco
	TB (rampa: 10 °C min ⁻¹)	TB (isoterma)	RLR (isoterma)	RHLF (isoterma)	RLF (isoterma)	Alimentación (l _N b ⁻¹)	Carga cat. fresco (g)
[VI] Ni/Al ₂ O ₃ [VII] Ni/Al ₂ O ₃	-	-	600 °C 180 min	-	-	CH ₄ (75) /CO ₂ (75)	5
[I] FeMo(0)/Al ₂ O ₃ ; [II] Fe/Al ₂ O ₃	400-900 °C	700, 750 y 800 °C 600 min	-	-	700, 800, 850 y 900 °C 360 min	CH ₄ (TB: 60); CH ₄ (RLF: 60, 120 y 160)	0.01(TB); 20(RLF)
[I] FeMo(1.7)/Al ₂ O ₃	400-900 °C	-	-	-	-	CH ₄ (60)	0.01
[I] FeMo(3.4)/Al ₂ O ₃	400-900 °C	-	-	-	-	CH ₄ (60)	0.01
[I] FeMo(5.1)/Al ₂ O ₃	400-900 °C	700, 750 y 800 °C 600 min	750 °C 180 min	-	-	CH ₄ (TB: 60) (RLR: 15)	0.01(TB) 10(RLR)
[I] FeMo(6.9)/Al ₂ O ₃	400-900 °C	-	-	-	-	CH ₄ (60)	0.01
[I] FeMo(0)/MgO	400-900 °C	700, 750 y 800 °C 600 min	-	-	-	CH ₄ (60)	0.01
[I] FeMo(1.7)/MgO	400-900 °C	-	-	-	-	CH ₄ (60)	0.01
[I] FeMo(3.4)/MgO	400-900 °C	-	-	-	-	CH ₄ (60)	0.01
[I] FeMo(5.1)/MgO; [IV]; [V] Fe-Mo/MgO	400-900 °C	700, 750 y 800 °C 600 min	750 °C 180 min	-	-	CH ₄ (TB: 60) (RLR: 15)	0.01(TB) 10(RLR)
[I] FeMo(6.9)/MgO	400-900 °C	-	-	-	-	CH ₄ (60)	0.01
[III] Fe-Mo(1)/MgO	-	-	-	900 °C 30 min	-	H ₂ (10)/CH ₄ (48) /N ₂ (38)	2
[III] Fe-Mo(2)/MgO	-	-	-	900 °C 30 min	-	H ₂ (10)/CH ₄ (48) /N ₂ (38)	2
[III] Fe-Mo(5)/MgO	-	-	-	900 °C 30 min	-	H ₂ (10)/CH ₄ (48) /N ₂ (38)	2

TB = Termobalanza; RLR = Reactor de lecho rotatorio; RHLF = Reactor horizontal de lecho fijo; RLF = Reactor de lecho fluidizado.

2.1.2.1. Ensayos en termobalanza

Los ensayos realizados para la selección de catalizadores basados en Fe se han realizado en una termobalanza CAHN TG-2151. Esta termobalanza puede usarse hasta una presión máxima de 10 MPa y temperaturas hasta los 900 °C. El conjunto del sistema consta de un sistema de medida, control y mezcla de los gases alimentados, la microbalanza, un sistema de regulación de presión y un sistema informático de control del peso de muestra, temperatura y presión. En la **Figura 2-1** se muestra el equipo y un esquema del conjunto.

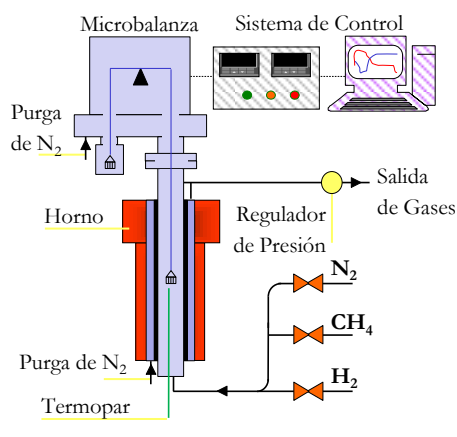


Figura 2-1 Esquema e imagen del sistema termo-gravimétrico CAHN TG-2151.

El flujo de cada gas de reacción se mide y controla por medio de controladores de flujo másico. El reactor de cuarzo tiene 31 mm de diámetro interno y se encuentra alojado en el interior del horno eléctrico. La estructura externa del horno es capaz de soportar las altas presiones a las que puede operar la termobalanza. A través de un espacio existente entre la estructura externa del horno y el reactor de cuarzo se hace pasar un flujo de N_2 a la presión del reactor para prevenir la corrosión de las partes internas del horno. Por el interior de la estructura de cabeza se hace pasar un flujo de N_2 para prevenir la corrosión de los componentes electrónicos de la microbalanza. De uno de los brazos de la microbalanza queda suspendida una cestilla de malla de platino, para evitar su corrosión y permitir el flujo de gas a su través. Con el conjunto horno/reactor unido a la cabeza, la cestilla se sitúa a la mitad de la longitud del reactor. La cestilla tiene un tamaño de 11 mm de diámetro y 4 mm de altura y en su interior quedará soportada la muestra sólida. Unos pocos milímetros por debajo de la cestilla se sitúa un termopar que proporciona el valor de la temperatura utilizada para el control de la misma dentro del reactor. El gas se introduce por la parte inferior de la termobalanza, existiendo un flujo ascendente a través del reactor. El flujo de gas introducido al reactor, al horno y a la estructura de cabeza se mezcla en la salida lateral de los gases y es conducido a un sistema de regulación de presión. El peso de la muestra y la temperatura y presión en el reactor se controlan y registran continuamente por medio de un sistema informático.

Los modos de reacción utilizados en termobalanza a presión atmosférica son: rampa de temperatura ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) desde $400\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la desactivación del catalizador ($850\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) (**Figura 2-2: a**) e isoterma, a temperaturas entre 700 y $850\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 2-2: b**). En ambos

casos, se incluye la etapa previa de reducción del catalizador fresco a la fase catalíticamente activa, cuya temperatura de reducción es previamente estudiada mediante reducción a temperatura programada (TPR). La masa de catalizador fresco introducida a la termobalanza es de 10 mg, mientras que la corriente de alimentación de H_2 o CH_4 (99.99%) es de 1 l min^{-1} durante las fases de reducción y de reacción de DCM, respectivamente. La reducción del catalizador se realiza con corriente de H_2 desde temperatura ambiente hasta $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de reducción para catalizadores basados en Fe) a razón de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y estabilización a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta producirse la reducción total del catalizador, lo que se traduce en una estabilización del peso de la muestra durante el ensayo. Después de la reducción del catalizador se produce la atemperación de la muestra con corriente de N_2 hasta la temperatura deseada de DCM. La evolución de la actividad catalítica se registra de forma termo-gravimétrica a través de los cambios observados en el peso de muestra debido a la progresiva deposición de carbono como producto de reacción. Los resultados obtenidos de la termobalanza son los registros de peso y temperatura, tomados a intervalos de tiempo de 1-5 s, que muestran la variación del peso de muestra con el tiempo a lo largo de la reacción de DCM, y de la reducción previa del catalizador. En todos los casos, el enfriamiento de reactor tras la reacción de DCM se realiza con corriente de N_2 hasta temperatura ambiente. En la **Figura 2-2** se muestran los termogramas típicos que se obtienen en la reducción y reacción de DCM en ambos modos de reacción.

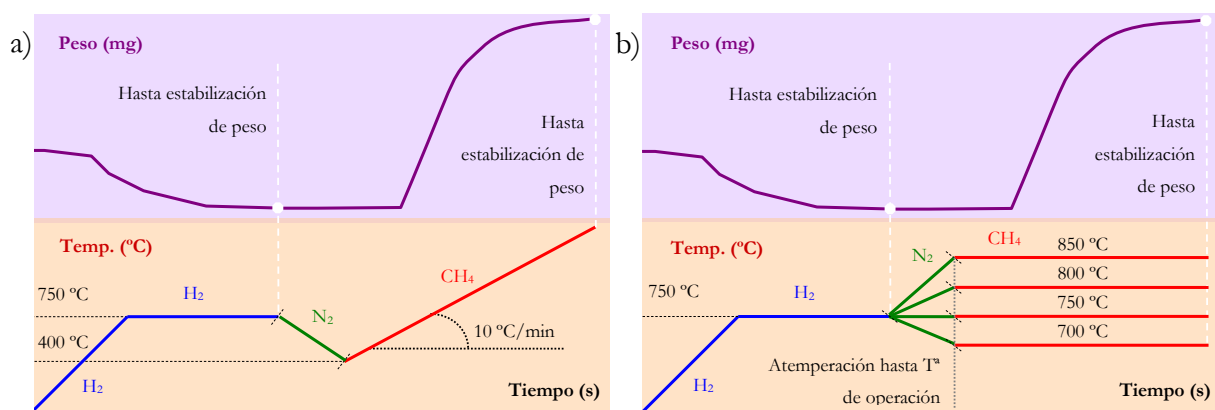


Figura 2-2 Condiciones de ensayo de DCM en modo a) rampa de temperatura y b) isoterma. Programa de temperatura (abajo) y variación típica del peso de muestra (arriba) durante el ensayo.

2.1.2.2. Ensayos en reactor de lecho rotatorio

La instalación con reactor de lecho rotatorio, cuyo diagrama e imagen se muestran en la **Figura 2-3**, está constituida por un reactor tubular de Kanthal (aleación de Fe, Cr: 20-30 %, y Al: 4-7.5 %) de 65 mm de diámetro interno y 800 mm de longitud, integrado en un horno y conectado mediante un sistema de engranajes a un motor de 0.5 CV, el cual permite que el reactor pueda girar (30 rpm máx.) estableciendo el lecho de movimiento rotatorio. Se complementa con un sistema de medida y control de flujo de gases de entrada (N_2 , CH_4 o H_2) y de temperatura y medidores de presión diferencial y presión absoluta en el lecho del reactor. Esta configuración permite una producción de nanofilamentos de carbono del orden de decenas de gramos por hora [6, 7].

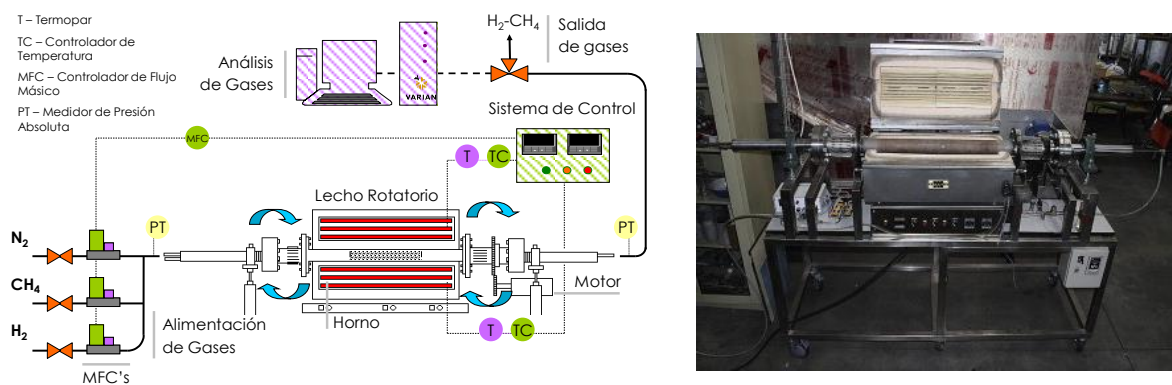


Figura 2-3 Imagen y diagrama de la instalación con reactor de lecho rotatorio.

Los experimentos de DCM y DCB (en el caso del catalizador de Ni) realizados en este reactor tienen lugar bajo las mismas condiciones que en termobalanza en modo isoterma (**Figura 2-2: b**), no obstante permite dos posibilidades de operación: con o sin rotación, estableciéndose un lecho rotario y un lecho fijo horizontal, respectivamente. En este caso, los ensayos realizados parten de cantidades diferentes de catalizador fresco: 10 g en reactor con lecho rotatorio (5 g en caso del Ni/Al_2O_3 , debido a su mayor actividad catalítica) y 2 g en lecho fijo horizontal, en cuyo caso el catalizador es alojado en el centro del reactor dentro de una navicilla de porcelana. En la **Figura 2-4** se muestra el catalizador fresco y la navicilla que lo contiene antes (**Figura 2-4: a**) y después del crecimiento de los CNT (**Figura 2-4: b**). Antes de la reacción de descomposición catalítica, el catalizador es reducido en el reactor con el fin de reducir las especies oxidadas de las fases activas como se detalla en el apdo. 2.1.1. La temperatura, la alimentación y el

caudal para las reacciones de DCM y DCB son diferentes para cada catalizador, como se recoge en la **Tabla 2-2**, y determina la formación de diferentes tipos de nanofilamentos de carbono (CNT o CNF), o su morfología, incluyendo longitud, diámetro, hueco interior o la aparición de estructuras de tipo *bamboo*.



Figura 2-4 a) catalizador soportado basado en Fe-Mo en una navecilla de porcelana alojada en el interior del reactor rotatorio en modo de lecho fijo horizontal y b) CNT generados tras la DCM.

La reacción de DCB se lleva a cabo con una corriente de CH_4 (75 l h^{-1}) y CO_2 (75 l h^{-1}) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y durante 3 horas con el **catalizador masivo de Ni**, condiciones establecidas en trabajos anteriores del Grupo [8]. En el caso de la reacción de DCM con los **catalizadores masivos de Fe**, se alimenta CH_4 (15 l h^{-1}) a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y 3 h.

Con los **catalizadores soportados de Fe**, la reacción de DCM se lleva a cabo a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. En este caso, la alimentación está formada por CH_4 (48 l h^{-1}), H_2 (10 l h^{-1}) y N_2 (38 l h^{-1}). Estas condiciones de operación están enfocadas a la obtención de CNT con distribuciones de diámetro más estrechas.

2.1.2.3. Ensayos en reactor de lecho fluidizado

La instalación de DCM con reactor de lecho fluidizado se muestra en la **Figura 2-5** y se caracteriza por un reactor vertical de Kanthal de 0.065 m de diámetro interior y 0.8 m de longitud. El reactor queda dividido en dos cámaras por una placa perforada con orificios de 1 mm que hace de soporte del lecho catalítico y distribuye el flujo de gas alimentado a

su través. En la parte superior del reactor hay instalado un *freeboard* de Kanthal para ralentizar el paso de gas y evitar así la salida de finos de la cámara de reacción.

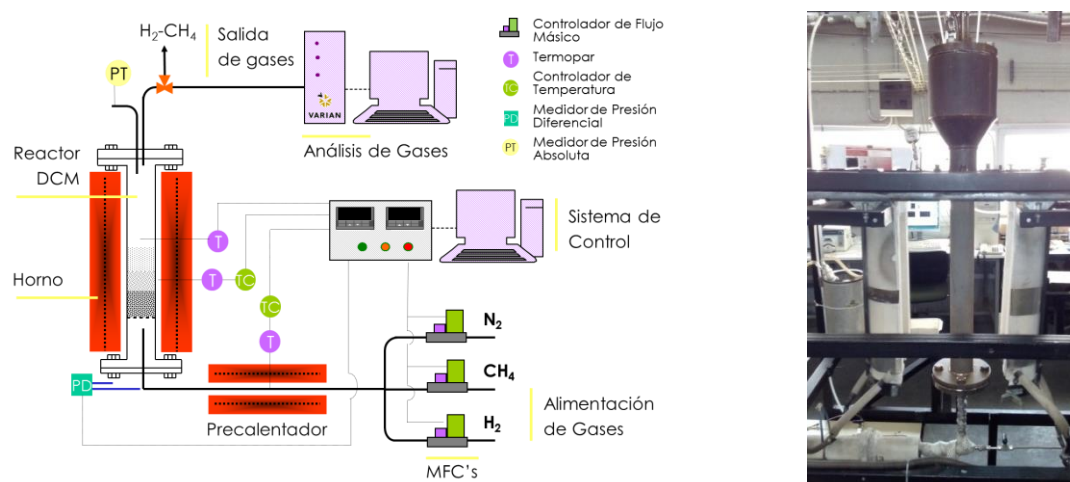


Figura 2-5 Imagen y diagrama de la instalación de DCM con reactor de lecho fluidizado.

Todas las variables que afectan al proceso: presión diferencial, temperatura y flujo de gas (N₂, CH₄ o H₂), son controladas, medidas y registradas en tiempo real y de forma continua mediante software informático. La caída de presión en el lecho incluyendo la debida a la placa distribuidora y al lecho fluidizado se miden con un transductor de presión diferencial. El gas alimentado al reactor es precalentado a 450 °C antes de entrar al reactor, el cual trabaja a 750 °C en la fase de reducción del catalizador y a 750, 800, 850 o 900 °C en la reacción de DCM. Las temperaturas de trabajo en el horno eléctrico que envuelve al reactor (Watlow, 1775 W máx.), así como en el lecho catalítico o en el tubo interior del precalentador son monitorizadas con el empleo de termopares de tipo K (Thermocoax).

Los ensayos de DCM se llevan a cabo a presión atmosférica y parten de 20 g de catalizador Fe/Al₂O₃, que son reducidos con H₂ mediante una etapa de reducción como la descrita en el caso de la instalación con reactor de lecho rotatorio. En este caso la temperatura de reacción fue de 750 °C y se utilizaron unas velocidades espaciales (WHSV, definida aquí como el flujo de CH₄ en condiciones normales por gramo de catalizador cargado inicialmente) de 3, 6 y 8 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹, suficientes para el establecimiento de un régimen de fluidización en el lecho. Los ensayos se prolongaron hasta los 360 min de reacción con el fin de estudiar los efectos de la formación de MWCNT en el régimen de fluidización.

La velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) ha sido determinada teóricamente para el catalizador fresco y el producto de carbono generado durante la DCM (nanofilamentos de carbono + catalizador usado) a partir de la ecuación de Wen y Yu (**Ecuación 2-1**) para pequeñas partículas y bajo peso específico cuando su esfericidad y porosidad son desconocidas [9].

$$\text{Ecuación 2-1} \quad u_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{1650 \cdot \mu}$$

donde d_p es el diámetro de partícula (m), ρ_s and ρ_g son las densidades del gas y el sólido a la temperatura de reacción (kg m^{-3}), respectivamente, g es la aceleración de la gravedad (m s^{-2}), y μ es la viscosidad del gas a la temperatura de reacción ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Al mismo tiempo, u_{mf} ha sido calculada experimentalmente usando N_2 como gas de fluidización a la temperatura de reacción a partir de la medida de caída de presión causada por una masa conocida (95 g) de producto carbonoso generado en un ensayo de DCM. Se utilizó N_2 como gas de fluidización para evitar la reacción de DCM y los problemas de aglomeración asociados. u_{mf} se calculó extrapolando la parte lineal de la caída de presión (Δp) medida frente a la velocidad del gas, hasta el valor correspondiente de la caída de presión máxima ($\Delta p_{max} = W/S$, donde W es la masa de sólido (g) y S la sección interior del reactor (m^2). Esta u_{mf} experimental es corregida teniendo en cuenta el efecto de usar CH_4 en vez de N_2 , a partir del ratio entre los valores de u_{mf} para CH_4 y N_2 ($u_{mf-\text{CH}_4}/u_{mf-\text{N}_2} = 1.4$) calculados teóricamente para las condiciones de reacción mediante el método propuesto por Wen y Yu [9].

El diámetro medio de partícula del producto obtenido de la DCM utilizado para el cálculo teórico de la u_{mf} se determinó mediante tamizado de una muestra representativa y registro de la fracción en peso retenida en cada tamiz, a partir de la ecuación [10]:

$$\text{Ecuación 2-2} \quad \bar{d}_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (x_i/d_{p,i})}$$

donde x_i es la fracción de peso en el intervalo i (tanto por uno) y $d_{p,i}$ es el diámetro medio de partícula en el intervalo i (μm).

2.1.3. Tratamiento de purificación/oxidación

La finalidad de la purificación de los nanofilamentos de carbono mediante el uso de HNO_3 como oxidante químico es, en primer lugar, la eliminación del catalizador utilizado para su obtención, y por otro lado, crear grupos oxigenados en la superficie de los mismos, obteniéndose de este modo nanofilamentos de carbono menos hidrófobos y con una mayor área superficial [11-15]. Los tratamientos se llevaron a cabo bajo unas condiciones estudiadas de forma previa en el Grupo de Conversión de Combustibles [16-18]. Se mezclan 25 ml de HNO_3 (65 %) por gramo de material carbonoso. El proceso de oxidación se lleva a cabo a reflujo, bajo agitación y a temperatura de ebullición durante 30 min. Tras la oxidación, la suspensión se filtra a vacío (microfibra de vidrio, 1.7 μm ; GF 52 070, ALBET LabScience) y se lava con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro. Una vez lavados, los nanofilamentos oxidados se secan en estufa a 110 °C durante al menos 24 horas.

2.2. OBTENCIÓN DE MATERIALES DE ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

En el presente apartado se describen los métodos utilizados para la oxidación y exfoliación de nanofilamentos de carbono: MWCNT (apdo. 2.2.1) CNF de tipo *fishbone* (apdo. 2.2.2); así como los métodos de reducción de los materiales de grafeno obtenidos (apdo. 2.2.3). En la **Tabla 2-3** se recogen los materiales de GO y rGO obtenidos en la presente Tesis y sus condiciones de obtención.

Tabla 2-3 Materiales de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido obtenidos de nanofilamentos de carbono.

Artículo	Precursor (Cat.)	Purificación	Productos de la oxidación	R_{OX}^a	Tiempo Sonicación (h)	Tipo de Reducción	Productos de la reducción
[III]	MWCNT (Fe-Mo(1)/MgO, Fe-Mo(2)/MgO y Fe-Mo(5)/MgO)	Si	FLGO	8.7(10.0), 8.9(10.0) y 9.8 (10.0)	4	-	-
[IV]	MWCNT (Fe-Mo/MgO ^b)	No	FLGO	1.0 (1.7), 3.0 (5.0), 6.0 (10.0), 9.0 (14.9) y 12.0 (19.9)	1	-	-
[V]	MWCNT (Fe-Mo/MgO ^b)	Si	FLGO	9.2 (10.0)	4	Supercrítica	rFLGO
[VI]	CNF <i>fishbone</i> (Ni/Al ₂ O ₃)	No	GONF	7.0 (10.0) 8.6 (10.0) 8.6 (10.0)	1 1 2	-	-
[VII]	CNF <i>fishbone</i> (Ni/Al ₂ O ₃)	No	GOQD, FLGO y GONF	8.6 (10.0)	2	Hidrotermal	GQD (o GOQD), rFLGO y rGONF

^a R_{OX} = KMnO₄/Muestra (g/g), incluyendo y excluyendo (entre paréntesis) el contenido en catalizador de la muestra. ^b o FeMo(5.1)/MgO.

2.2.1. Óxido de grafeno de pocas capas a partir de nanotubos de carbono

Las suspensiones de GO se obtuvieron mediante la oxidación de muestras de MWCNT mediante el método de Hummers modificado [19-21] seguido de su exfoliación mediante ultrasonidos, como se presenta de forma esquemática en la **Figura 2-6**. En una síntesis típica se parte de 1.5 g de MWCNT (incluyendo el residuo de catalizador de crecimiento), que se mezclan con agitación y en baño de hielo junto con 1.5 g de NaNO₃ (99.0 %) y 69 ml de H₂SO₄ (96 %). Después se añade poco a poco y bajo agitación vigorosa KMnO₄ en la cantidad adecuada para obtener el ratio de oxidación deseado (R_{OX} , véase **Tabla**

2-3), el cual se expresa como $\text{KMnO}_4/\text{MWCNT}$ (g/g; incluyendo el contenido en catalizador de los MWCNT). Durante esta etapa la temperatura se mantiene por debajo de los 20 °C. Tras la mezcla, la solución resultante se deja bajo agitación a 30 ± 5 °C durante 2 h y a temperatura ambiente durante la noche. Tras la oxidación se obtiene una mezcla pastosa de color marrón. Después se añaden lentamente 120 ml de agua desionizada evitando superar los 70 °C en la solución a la que, tras 60 min de agitación, se añaden otros 300 ml de agua desionizada. Tras esta dilución, se añade gota a gota 1 ml de H_2O_2 (33%) por cada gramo de KMnO_4 añadido en la oxidación según el R_{OX} , lo que provoca el cambio de color de la solución hacia el marrón amarillento. El material resultante de la oxidación se exfolia mediante sonicación (1 o 4 h, véase **Tabla 2-3**) y se centrifuga (Beckman Coulter, Allegra X-22R) a 9500 rpm retirándose el sobrenadante del precipitado que contiene el material de GO. Este precipitado se lava con HCl (10 %) y posteriormente con agua desionizada a 9500 rpm hasta pH neutro. En una última etapa de centrifugación, el precipitado limpio se redispersa en agua y se centrifuga de nuevo a baja velocidad con el fin de eliminar los MWCNT que no hayan reaccionado. El producto final es una solución de FLGO de concentración variable ($1.4\text{-}16.9 \text{ mg ml}^{-1}$), que se seca a 65 °C en estufa para obtener polvo negro de FLGO, que puede caracterizarse por técnicas de caracterización de sólidos.

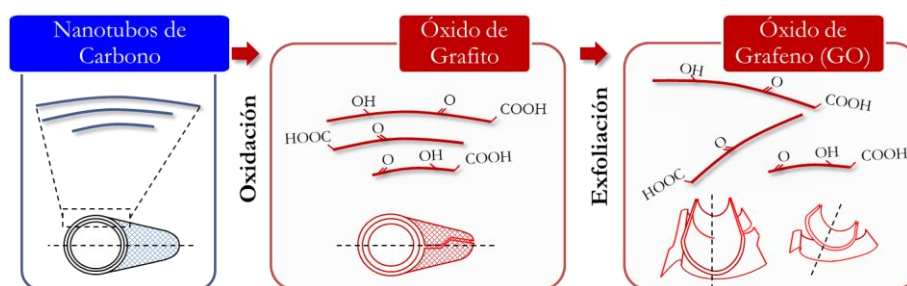


Figura 2-6 Esquema simplificado de la oxidación y exfoliación de MWCNT.

2.2.2. Materiales de óxido de grafeno a partir de nanofibras de carbono

En el caso de CNF de tipo *fishbone*, que se pueden visualizar como partículas filamentosas compuestas por conos apilados de grafeno con o sin hueco en su interior, se emplea también la modificación del método Hummers [19-21] para la oxidación de las mismas, como en el caso de los MWCNT (apdo. 2.2.1). Igualmente, la oxidación viene seguida de una etapa de exfoliación por ultrasonidos. En la **Figura 2-7** se muestra un esquema simplificado del proceso.

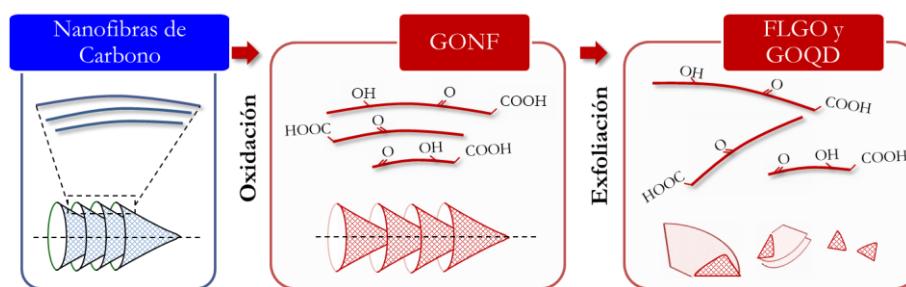


Figura 2-7 Esquema simplificado de la oxidación y exfoliación de CNF.

Tras el proceso de oxidación/exfoliación se obtiene una suspensión de materiales de óxido de grafeno como CNF oxidadas (GONF), FLGO y GOQD cuya distribución depende del rendimiento del proceso de oxidación/exfoliación. En este sentido, se han utilizado ratios de oxidación de 6 y 8.6, y tiempos de sonicación de 60 y 120 min. En la **Tabla 2-4** se recogen los procesos de oxidación/exfoliación que reúnen estos cambios. Las condiciones de partida (tratamiento A) de R_{OX} y tiempo de sonicación se toman de acuerdo a las condiciones de obtención de FLGO a partir de MWCNT ($R_{OX} = 6$ y 1 h, respectivamente). Además, se estudia el aumento de la R_{OX} (tratamiento B) y el tiempo de sonicación (tratamiento C) con el fin de asegurar la completa intercalación de oxígeno en los cristales de grafito de las CNF y mejorar su exfoliación.

Tabla 2-4 Ratios de oxidación y tiempos de sonicación de los tratamientos A, B y C.

	A	B	C
$R_{OX} = \text{KMnO}_4/\text{Muestra}$	6.0	8.6	8.6
Tiempo de sonicación (min)	60	60	120

El precipitado limpio obtenido del producto de la oxidación/exfoliación (descrito en el apdo. 2.2.1) lavado con HCl y agua desionizada a 9500 rpm es redispersado en agua y separado en fracciones diferenciadas mediante centrifugación diferencial degresiva, tal y como se presenta en la **Figura 2-8**. Esta centrifugación se basa en ciclos de centrifugación de 60 min en etapas de velocidades descendentes (14800, 9500, 7000, 4500 y 2000 rpm), usando en cada una el precipitado redispersado en agua de la etapa anterior (y de mayor velocidad que la actual) y separando el sobrenadante obtenido en cada una de ellas en orden de tamaños de partícula decrecientes. Se observó que la centrifugación mediante velocidades descendentes minimiza el arrastre de particular pequeñas junto con las de mayor tamaño, maximizando el rendimiento en peso del proceso de centrifugación

completo. Tras la centrifugación, las fracciones obtenidas presentan una concentración en torno a $0.1\text{-}0.6\text{ mg ml}^{-1}$ y están basadas en materiales de GO con diferenciación por tamaños.

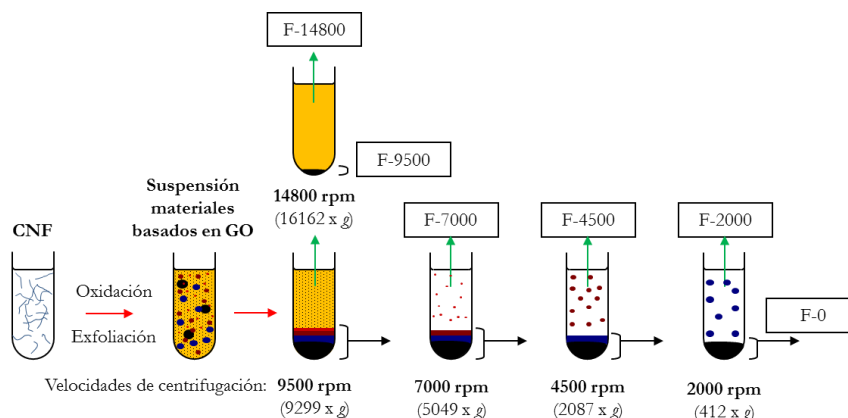


Figura 2-8 Esquema de la centrifugación diferencial degradable utilizada para el fraccionamiento de la suspensión basada en GO.

2.2.3. Reducción de materiales de óxido de grafeno en fase acuosa

2.2.3.1. Reducción hidrotérmal

Dentro de los procesos de reducción de materiales de GO (enumerados en el apdo. 1.3.4), la reducción hidrotérmal (RH), en la que éste se encuentra en solución acuosa, se presenta como un método fácil y eficaz para la eliminación de los grupos oxigenados que presentan los materiales basados en grafeno obtenidos por exfoliación oxidativa [22]. En el presente caso, como se mostró en la **Tabla 2-3**, se partió de suspensiones de GO compuestas de los materiales (en orden creciente de tamaño y número de capas): GOQD, *flakes* de FLGO y CNF expandidas (o GONF) obtenidas de la oxidación y exfoliación de CNF de tipo *fishbone* (según se describe en el apdo. 2.2.2). Sus variantes reducidas son nombradas como rGOQD (o GQD), rFLGO y rGONF (de *reduced GONF*), respectivamente. La RH parte de 30 ml de la suspensión de materiales basados en GO (en este caso de cada una de las fracciones obtenidas mediante centrifugación diferencial) que se introducen en un autoclave de acero inoxidable con recubrimiento interior de teflón (capacidad: 45 ml) a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 h.

2.2.3.2. Reducción en agua supercrítica

En el presente apartado se describen los ensayos de reducción llevados a cabo en agua y mezclas glicerina/agua en condiciones supercríticas. La reducción en agua supercrítica (SCW) así como la reducción por gasificación de glicerina en agua supercrítica (SCWG, de *supercritical water gasification*) han sido utilizadas con muestras de FLGO obtenidas de MWCNT. En el segundo caso se utiliza una mezcla de glicerina (> 99 %, grado GC, Sigma-Aldrich) y agua desionizada en una concentración 2 M. Los productos de los ensayos con agua y mezclas agua/glicerina se identifican como W-rFLGO y G-rFLGO, respectivamente. Adicionalmente se realizan ensayos sin FLGO (blancos) con agua/glicerina para determinar el efecto de la glicerina en la reacción. Los ensayos realizados se recogen en la **Tabla 2-5**. Para un ensayo típico se mezclan 0.130 g de FLGO en polvo y 4 o 2.9 ml de solución (agua o glicerina/agua) que dan lugar a una presión de 230 bar a 400 °C y 500 °C, respectivamente, por encima del punto crítico del agua (374 °C y 221.1 bar). Estos volúmenes de solución y la presión autógena generados para cada temperatura se calcularon previamente de manera experimental. El reactor utilizado en la reducción forma parte de una instalación (*microbomb reactor*) sita en el *Chemical Engineering Department* del *Imperial College London* (Reino Unido) [16, 23], que consiste en una unión te de 1/2" de acero inoxidable (Swagelok), cerrada por dos de sus conexiones y conectada a una línea de presurización con medidor de presión absoluta, la cual es enfriada mediante una camisa de agua fría durante la reacción. El reactor se purga con He antes de la reacción de reducción y se cierra a presión atmosférica. Durante la reacción, el reactor se introduce en un baño caliente de arena fluidizada conectado a un conjunto vibrador para la agitación. Una vez alcanzada la temperatura de reacción deseada (< 2 min), la reacción se lleva a cabo durante 120 min, tras los cuales es detenida con la inmersión del reactor en agua a temperatura ambiente. Los productos gaseosos de la reacción se recogen al despresurizar el reactor a temperatura ambiente, y son analizados mediante cromatografía de gases. Los líquidos y sólidos se recuperan con una mezcla de CHCl₃/H₂O 1:1 (vol/vol) de las paredes del reactor. Los sólidos de rFLGO se separan de los productos líquidos mediante centrifugación a 3800 rpm, y son posteriormente secados a temperatura ambiente en corriente de N₂. Los líquidos se secan con corriente de N₂ hasta

estabilización de peso (para eliminar el solvente) y se analizan por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

Tabla 2-5 Ensayos de reducción en SCW: condiciones de operación.

<i>Nombre producto</i>	<i>Medio</i>	<i>FLGO (g)</i>	<i>T^a (°C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
Blanco-400	Glicerina/Agua	0	400	120
Blanco-500	Glicerina/Agua	0	500	120
G-rFLGO-400	Glicerina/Agua	0.130	400	120
W-rFLGO-400	Agua	0.130	400	120
G-rFLGO-500	Glicerina/Agua	0.130	500	120
W-rFLGO-500	Agua	0.130	500	120

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN: ENSAYOS, EQUIPOS Y CONDICIONES

Para el análisis de los productos gaseosos de los ensayos de DCM se ha utilizado la cromatografía de gases (GC). En la caracterización de catalizadores, nanofilamentos de carbono y materiales de GO y de rGO se han utilizado las siguientes técnicas (que se detallarán en los siguientes apartados): difracción de rayos-X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), análisis termogravimétrico (TGA), adsorción de N₂ a 77 K, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopia ultravioleta-visible (absorción UV-VIS), espectroscopia de fluorescencia (FS) y microscopías confocal de fluorescencia (FCM), de fuerza atómica (AFM) y electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Finalmente, los productos gaseosos y líquidos de la reducción de FLGO mediante agua en condiciones supercríticas y gasificación de glicerina se han analizado mediante cromatografía de gases–espectrometría de masas (GC-MS).

Las muestras analizadas y las técnicas de caracterización utilizadas para ello se resumen en la **Tabla 2-6**.

Tabla 2-6 Muestras y técnicas de caracterización.

Art.	GC GC-TCD	GC-MS	XRD	TPR	TGA	Ads. N ₂	Raman	XPS	Abs. UV-VIS	FS	FCM	SEM	TEM	AFM
[I]	CH ₄ , H ₂	-	Cat. MWCNT	Cat.	-	MWCNT	-	-	-	-	-	MWCNT	MWCNT	-
[II]	CH ₄ , H ₂	-	MWCNT	-	-	MWCNT	-	-	-	-	-	MWCNT	MWCNT	-
[III]	-	-	Cat. MWCNT FLGO	-	MWCNT FLGO	MWCNT FGLO	-	MWCNT FLGO	-	-	-	-	MWCNT FLGO	-
[IV]	-	-	MWCNT FLGO	-	-	-	MWCNT FLGO	MWCNT FLGO	-	-	-	-	MWCNT FLGO	FLGO
[V]	CH ₄ , H ₂ , CO, CO ₂	Prod. líquidos	FLGO rFLGO	-	FLGO rFLGO	FLGO rFLGO	-	FLGO rFLGO	-	-	-	-	FLGO rFLGO	-
[VI]	-	-	CNF GONF	-	-	CNF GONF	-	-	-	-	-	-	CNF GONF	-
[VII]	-	-	CNF GONF FLGO GOQD rGONF rFLGO rGOQD	-	-	-	-	GONF FLGO GOQD rGONF rFLGO rGOQD	GONF FLGO GOQD rFLGO rGOQD	GONF FLGO GOQD rFLGO rGOQD	GOQD	-	CNF GONF FLGO GOQD rFLGO rGOQD	GOQD

Todos los análisis fueron realizados en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC) salvo las microscopías TEM y AFM que fueron realizados en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón (Universidad de Zaragoza); los ensayos de microscopía confocal de fluorescencia que se

realizaron en el Centro de Investigación Biomédica de Aragón (CIBA) del Instituto Aragonés de Ciencias de la Salud (IACS); y el análisis de los productos gaseosos y líquidos de la reducción de FLGO que se llevaron a cabo mediante GC-MS y GC-FID, y GC-TCD, respectivamente, en el *Chemical Engineering Department* del *Imperial College London* (Reino Unido).

2.3.1. Cromatografía

El seguimiento de los gases de salida en los ensayos de DCM se lleva a cabo en un **GC** HP Varían CP 4900, compuesto de dos columnas empaquetadas: Porapak tipo Q y tamiz molecular MS5, la segunda de las cuales permite la separación de H₂, N₂, CH₄ y CO, y posterior detección mediante TCD a la salida de la misma. El muestreo del gas de salida se realiza mediante la toma de muestras en bolsas cada 10-30 min. Ningún otro gas, salvo H₂ y CH₄ fue detectado en la corriente de salida del reactor.

La fase orgánica de los productos líquidos resultantes de la reducción de FLGO se analizan por **GC-MS** en un Varian Star 3400/Saturn 2000 equipado también con una columna no polar HT-5 (25 m x 0.32 mm) de SGE, (Reino Unido). La identificación de los productos se lleva a cabo mediante comparación de espectro de los productos y la biblioteca NIST. Por su parte, los productos gaseosos de la reducción de FLGO se analizan un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Este **GC-TCD** está equipado con una columna capilar plot Carboxen 1010 (30 m x 0.53 mm).

2.3.2. Caracterización estructural

Los análisis realizados por **XRD** se han llevado a cabo en un difractómetro Bruker D8 powder Advance Series 2. Los datos de difracción fueron adquiridos en el rango de 3-80° 2θ , con pasos de 0.02-0.05° 2θ y tiempo de adquisición de 3-5 s. Los datos fueron ajustados mediante el software de análisis estructural (Bruker AXS) incluyendo sustracción de la línea base con un polinomio de Chebyshev y deconvolución de los picos mediante ajuste a funciones del tipo pseudo-Voigt (PV) y split pseudo-Voigt (SPV). La caracterización cristalográfica aporta información sobre el ángulo de difracción (θ) y la anchura a media altura (FWHM, del inglés Full Width at Half Maximum), correspondientes a los planos cristalográficos de metales en catalizadores y grafito en el

caso de materiales nanoestructurados de carbono, concretamente del plano (002) del pico del grafito. Dicha información permite conocer parámetros estructurales del carbono como el espaciado interplanar entre las capas de grafenos (d_{002}), el tamaño del dominio cristalino en las direcciones cristalográficas c (L_c) y a (L_a), perpendicular y paralelo a las capas de grafeno, respectivamente, o el grado de grafitización (g).

Para calcular el d_{002} se utiliza la Ley de Bragg (**Ecuación 2-3**) [24]; ésta relaciona el ángulo de difracción con la distancia entre planos, mientras que para calcular el tamaño del dominio cristalino (L_c), relacionado con FWHM, se emplea la ecuación de Debye-Sherrer (**Ecuación 2-4**) aplicada a la banda (002) [24]. Por otro lado, el grado de grafitización (g) de un material grafitico, se calcula de acuerdo a la ecuación de Maire y Mering (**Ecuación 2-5**; válido para $0.3354 \leq d_{002} \leq 0.3440$ nm) [25, 26].

Ecuación 2-3
$$n \lambda = 2 d \sin(\theta)$$

donde n : número entero (= 1); λ : longitud de onda de los rayos-X (0.15406 nm); d : distancia entre planos de la red cristalina (nm); θ : ángulo de difracción (rad).

Ecuación 2-4
$$L_c = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta)} \quad L_a = \frac{1.84 \lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta)}$$

donde λ : longitud de onda de los rayos-X (0.15406 nm), L_c y L_a : dimensiones del dominio cristalino (nm), $\beta_{1/2}$: FWHM del pico (rad), θ : ángulo de difracción del pico (rad). Estos últimos ($\beta_{1/2}$ y θ) para los picos de los planos (002) y (100) en el caso de L_c y L_a , respectivamente. El plano (100) se relaciona con la estructura en-plano del grafito hexagonal [27].

Ecuación 2-5
$$d_{002} = 0.3354 + 0.0086(1-g)$$

donde: d_{002} : distancia entre capas de grafenos (nm); g : grado de grafitización.

2.3.3. Métodos térmicos y caracterización textural

La reducibilidad de catalizadores frescos se estudia mediante **TPR**. Los respectivos perfiles de reducción se obtienen en un analizador AutoChem II 2920 (Micromeritics) con detector TCD a partir de 8 ± 2 mg de muestra y usando una rampa de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de 50 ml min^{-1} de

mezcla H₂ (10%)/Ar. En el caso de **TGA**, los análisis se llevan a cabo en una termobalanza NETZSCH TG 209 F1 Libra. Igualmente, se parte de 8±2 mg y una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹; sin embargo, se utiliza un flujo oxidante de 50 ml min⁻¹ de aire para estudiar el comportamiento a la combustión de los materiales de carbono, así como su contenido en cenizas, o un flujo inerte de 50 ml min⁻¹ de N₂ para estudiar la estabilidad térmica de los mismos.

Las propiedades texturales de los materiales de carbono se ha realizado mediante **adsorción de N₂** a 77 K en un aparato Micromeritics ASAP2020. El área superficial específica se calcula aplicando el método BET a la rama de adsorción de la isoterma de N₂, mientras que el área microporosa se determina según el método t-plot. El volumen de poro se calcula a partir del volumen total adsorbido a $p/p_0 > 0.99$. Las distribuciones de tamaño de poro se realizan en función de los métodos de BJH (*Barrett–Joyner–Halenda*) o el de NLDFT (*non-local-density functional theory*) a partir de las ramas de desorción.

2.3.4. Métodos espectroscópicos

Los espectros **Raman** se adquieren en un microscopio confocal Raman (Horiba Jobin-Yvon: LabRAM HR800 UV) equipado con un detector CCD. Cada exploración se realiza en el rango: 300-3000 cm⁻¹, con un tiempo de exposición de 5 s, utilizando la línea verde de un láser de Ar a 532 nm (2.33 eV) a una potencia de 20 mW y un objetivo 50X. Se toman 21 barridos completos por muestra para un error de reproducibilidad inferior al 5 %. Los espectros Raman de primer y segundo orden se analizan por separado utilizando curvas de ajuste mediante múltiples Lorentzianas con líneas base en pendiente.

Los análisis XPS se llevan a cabo en un sistema ESCAPlus OMICROM equipado con un analizador hemisférico con detector multiplicador de electrones de 7 canales. El espectrómetro opera a 15 kV y 10 mA, utilizando una fuente de rayos-X no monocromática MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV) y bajo vacío ($< 5 \times 10^{-9}$ Torr). El paso de energía del analizador es de 50 eV en la exploración general (*survey*) y de 20 eV en la región C1s. La calibración de los espectros se realiza en base a la asignación de la energía de enlace del C1s del pico de grafito a 284.5 eV. La exploración general (1 barrido/200 ms residencia) se adquiere entre 1200 eV y 0 eV. El ajuste de los picos, sustracción de la línea base (de tipo Shirley) y la cuantificación de los espectros se realiza con el software CASA XPS de procesamiento de datos.

Las propiedades ópticas de las suspensiones en agua de materiales de GO y rGO como la **absorción de UV-VIS** o la respuesta de fotoluminiscencia mediante **FS** se determinaron en condiciones ambientales y cubeta de cuarzo con paso de luz de 10 mm en un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu UV-2401PC y un espectrofluorímetro FluoroMax-P, HORIBA Jobin Yvon. Así mismo, el rendimiento cuántico de la respuesta fotoluminiscente (PLQY) de las suspensiones se estima a partir del método descrito por Williams *et al.* [28] utilizando sulfato de quinina como estándar ($\Phi_r = 0.54$) de acuerdo a la **Ecuación 2-6**:

Ecuación 2-6

$$\Phi = \Phi_r \cdot \frac{I}{A} \cdot \frac{A_r}{I_r} \cdot \frac{n^2}{n_r^2}$$

donde Φ es el PLQY, I es la intensidad integrada de la emisión fotoluminiscente (excitada a 330-355 nm), n es el índice de refracción (1.33 tanto para las suspensiones acuosas como para el sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1 M), y A es el valor de absorbancia a la longitud de onda de la excitación: 355 nm y 330 nm para GOQD y GQD, respectivamente. El subíndice “r” se refiere al estándar.

2.3.5. Microscopía

La morfología de los materiales de carbono obtenidos y la topografía de algunos materiales de grafeno se realiza mediante microscopía electrónica (SEM y TEM) y AFM, respectivamente. Las imágenes **SEM** se toman con un microscopio Hitachi S-3400 acoplado a un detector Si/Li para el análisis EDX (de *energy dispersive X-ray*). El **TEM** es un microscopio Tecnai F30 (FEI) equipado con un cañón de 300 KeV y una resolución máxima de 1.5 Å. Las imágenes de **AFM** se realizan en modo de repiqueteo (del inglés: *tapping-mode*) utilizando un microscopio de sonda de barrido Multimode 8 de Veeco-Bruker. En todos los casos se parte de la solución del material de carbono que se deposita directamente sobre la rejilla de observación (TEM) o sobre una superficie de Mica recién exfoliada (AFM) y se seca en desecador durante la noche.

Las imágenes de microscopía fluorescente se realizan en un **FCM** compacto Olympus FV10-i Oil Type, a una longitud de onda de excitación de 473 nm.

Referencias

- [1] Suelves I, Pinilla JL, Utrilla R, Lazaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Catalizadores de hierro para la producción simultánea de hidrógeno y nanofilamentos de carbono mediante descomposición catalítica de metano.
- [2] Pinilla JL, Utrilla R, Karn RK, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:7832-43.
- [3] Pinilla JL, Torres D, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Cañadas I, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:9645-55.
- [4] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios JM. *Catal Today*. 2006;116:271-80.
- [5] Echegoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. *J Power Sources*. 2007;169:150-7.
- [6] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I, García AB. *Fuel Process Technol*. 2011;92:1480-8.
- [7] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34:8016-22.
- [8] De Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Arroyo J, Moreno F, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38:15084-91.
- [9] Wen CY, Yu YH. *AIChE J*. 1966;12:610-2.
- [10] Kunii D, Levenspiel O. *Fluidization Engineering*: Butterworth-Heinemann; 1991.
- [11] Rosca ID, Watari F, Uo M, Akasaka T. *Carbon*. 2005;43:3124-31.
- [12] Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A, et al. *Carbon*. 2008;46:833-40.
- [13] Lakshminarayanan PV, Toghiani H, Pittman Jr CU. *Carbon*. 2004;42:2433-42.
- [14] Toebes ML, van Heeswijk JMP, Bitter JH, Jos van Dillen A, de Jong KP. *Carbon*. 2004;42:307-15.
- [15] Ros TG, Van Dillen AJ, Geus JW, Koningsberger DC. *Chemistry - A European Journal*. 2002;8:1151-62.
- [16] Pinilla JL, Purón H, Torres D, de Llobet S, Moliner R, Suelves I, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;148-149:357-65.
- [17] Pinilla JL, Purón H, Torres D, Suelves I, Millan M. *Carbon*. 2015;81:574-86.
- [18] Sebastián D, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. *Carbon*. 2010;48:4421-31.
- [19] Hummers WS, Offeman RE. *J Am Chem Soc*. 1958;80:1339-.
- [20] Stankovich S, Piner RD, Chen X, Wu N, Nguyen ST, Ruoff RS. *J Mater Chem*. 2006;16:155-8.
- [21] Park S, Ruoff RS. *Nat Nanotechnol*. 2009;4:217-24.
- [22] Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, Zhong Y, Loh KP. *Chem Mater*. 2009;21:2950-6.
- [23] Zhang S-F, Xu B, Herod AA, Kandiyoti R. *Energy Fuels*. 1996;10:733-42.
- [24] Biscoe J. *J Appl Phys*. 1942;13:364-71.
- [25] Ermakova M. *J Catal*. 2001;201:183-97.
- [26] Maire J, Mering J. *Chem Phys Carbon*. 1970;6:125-89.
- [27] Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y, Luo Z. *Carbon*. 2007;45:1686-95.
- [28] Williams ATR, Winfield SA, Miller JN. *Analyst*. 1983;108:1067-71.

CAPÍTULO 3

3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO	72
3.1. NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES MASIVOS DE HIERRO	72
3.1.1. Selección de catalizadores en termobalanza	72
3.1.1.1. Caracterización del catalizador	73
3.1.1.2. Análisis termogravimétrico de catalizadores	77
3.1.1.3. Caracterización del producto carbonoso	81
3.1.2. Escalado del proceso	84
3.1.2.1. Obtención de nanotubos de carbono en lecho rotatorio	85
3.1.2.2. Obtención de nanotubos de carbono en lecho fluidizado	88
3.2. NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE HIERRO	97
3.2.1. Caracterización morfológica	97
3.2.2. Caracterización físico-química	99
3.3. NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES MASIVOS DE NÍQUEL	105
REFERENCIAS	107

3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO

En el presente capítulo se resumen y discuten los principales resultados de la producción de nanofilamentos de carbono: CNT y CNF, obtenidos mediante descomposición catalítica de metano y biogás, respectivamente. En función de su contenido en fase activa, se desarrollaron catalizadores masivos (52-77 % en peso) y soportados (13-16 % en peso), sobre Al_2O_3 o MgO que actúan como promotor textural o soporte de los mismos, respectivamente. En el caso de los CNT, el estudio incluye el desarrollo de catalizadores masivos de Fe, cuyo rendimiento en la DCM se analiza en termobalanza, y el posterior escalado del proceso en plantas semi-piloto de lecho rotatorio y fluidizado que permiten la obtención de decenas de gramos de CNT (apdo. 3.1). Además, se han desarrollado catalizadores soportados de Fe con el objetivo de producir CNT con distribuciones de diámetro más estrechas, los cuales han sido obtenidos con alimentaciones diluidas de CH_4 y en lecho fijo horizontal (apdo. 3.2). Las CNF, por su parte, fueron obtenidas en lecho rotatorio a partir de un catalizador masivo de Ni y procedimiento experimental previamente desarrollados y optimizados por el Grupo de Conversión de Combustibles [1-5] (apdo. 3.3).

Los catalizadores empleados en cada caso y su método de preparación, así como las instalaciones y condiciones de operación utilizados para la obtención de los nanofilamentos de carbono se detallan en los apdos. 2.1.1. y 2.1.2., respectivamente, en el cap. 2. “Experimental”.

3.1. NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES MASIVOS DE HIERRO

En el presente apartado se estudia el efecto de la composición de los catalizadores masivos de Fe en la DCM, la obtención de nanotubos de carbono a diferentes escalas y la caracterización de los mismos mediante diferentes técnicas de caracterización de sólidos.

3.1.1. Selección de catalizadores en termobalanza

Con el fin de estudiar el efecto de la composición de los catalizadores basados en Fe y su comportamiento posterior en la reacción de DCM, se realizó de forma sistemática una caracterización inicial del catalizador de partida, y se probó posteriormente en la reacción

de DCM en termobalanza. Dicha caracterización incluyó TPR y XRD, antes y después de la etapa de reducción (catalizador “fresco” y “reducido”, respectivamente), en la que se estudia tanto el dopado con Mo como el empleo de dos promotores texturales: Al_2O_3 y MgO , utilizados previamente [3, 6, 7]. Esta parte del trabajo se recoge en el artículo [4] del compendio de publicaciones.

3.1.1.1. Caracterización del catalizador

En la **Figura 3-1** se muestran los difractogramas de los catalizadores frescos. Los catalizadores sin dopar ($\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{FeMo}(0)/\text{MgO}$) muestran reflexiones típicas asignadas a Fe_2O_3 (ph) y a MgO (fcc) en el segundo caso. Los difractogramas de los catalizadores de Al_2O_3 no presentan ninguna reflexión asociada a esta especie, lo que sería resultado de una estructura amorfa [8]. El dopado con Mo (como MoO_3 en el catalizador fresco), con independencia de la carga introducida, dio lugar a la desaparición de las reflexiones de Fe_2O_3 en los catalizadores con Al_2O_3 , haciendo distinguible la presencia de señales anchas asignadas a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]. La desaparición de las reflexiones de Fe_2O_3 como resultado de la adición de Mo fue atribuida a una buena dispersión de esta fase cristalina, dado que el Mo promueve la formación de pequeñas partículas de metal [8, 10], cuyo tamaño de cristal se encontraría por debajo del límite de detección de la técnica de XRD.

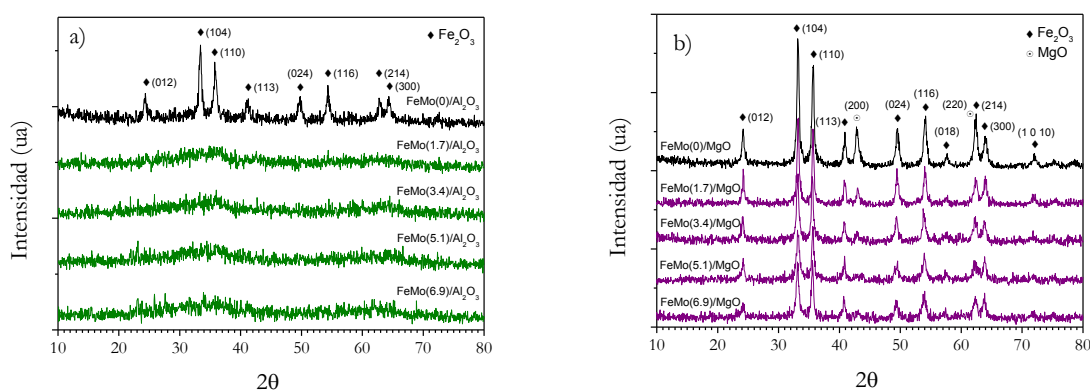


Figura 3-1 Difractogramas de los catalizadores frescos: a) $\text{FeMo}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{FeMo}(X)/\text{MgO}$.

Por otro lado, se aprecian reflexiones débiles en los difractogramas en torno a $20\text{-}35^\circ$ (2θ) en catalizadores con cargas de Mo mayores al 3.4 % molar y que se pueden asignar a los planos más representativos del MoO_3 [11]. Las especies Fe_2O_3 y MoO_3 podrían encontrarse muy bien dispersas como pequeñas partículas en baja concentración en una solución sólida en la red del soporte [10]. No obstante, también pueden encontrarse en

este rango estrecho de 2θ las reflexiones de otras especies resultantes del proceso de calcinación y de la interacción entre Fe y/o Mo con los promotores texturales, tales como MgFe_2O_4 , MgFe_3O_4 , FeMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MgMoO_4 y MgMo_2O_7 cuya identificación es compleja [12-15].

Atendiendo a los tamaños del dominio cristalino de Fe_2O_3 en los catalizadores frescos, los cuales se recogen en la **Tabla 3-1**, los catalizadores sin dopar tienen un tamaño de 17.7 nm en el caso de $\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de 24.5 nm en el de $\text{FeMo}(0)/\text{MgO}$. La influencia de la adición de Mo en el tamaño del dominio cristalino de Fe_2O_3 se evaluó para catalizadores $\text{FeMo}(X)/\text{MgO}$ dado que éstos presentan picos procesables de Fe_2O_3 para su cálculo: el tamaño de cristal se redujo con la adición de Mo hasta un mínimo para la adición de un 5.1 % de Mo, alcanzando un tamaño de 18.4 nm. Todos los tamaños calculados para los cristales de Fe_2O_3 se encuentran por debajo de los 30 nm. Según Takenaka *et al.* [16], por debajo de este valor los cristales de Fe_2O_3 promueven la formación de $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_3C (cementita) durante la DCM, las cuales son catalíticamente activas en el proceso permitiendo una acumulación gradual de carbono durante el crecimiento de nanofilamentos. Por el contrario, partículas de mayores tamaños favorecen su transformación en $\gamma\text{-Fe}$ (no catalítico) formando una solución sólida con los átomos de carbono (austenita).

Tabla 3-1 Tamaños de cristal del Fe_2O_3 y el Fe en el catalizador fresco y reducido, respectivamente.

Catalizador	Fe_2O_3 (nm)	Fe (nm)
$\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$	17.7	34.2
$\text{FeMo}(1.7)/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	18.7
$\text{FeMo}(3.4)/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	18.5
$\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	20.1
$\text{FeMo}(6.9)/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	19.2
$\text{FeMo}(0)/\text{MgO}$	24.5	89.7
$\text{FeMo}(1.7)/\text{MgO}$	25.9	65.8
$\text{FeMo}(3.4)/\text{MgO}$	23.3	58.0
$\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$	18.4	54.6
$\text{FeMo}(6.9)/\text{MgO}$	21.0	50.2

Mediante los análisis de TPR de los catalizadores frescos, cuyos perfiles se muestran en la **Figura 3-2**, se realizó un estudio de la reducibilidad de los mismos. El perfil TPR del catalizador sin dopar $\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró la presencia de tres regiones de reducción bien diferenciadas, indicando un proceso de reducción por etapas. La primera región la

compone un pico de consumo de H_2 centrado en $350\text{ }^\circ\text{C}$, que se puede asignar a la primera etapa de reducción de la hematita, principalmente *bulk* [17], a magnetita ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$). El segundo pico de reducción, más ancho, se localizó entre 420 y $750\text{ }^\circ\text{C}$, y se asocia a la reducción de la magnetita a hierro metálico (completando la secuencia de reducción de la hematita) ($Fe_3O_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}$) [18]. Finalmente, la aparición de una región ancha de reducción a altas temperaturas ($750\text{-}950\text{ }^\circ\text{C}$) indica la presencia de diferentes óxidos mixtos cuya naturaleza química y grado de cristalinidad no puede definirse con certeza. Estas especies podrían ser aluminatos de Fe (III) reducidos en etapas sucesivas a aluminatos de Fe (II) y $\alpha\text{-Fe}$ [17]. En cuanto a la adición de Mo al catalizador, se observaron cambios significativos en los perfiles TPR: el consumo de hidrógeno en el segundo picó decayó de forma drástica, en favor de la formación de un nuevo pico a $750\text{ }^\circ\text{C}$ que creció conforme lo hizo el contenido de Mo en el catalizador. Así, este pico pudo atribuirse a la reducción de las especies de Mo (MoO_3 principalmente) a óxidos con menor valencia, *i. e.*, MoO_2 , de acuerdo con la literatura [19, 20].

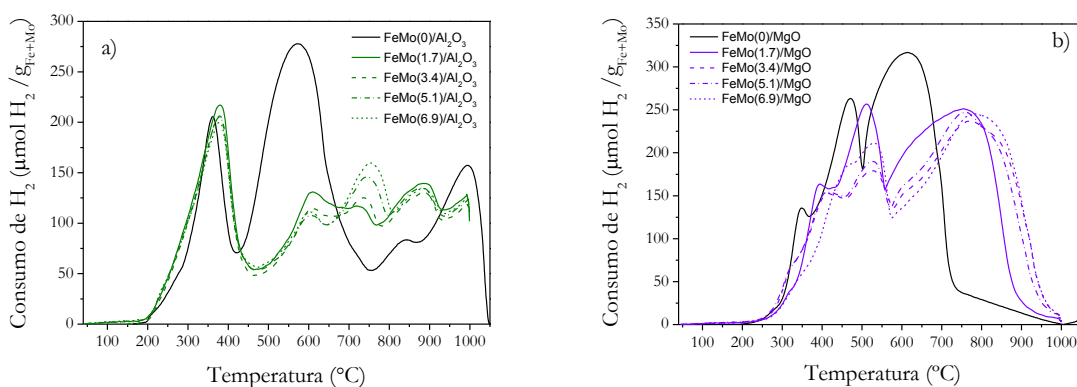


Figura 3-2 Perfiles de reducción de los catalizadores frescos: a) $FeMo(X)/Al_2O_3$; b) $FeMo(X)/MgO$.

En cuanto a los catalizadores de MgO , los perfiles de TPR mostraron dos regiones de consumo de H_2 : una primera región entre 300 y $550\text{ }^\circ\text{C}$, compuesta por un pico que presenta un máximo a $470\text{ }^\circ\text{C}$ precedido de un hombro a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Ambas zonas de consumo de H_2 pueden ser atribuidas a la reducción de las especies *bulk* de Fe_2O_3 con diferente grado de interacción con el MgO . La segunda región, comprendida entre 500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$, corresponde a la reducción secuencial de Fe_3O_4 a FeO y Fe . Este catalizador no presenta consumos de H_2 en la zona de altas temperaturas, lo que implicaría una interacción más débil entre las especies de Fe y el MgO . Respecto a la adición de Mo, los

picos de las regiones antes comentadas se desplazan a temperaturas mayores. La intensidad del primer pico disminuye conforme aumenta el contenido en Mo, mientras que el ensanchamiento de la segunda región hacia 750-800 °C corresponde a la reducción de FeO y MoO₃ [19].

En ambos casos, el dopado con Mo provocó la pérdida de reducibilidad del catalizador, a tenor del desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas mayores. Este hecho puede ser atribuido a interacciones más fuertes entre las partículas metálicas y el promotor textural, probablemente debido a la formación de partículas de metal más pequeñas, como se indicó en la discusión de los difractogramas de los catalizadores frescos.

En la **Figura 3-3** se muestran los difractogramas de los catalizadores reducidos con corriente de H₂ a 750 °C. Los catalizadores de Al₂O₃ presentaron las reflexiones típicas de los planos (110) y (200) del Fe (bcc) [21], mientras que los basados en MgO presentaron una cristalinidad más desarrollada con las reflexiones de los planos mencionados del Fe, y los atribuidos al promotor textural: (200) y (220) del MgO (fcc) [22]. En la **Tabla 3-1** se muestran los tamaños del dominio cristalino del Fe en los catalizadores reducidos. En todos los casos se observó que la transformación de Fe₂O₃ a Fe metálico en la etapa de reducción del catalizador, incrementó el tamaño cristalino final del Fe debido a procesos de sinterización a 750 °C. Por ejemplo, el tamaño del dominio cristalino del Fe en el catalizador reducido fue de 89.7 y 50.2 nm para FeMo(0)/MgO y FeMo(10)MgO, respectivamente, siendo además, mayor en los catalizadores de Al₂O₃. La adición de Mo, como se observó para el caso del tamaño de cristal del Fe₂O₃, dio lugar a una reducción del tamaño de cristal del Fe respecto del catalizador sin dopar, y a una tendencia a cristales más pequeños para mayores concentraciones de Mo en el catalizador. La presencia de Mo puede formar heteropolimolibdatos o estructuras de tipo ferrita en el catalizador fresco que favorecería la formación y estabilización de partículas metálicas de menor tamaño en la etapa de reducción, tal y como algunos autores han descrito en la bibliografía [10]. El Mo también impediría la sinterización de los clústeres activos de metales de tamaño nanométrico a agregados de baja actividad [10].

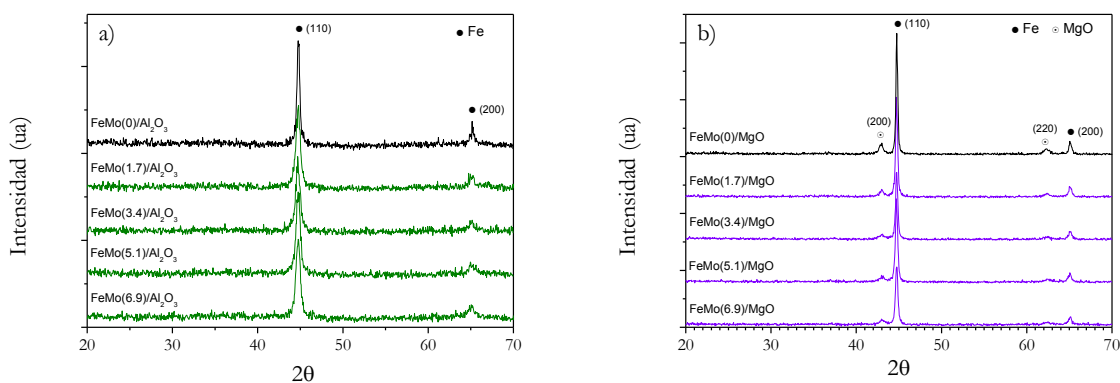


Figura 3-3 Difractogramas de los catalizadores reducidos: a) FeMo(X)/Al₂O₃; b) FeMo(X)/MgO.

3.1.1.2. Análisis termogravimétrico de catalizadores

Modo rampa de temperatura:

Como se detalla en el apdo. 2.1.2.1., la reacción de descomposición de metano se estudia mediante el registro de la masa acumulada de carbono conforme a una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ desde 500 °C hasta 900 °C. Los resultados de la TGA obtenidos se muestran en la **Figura 3-4**, donde se incluye además las tasas de formación de carbono (TFC) para los diferentes catalizadores, calculada como la derivada del cambio de masa de carbono respecto del tiempo y representada en función de la temperatura de calentamiento.

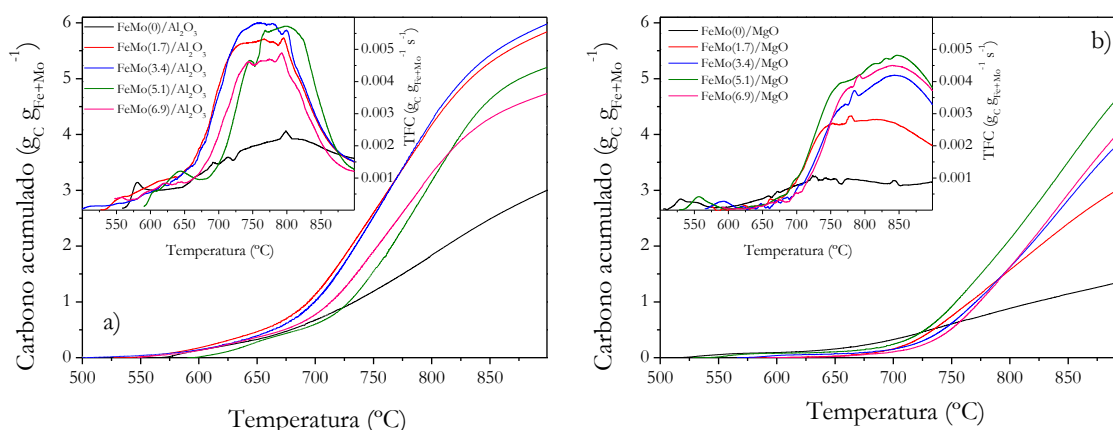


Figura 3-4 Evolución del carbono acumulado para cada catalizador durante los ensayos en termobalanza en modo rampa de temperatura. Recuadros: evolución de la velocidad de formación de carbono: TFC (g_C g_{Fe+Mo}⁻¹ s⁻¹) vs temperatura (°C). a) FeMo(X)/Al₂O₃; b) FeMo(X)/MgO.

La adición de Mo mejoró el rendimiento del catalizador sin dopar independientemente del promotor textural, tal y como ha sido descrito anteriormente por otros autores [8, 13-15, 23, 24]. Este hecho puede confirmarse atendiendo a la mayor acumulación de carbono y mayor TFC obtenidos en los ensayos en modo rampa (**Figura 3-4**). No obstante, esta mejora se observó hasta una cierta carga de Mo, obteniéndose la máxima capacidad de acumulación de carbono para un contenido en Mo del 3.4 % y 5.1 % en catalizadores de Al_2O_3 y MgO , respectivamente. En la bibliografía se encuentran máximos de formación de carbono para cargas de Mo en catalizadores con Al_2O_3 como soporte que varían desde un 4.1 % molar en catalizadores con un contenido en Fe del 44 % en peso [8] hasta un 11.1 % molar en un catalizador de baja carga en Fe (3.5 % en peso) [24]. Análogamente, se obtuvieron mayores TFC para catalizadores con un 5.1 % y un 3.4-5.1 % de Mo con MgO y Al_2O_3 como promotores texturales, respectivamente, siendo además los de Al_2O_3 los que mejor rendimiento ofrecieron en términos no solo de TFC sino en capacidad de acumulación de carbono, hecho que podría explicarse de acuerdo con los resultados de caracterización mostrados en el apartado anterior: la acumulación máxima de carbono se obtuvo con catalizadores con los menores tamaños de dominio cristalino de Fe (ver **Tabla 3-1**), lo cual está relacionado a su vez a una mayor interacción metal-soporte, como se discutió en el apdo. 3.1.1.1.

Los ensayos en modo rampa también proporcionan información útil sobre la ventana de temperatura óptima para llevar a cabo la reacción de DCM, en la que se minimiza la desactivación del catalizador, destacando las diferencias entre los promotores texturales utilizados. Las curvas de TFC de los catalizadores de Al_2O_3 mostraron valores casi imperceptibles hasta temperaturas por encima de los 650 °C, mientras que a temperaturas mayores se observó un incremento significativo de la TFC. Igualmente, se observó un descenso drástico de la TFC a alta temperatura debido a la rápida desactivación del catalizador. Las curvas de TFC obtenidas con catalizadores de MgO mostraron una forma diferente. La TFC fue muy baja hasta temperaturas cercanas a los 700 °C, donde se produjo un incremento notable de la misma entre 700 y 750 °C, seguido de un máximo a 850 °C y la desactivación progresiva del catalizador. En este caso, el catalizador mantuvo a temperaturas mayores una TFC relativamente más alta que en el caso de catalizadores de Al_2O_3 .

Los catalizadores dopados con Mo presentaron la misma ventana de temperatura en términos de TFC. Así, los catalizadores de Al_2O_3 dopados con Mo tuvieron una ventana de temperatura en la que la TFC fue máxima entre 700 y 850 °C, mientras que en los catalizadores de MgO esta ventana se desplazó a temperaturas mayores, entre 750 y 900 °C.

Teniendo en cuenta tanto la capacidad de acumulación de carbono como la TFC, se encontraron unas cargas óptimas de Mo en el rango de 1.7-5.1 % para catalizadores de Al_2O_3 y del 5.1 % para los de MgO. Por este motivo se seleccionaron los catalizadores dopados con un 5.1 % de Mo, así como sus bases sin dopar, para los estudios llevados a cabo en condiciones isoterma.

Modo isoterma:

La DCM se llevó a cabo en modo isoterma a tres temperaturas distintas: 700, 750 y 800 °C, cuyos resultados de acumulación de carbono se muestran en la **Figura 3-5**. Los ensayos se realizaron hasta que la ganancia de masa era casi inapreciable. En estas condiciones, la TFC decreció drásticamente con el tiempo, como se deduce de la pérdida de pendiente de las curvas. Esto indica que una gran fracción del carbono acumulado se obtiene durante la etapa inicial del ensayo.

Para ambos promotores texturales, la adición de Mo al catalizador mejoró significativamente su rendimiento a carbono, indicado por una mayor acumulación total de carbono (ATC), i. e., la cantidad de carbono acumulada tras 600 min de tiempo en operación. Se observó que la temperatura de reacción apenas afectó al rendimiento del catalizador en los catalizadores sin dopar, mientras que tuvo un gran impacto en los catalizadores dopados con Mo. En todos los casos se observa una mayor velocidad inicial de acumulación de carbono a mayores temperaturas de reacción. A 800 °C, las curvas de TGA se caracterizaron por un incremento significativo en la cantidad de carbono acumulado en la fase inicial de la reacción, seguido de una rápida desactivación del catalizador tras 50-100 min de reacción. El rendimiento de los catalizadores a 750 °C presentó un comportamiento intermedio, logrando los mayores valores de ATC para ambos catalizadores. Resulta interesante destacar que temperaturas superiores a los 680 °C garantizan la transformación del Fe_3C a su estado metaestable y la formación de la fase α -Fe en cantidades considerables, siendo la última activa en la reacción de DCM [25].

Por lo tanto, se podría concluir que la temperatura óptima de operación de estos catalizadores en la reacción de DCM sería de 750 °C.

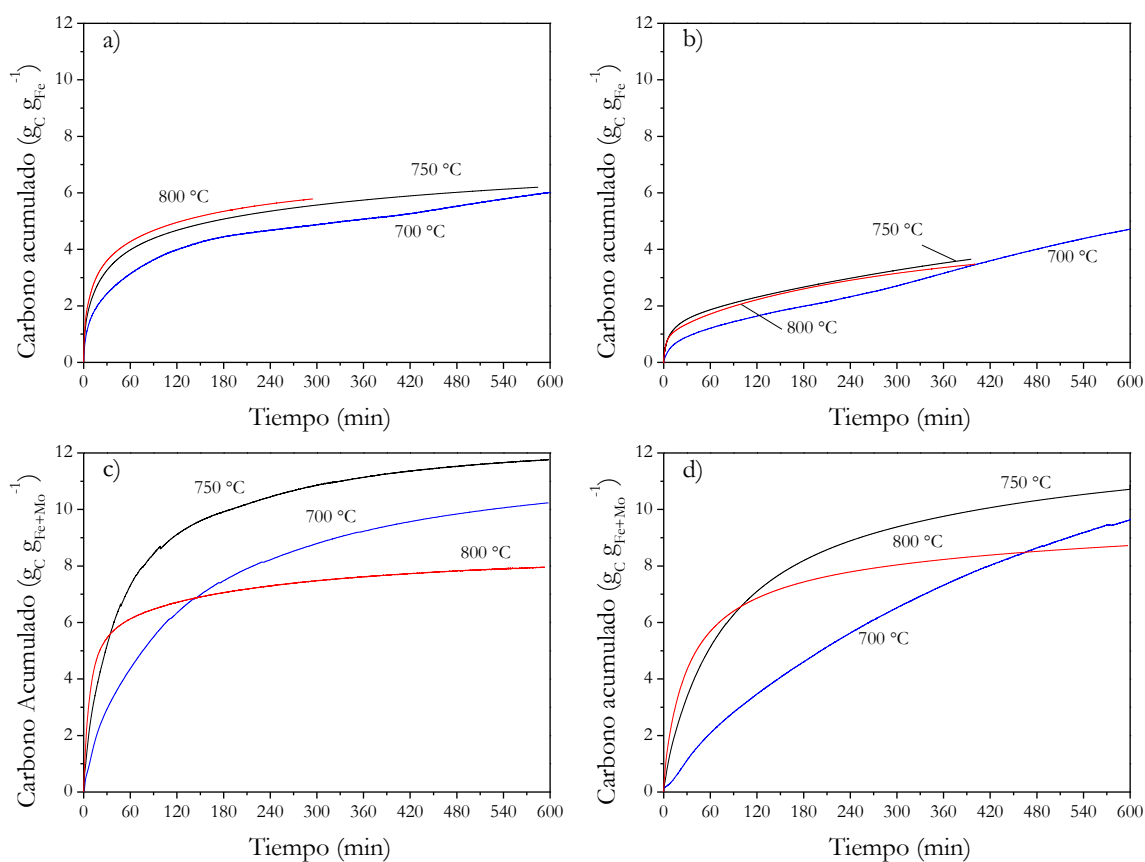


Figura 3-5 Evolución del carbono acumulado con el tiempo a diferentes temperaturas de reacción para los catalizadores: a) FeMo(0)/Al₂O₃; b) FeMo(0)/MgO; c) FeMo(5.1)/Al₂O₃; d) FeMo(5.1)/MgO.

Los ensayos en modo isoterma revelaron que el valor de ATC obtenido para el catalizador dopado fue ligeramente superior en el catalizador basado en Al₂O₃, aunque el mayor impacto respecto del promotor textural usado se observó en el tiempo necesario para alcanzar dicho valor. Esto implica que el catalizador preparado con Al₂O₃ presenta mayor velocidad de reacción en la reacción de DCM.

Los valores de ATC obtenidos a 750 °C con FeMo(5.1)/Al₂O₃ y FeMo(5.1)/MgO fueron 13.4 y 12.4 g_C/g_{Fe}, respectivamente. Comparando estos valores de ATC con otros encontrados en la bibliografía con catalizadores de Fe-Mo para la síntesis de CNT, se encuentran grandes diferencias en función de la temperatura de reacción, la presión parcial de CH₄, la velocidad espacial, el tipo de alimentación o el ratio Fe/Mo en el

catalizador, por lo que la comparación no es sencilla. Como ejemplo, se han publicado valores de ATC que van desde 8.6 hasta 46.2 gC/g_{Fe} para catalizadores de Fe-Mo [15, 24].

3.1.1.3. Caracterización del producto carbonoso

En la **Figura 3-6: a** se muestran los difractogramas de los catalizadores tras los ensayos en modo isoterma a 750 °C. Además de la reflexión del plano (110) del Fe (bcc) a 44.9°, aparecen nuevas reflexiones respecto del catalizador reducido: un pico prominente en torno a 26°, asignado al plano (002) de la estructura gráfica del carbono depositado, junto con reflexiones identificadas como Fe_3C (po) entre 37 y 58° y la presencia de Mo_2C (po) a 39.9°. Los tamaños del dominio cristalino del grafito, el Fe y el Fe_3C se recogen en la **Tabla 3-2**, así como otros parámetros estructurales, tales como el grado de grafitización, g , o la distancia interplanar, d_{002} , que dan una idea del elevado carácter gráfico de los nanofilamentos obtenidos. En todos los casos se observó la disminución del tamaño cristalino del Fe en el producto carbonoso generado (que incluye catalizador) respecto del catalizador reducido de partida (en la **Tabla 3-1**), lo que se atribuyó a la fragmentación de las partículas de Fe tras la etapa inicial de la formación de nanofilamentos de carbono [25].

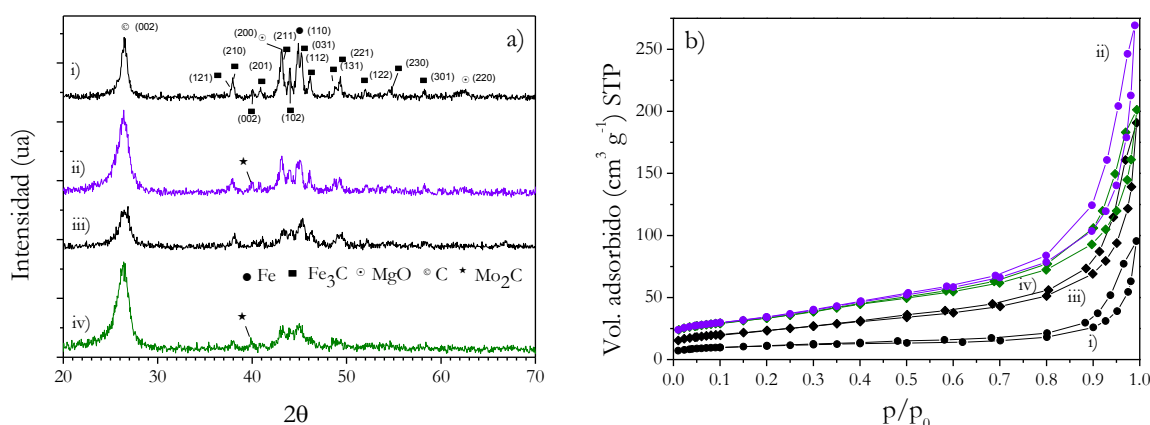


Figura 3-6 a) Difractogramas y b) isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K del producto carbonoso generado tras los ensayos en termobalanza en modo isoterma a 750 °C. i) FeMo(0)/MgO; ii) FeMo(5.1)/MgO; iii) FeMo(0)/Al₂O₃; iv) FeMo(5.1)/Al₂O₃.

Tabla 3-2 Propiedades del producto carbonoso generado (incluyendo catalizador) tras ensayos de DCM en modo isoterma 750 °C. Parámetros texturales determinados mediante adsorción de N_2 : área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poro (V_{T}) y tamaño medio de poro. Contenido en metales determinado mediante SEM-EDX. Parámetros estructurales determinados mediante XRD para el pico del grafito:

distancia interplanar (d_{002}), dominio cristalino (L_c) y grado de grafitización (g); y los picos de Fe y Fe_3C : tamaños de cristal.

Catalizador	Propiedades texturales			Metales (% en peso)	Propiedades estructurales				
	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_t ($cm^3 g^{-1}$)	Tamaño de poro (Å)		d_{002} (nm)	g (%)	L_c (nm)	Fe (nm)	Fe_3C (nm)
FeMo(0)/Al ₂ O ₃	82	0.29	143.2	23.8	0.3385	64	7.2	30.0	21.5
FeMo(5.1)/Al ₂ O ₃	118	0.31	105.4	9.4	0.3373	78	5.3	19.2	12.6
FeMo(0)/MgO	35	0.15	169.1	34.2	0.3362	91	11.3	82.0	42.0
FeMo(5.1)/MgO	123	0.42	135.4	15.4	0.3372	79	6.0	33.9	39.2

Por su parte, el tamaño del dominio cristalino del Fe_3C en el material de carbono varió considerablemente en función del promotor textural utilizado. Así, los nanofilamentos de carbono obtenidos a partir de catalizadores basados en MgO presentaron unos tamaños de cristal de Fe_3C mayores (ca. 40 nm); no obstante, no se observó ningún impacto en los mismos debido a la adición de Mo, el cual dio lugar a la formación de Mo_2C , que previene la formación de grandes cristales de Fe_3C y mejora la dispersión y actividad catalítica del Fe [10].

En el caso de la utilización de Al₂O₃, los tamaños de dominio cristalino del Fe_3C fueron de 21.5 y 12.6 nm en los MWCNT obtenidos a partir de FeMo(0)/Al₂O₃ y FeMo(5.1)/Al₂O₃, respectivamente. La adición de Mo evita la cristalización del Fe_3C inhibiendo la actividad catalítica del metal debido a la menor difusión del carbono en el Fe_3C , comparado con soluciones de carbono en α -Fe [10, 26].

Se sabe que la mezcla eutéctica de Mo y Fe, y sus carburos, tiene un menor punto de fusión, lo que favorece la difusión del carbono disuelto durante la formación de los nanofilamentos de carbono [10]. La presencia de partículas de Fe_3C , Mo_2C y Fe en el producto carbonoso, como se observa en la **Figura 3-6: a**, concuerda con el mecanismo de crecimiento de los nanofilamentos de carbono conocido como “ciclo del carburo” [25]: el Fe_3C se forma a partir de la descomposición de metano en un área libre de la superficie de la partícula catalítica. Dado que el Fe_3C es metaestable bajo ciertas condiciones, éste se descompone formando carbono grafitico en forma de nanofilamentos de carbono y α -Fe, siendo este último activo para la descomposición de hidrocarburos. Por lo tanto, la presencia de α -Fe y Fe_3C en la partícula catalítica es necesaria para el crecimiento orientado de carbono. Finalmente, la desactivación del catalizador podría deberse a la fragmentación de las partículas de Fe, que viene

acompañada de la encapsulación de las partículas residuales por el crecimiento de los nanofilamentos de carbono. Este hecho concuerda con la reducción del tamaño del cristal de Fe respecto del catalizador reducido mostrado en la **Tabla 3-2**.

Mediante adsorción de N_2 a 77K se determinan la superficie total específica de los nanofilamentos de carbono obtenidos y el volumen y tamaño de sus poros. En todos los casos, las isothermas de adsorción-desorción (**Figura 3-6: b**) se podrían ajustar a isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos [27]. En éstas se detecta un delgado ciclo de histéresis desde la zona de altas presiones relativas hasta aproximadamente $p/p_0 = 0.4$. Este ciclo de histéresis es de tipo H3, que se caracteriza por no presentar una adsorción límite a p/p_0 alta y se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendija [27]. Por tanto, la histéresis H3 debe ser asignada a los mesoporos creados en las superficies externas de los nanotubos de carbono y como resultado de su entrecruzamiento.

En cuanto a los parámetros texturales, el área superficial del producto carbonoso (catalizador + nanofilamentos de carbono) depende del contenido en catalizador presente en la muestra, como se puede ver en la **Tabla 3-2**. Los catalizadores sin dopar presentan una menor área superficial y un mayor contenido metálico. La adición de Mo dio lugar a productos con mayor área superficial (118 y 123 $m^2 g^{-1}$ para FeMo(5.1)/ Al_2O_3 y FeMo(5.1)/MgO, respectivamente) que los obtenidos a partir de los catalizadores análogos sin dopar (82 y 35 $m^2 g^{-1}$), volúmenes totales de poro mayores y menores tamaños de poro. Además de un menor contenido metálico, los nanotubos de carbono obtenidos a partir catalizadores dopados con Mo dan lugar a nanotubos con diámetros más estrechos, motivo por el cual también presentarían una mayor área superficial [28].

El estudio SEM mostrado en la **Figura 3-7** proporciona una visión más clara acerca de las diferencias morfológicas del carbono depositado en los diferentes catalizadores usados, que en todos los casos, aparecen como nanofilamentos de carbono que emergen de las partículas de Fe-Mo.

Los catalizadores de Al_2O_3 (**Figura 3-7: a y b**), dan lugar a nanofilamentos más homogéneos y de mayor relación de aspecto que los producidos con catalizadores de MgO (**Figura 3-7: c y d**). Además, el dopado con Mo afectó a la apariencia final de los nanofilamentos de carbono dependiendo del promotor textural de partida: los basados en

catalizadores con Al_2O_3 no mostraron diferencias morfológicas significativas (**Figura 3-7: b**), mientras que en los catalizadores de MgO , la adición de Mo favoreció la formación de nanofilamentos de carbono con una mayor relación de aspecto (**Figura 3-7: d**).

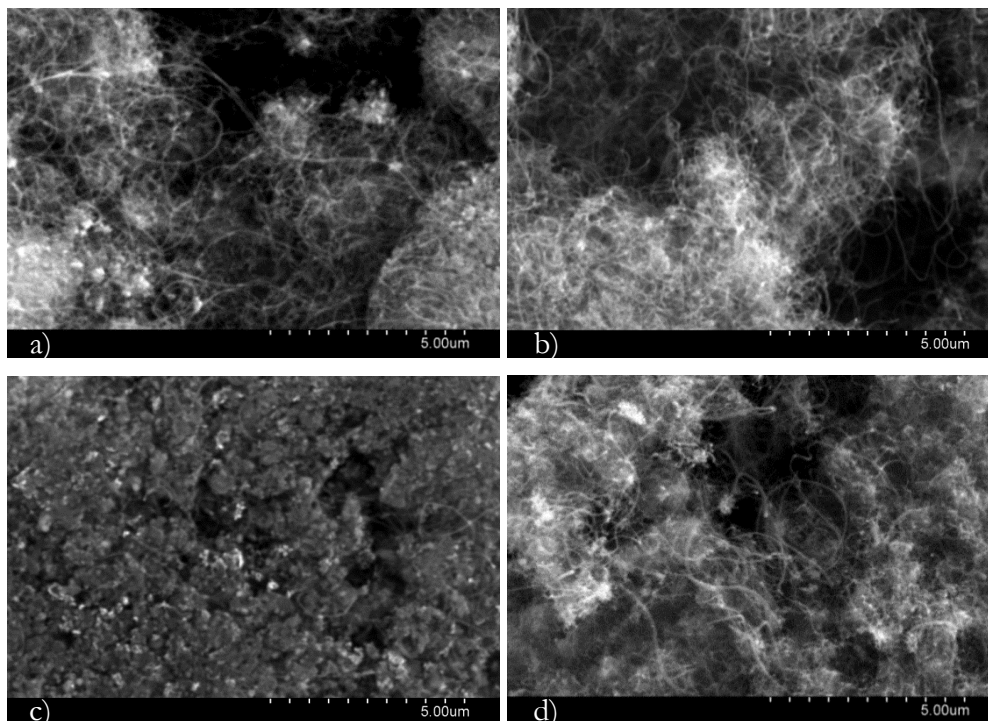


Figura 3-7 Micrografías SEM de los productos carbonosos obtenidos en ensayos en termobalanza en modo isoterma a $750\text{ }^\circ\text{C}$ con los catalizadores: a) $\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; c) $\text{FeMo}(0)/\text{MgO}$; d) $\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$.

3.1.2. Escalado del proceso

Con el fin de escalar la reacción de DCM y obtener una mayor formación de producto carbonoso y producción de H_2 se utilizaron algunos de los catalizadores masivos de Fe previamente estudiados en termobalanza (apdo. 3.1.1.). En este sentido se probaron dos de las instalaciones disponibles en el Grupo de Conversión de Combustibles con reactores de lecho rotatorio y lecho fluidizado que previamente habían dado buenos resultados con catalizadores de Ni. En estos reactores, como sus nombres indican, el catalizador y el producto de carbono generado se mueven dentro del lecho, por lo que ofrecen un tránsito fácil a la operación en continuo, lo cual es clave para reducir los costes de la producción industrial de nanofilamentos de carbono.

Los catalizadores estudiados fueron $\text{Fe-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe-Mo}/\text{MgO}$ en el reactor rotatorio (apdo. 3.1.2.1) y $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el reactor fluidizado (apdo. 3.1.2.2.). El trabajo realizado en

la instalación con lecho rotatorio se recoge en el artículo [I] del compendio de publicaciones, mientras que el realizado con lecho fluidizado se recoge en el artículo [III]. Asimismo, se obtuvieron MWCNT en la instalación con reactor rotatorio para el trabajo recogido en los artículos [IV] y [V], en los que se utilizaron como precursores para la obtención de materiales de óxido de grafeno.

3.1.2.1. Obtención de nanotubos de carbono en lecho rotatorio

En la **Figura 3-8** se muestra la conversión de metano y los datos de carbono acumulado para los catalizadores FeMo(5.1)/Al₂O₃ y FeMo(5.1)/MgO realizados a 750 °C y con una WHSV de 1.5 Nl g_{Cat}⁻¹ h⁻¹ en ensayos de 180 min.

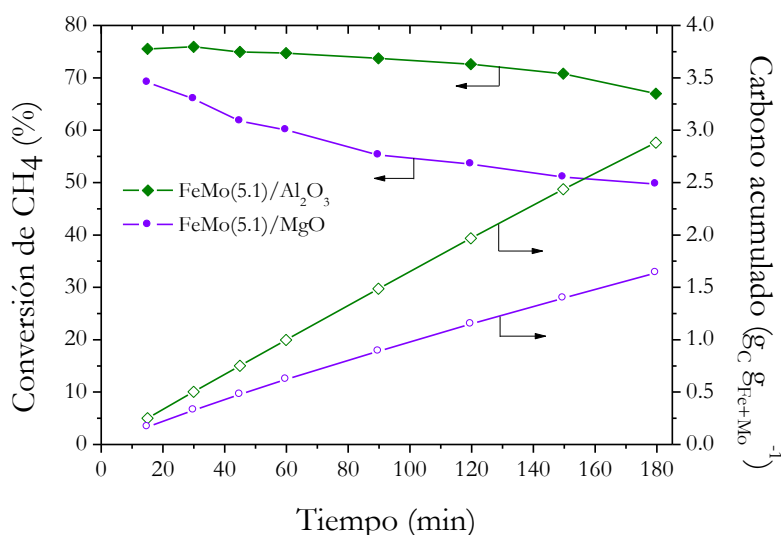


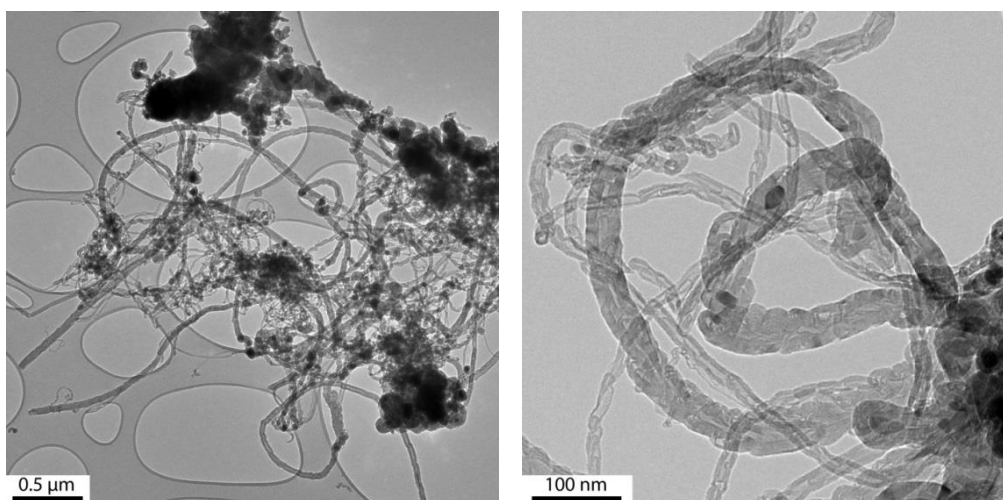
Figura 3-8 Conversión de metano (símbolos sólidos, izquierda) y formación de carbono por gramo de metal (Fe + Mo) (símbolos vacíos, derecha). Reacción de DCM llevada a cabo en reactor de lecho rotatorio, T^a: 750 °C y WHSV: 1.5 Nl g_{Cat}⁻¹ h⁻¹. Catalizadores: FeMo(5.1)/Al₂O₃ y FeMo(5.1)/MgO.

El catalizador con Al₂O₃ produjo una conversión de CH₄ mayor que la del catalizador de MgO durante el transcurso de la reacción de DCM, con conversiones iniciales de CH₄ del 75 y 69 %, respectivamente. Ambos sufrieron una ligera desactivación conforme avanzó la reacción, que fue más drástica para los catalizadores preparados con MgO como promotor textural. Comparando el carbono acumulado durante 180 min respecto del generado en termobalanza (**Figura 3-5**, apdo. 3.1.1.2), se observaron las mismas tendencias entre los catalizadores en términos de capacidad de acumulación de carbono. Así, después de 180 min, la cantidad de carbono acumulado en reactor de lecho rotatorio fue de 2.88 y 1.64 g_C g_{Fe+Mo}⁻¹ para FeMo(5.1)/Al₂O₃ y FeMo(5.1)/MgO, respectivamente,

frente a los 9.92 y 8.19 $\text{g}_C \text{g}_{\text{Fe}+\text{Mo}}^{-1}$ obtenidos en termobalanza (en 180 min), respectivamente. La masa máxima de carbono obtenida por gramo de fase activa (Fe + Mo) para estos catalizadores en reactor de lecho rotatorio es más baja debido a una operación en condiciones menos severas: en termobalanza se trabaja con una WHSV mucho mayor para forzar la desactivación del catalizador.

Caracterización del producto carbonoso

En la **Figura 3-9** y la **Figura 3-10** se muestran algunas micrografías TEM de los productos carbonosos generados en reactor de lecho rotatorio mediante DCM partiendo de los catalizadores $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$, respectivamente. La **Figura 3-9: a** y la **Figura 3-10: a** muestran vistas generales representativas de los nanofilamentos de carbono generados, revelando la presencia de MWCNT de diferente tipología y con una amplia distribución de diámetros. El carbono generado con el catalizador $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró estructuras tubulares con una distribución de diámetros más estrecha (**Figura 3-9: a y b**) que el de $\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$ (**Figura 3-10: a**) que presentó algunos nanofilamentos de hasta 100 nm de diámetro (**Figura 3-10: b**). En cualquier caso, el diámetro de los nanofilamentos de carbono obtenidos está en concordancia con el tamaño del cristal de Fe en el catalizador calculado mediante XRD (**Tabla 3-1**, apdo. 3.1.1.1). Ambas muestras mostraron partículas aglomeradas de catalizador con depósitos de carbono y, probablemente, Fe_3C cristalino e inactivo [26].



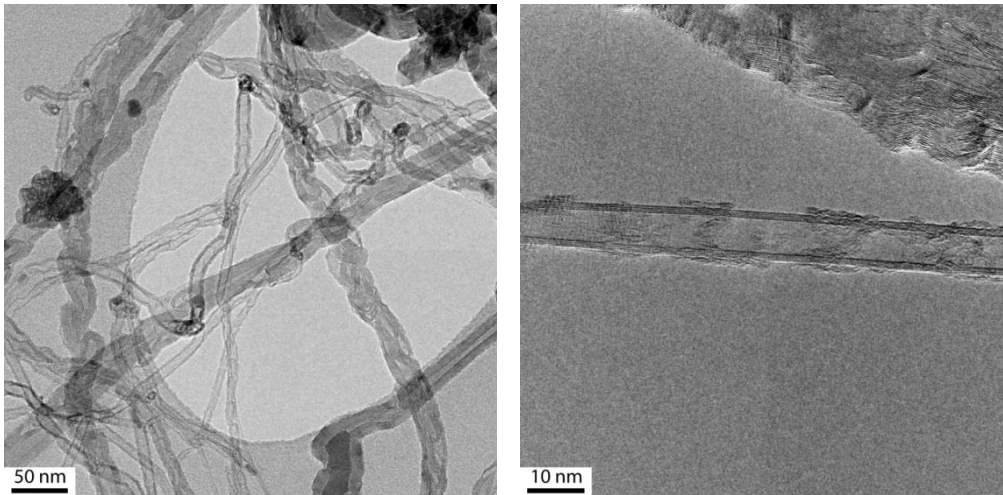


Figura 3-9 Imágenes TEM del producto carbonoso de la DCM con catalizador FeMo(5.1)/Al₂O₃ llevados a cabo en reactor de lecho rotatorio, T^a: 750 °C y WHSV: 1.5 l_N·g_{Cat}⁻¹·h⁻¹.

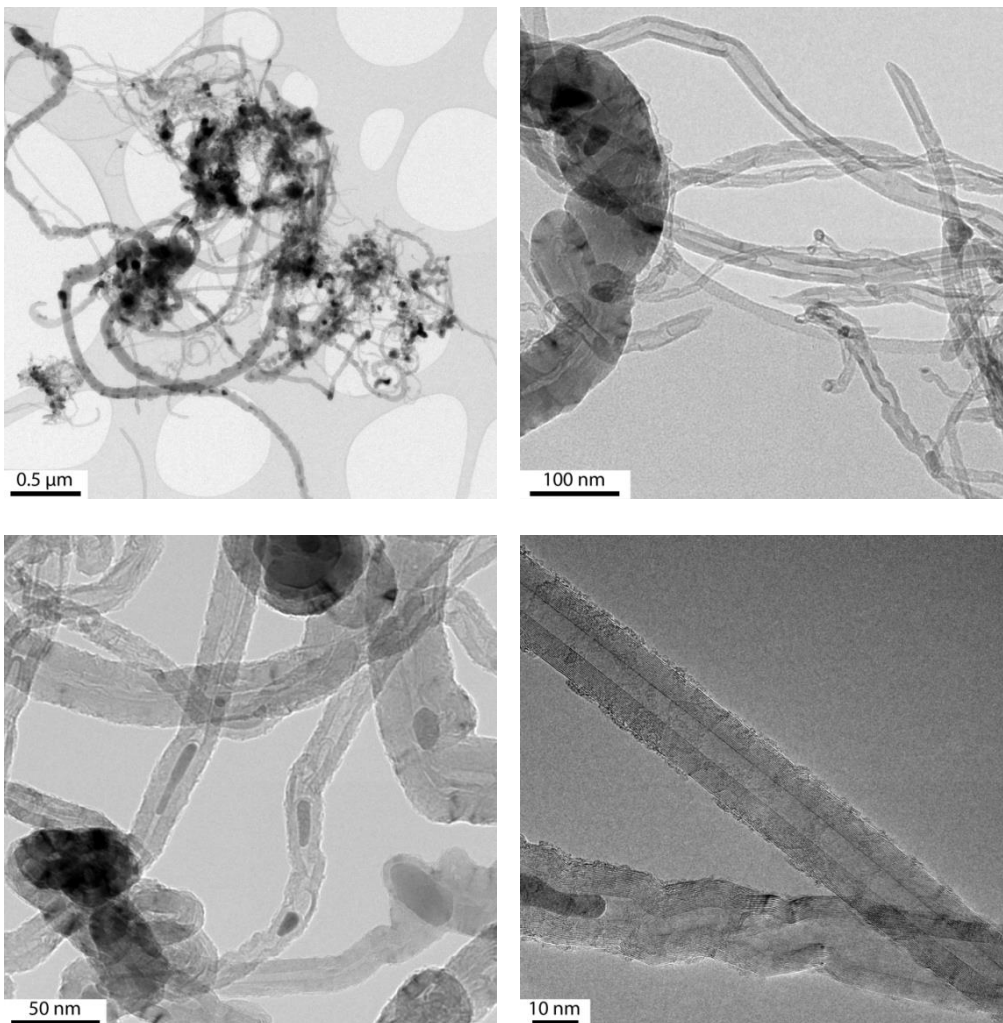


Figura 3-10 Imágenes TEM del producto carbonoso de la DCM con catalizador FeMo(5.1)/MgO llevados a cabo en reactor de lecho rotatorio, T^a: 750 °C y WHSV: 1.5 l_N·g_{Cat}⁻¹·h⁻¹.

Atendiendo a las partículas catalíticas observadas por TEM, como las que se pueden ver en la **Figura 3-9: b y c** y la **Figura 3-10: c y d**, se observan tamaños que van desde los 10 hasta los 60 nm y diferentes morfologías pero características comunes como la apariencia alargada y redondeada de las mismas. Como ya se comentó en apartados anteriores, los planos de grafeno se generan en las caras longitudinales de las partículas metálicas, a partir de lo cual se va conformando el CNT hasta la desactivación de las mismas una vez quedan completamente recubiertas por carbono. Esta desactivación se ve además acelerada por el efecto de la segregación de las partículas en tamaños más pequeños, lo que favorece su inclusión en el hueco interno de los nanotubos de carbono (véase **Figura 3-10: c**) [7, 25].

Como se ha expuesto, la producción de CNT consistió en MWCNT de tipo *bamboo* (**Figura 3-9: b y c** y **Figura 3-10: b y c**), y nanotubos de carbono rectos tanto de pocas capas (**Figura 3-9: d**) como multicapa con diámetro interno de 10 nm (**Figura 3-10: d**). Los nanotubos de tipo *bamboo* aparecen por la segregación de las partículas catalíticas debido a la alta fluidez de las partículas de Fe durante el crecimiento de los nanofilamentos de carbono [25]. En cuanto a la calidad del producto de carbono, los parámetros estructurales y texturales fueron similares a los obtenidos en termobalanza (apdo. 3.1.1.3, en este mismo capítulo): elevado orden estructural y áreas superficiales ligeramente menores: 43-73 m² g⁻¹.

3.1.2.2. Obtención de nanotubos de carbono en lecho fluidizado

El estudio de escalado en reactor de lecho fluidizado que se detalla en el presente capítulo, parte de la utilización del catalizador Fe/Al₂O₃, el cual ha sido probado previamente en termobalanza (apdo. 3.1.1. donde aparece como FeMo(0)/Al₂O₃). El apartado incluye el estudio del comportamiento fluidodinámico del lecho en condiciones de operación, incluyendo el efecto de la temperatura y la velocidad espacial en el proceso, así como la caracterización del carbono nanoestructurado resultante.

Estudio fluidodinámico

En la DCM, el carbono se deposita principalmente en forma de nanofilamentos que crecen desde las partículas de catalizador. Como resultado, la densidad y forma de las partículas (como agregados de nanofilamentos de carbono y/o partículas catalíticas) en el

reactor, y por lo tanto su comportamiento fluidodinámico, cambia radicalmente a medida que se genera el producto carbonoso. Se ha demostrado en un trabajo anterior del GCC (con catalizador de Ni) que la aglomeración de las partículas en el reactor de lecho fluidizado ocurre durante los primeros instantes del ensayo de DCM, como se observó por el aumento exponencial de la caída de presión medida en el lecho [29]. Para obtener información sobre el comportamiento fluidodinámico del sistema se llevaron a cabo una serie de experimentos en régimen de fluidización.

En primer lugar, la velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) se calculó teóricamente para el catalizador fresco y el producto carbonoso usando la ecuación de Wen y Yu [30] para partículas pequeñas (**ecuación 2-2**, apdo. 2.1.2.3). Como se muestra en la Tabla 3-3, la u_{mf} , y por lo tanto la Q_{mf} (caudal mínimo de fluidización), son mayores para el catalizador fresco que para el producto carbonoso generado en ensayos de DCM de 6 horas.

Tabla 3-3 u_{mf} teórica calculada para CH₄ y N₂ a 800 °C y presión atmosférica para el catalizador fresco y el producto de carbono expresado en condiciones normales.

	<i>Catalizador fresco</i>		<i>Producto carbonoso</i>	
	u_{mf} (cm s ⁻¹)	Q_{mf} (l _N h ⁻¹)	u_{mf} (cm s ⁻¹)	Q_{mf} (l _N h ⁻¹)
N ₂	0.074	8.78	0.029	3.39
CH ₄	0.109	12.95	0.042	5.00

Se espera que los valores teóricos de las u_{mf} del catalizador fresco sean similares a los obtenidos experimentalmente ya que es un material homogéneo que fluidiza fácilmente. No obstante, el material carbonoso es heterogéneo y puede aglomerarse. Por esa razón, para hacer una aproximación precisa de la fluidización durante la reacción de DCM, las u_{mf} del producto de carbono generado se determinan experimentalmente. Para determinar experimentalmente la u_{mf} se seleccionó como compuesto modelo el producto de carbono generado en los experimentos realizados a 800 °C y 6 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Éste se tamizó y el diámetro medio de partícula se calculó en torno a 235 μm según la **ecuación 2-2** (apdo. 2.1.2.3), a partir de la distribución del tamaño de partícula obtenido del análisis granulométrico. Las partículas del producto de carbono pertenecen principalmente al grupo A de la clasificación de partículas de Geldart según su comportamiento en la fluidización con aire [31, 32], aunque su clasificación está cerca del límite A-C debido a la presencia de una fracción significativa de finos. Estos sólidos fluidizan con facilidad, con fluidización suave a velocidades bajas de gas y burbujeo controlado con pequeñas

burbujas a velocidades altas de gas. Sin embargo, debido a los finos, la fluidización normal es más difícil debido que las fuerzas entre partículas pequeñas son mayores que las producidas por la acción del gas [33].

La **Figura 3-11** muestra la caída de presión a través del lecho frente a la velocidad superficial del gas. El comportamiento mostrado es típico de sistemas de partículas de tamaños no uniformes, lo que indica que se produce un fenómeno de fluidización parcial, dando una Δp intermedia [34].

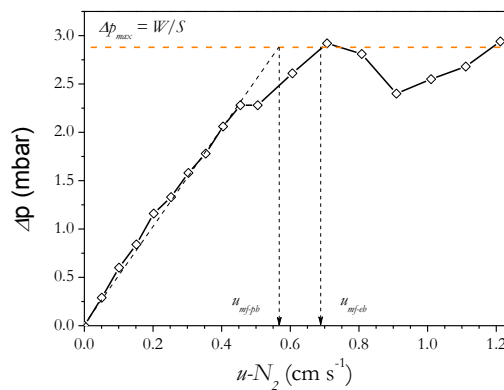


Figura 3-11 Caída de presión a través del lecho (Δp) vs. velocidad superficial del gas ($u-N_2$). Gas de fluidización: N_2 ; T^a : 800 °C.

Con el aumento de la velocidad del gas, Δp se acerca a la caída de presión máxima teórica (W/S), lo que indica que todos los sólidos fluidizan eventualmente. La velocidad del gas de fluidización como resultado de la extrapolación de la parte lineal de Δp frente a la velocidad del gas hasta el valor correspondiente a W/S se conoce como la velocidad mínima de fluidización del lecho parcial (u_{mf-pb}). Este valor corresponde a una velocidad de gas de nitrógeno de 0.57 cm s⁻¹. A esta Δp el lecho se encontraba parcialmente fluidizado. Incrementándose aún más la velocidad del gas de fluidización, la caída de presión aumentó de nuevo y una mayor fracción del lecho fluidizaba. Para velocidades de gas por encima de 0.68 cm s⁻¹, la caída de presión pasó a ser casi constante y no cambió con el aumento adicional de la velocidad del gas. En esta etapa, la totalidad del lecho se encuentra en régimen de fluidización. La velocidad del gas a la que $\Delta p = W/S$ se denomina aquí como la velocidad mínima de fluidización para la totalidad del lecho (u_{mf-eb}). La **Tabla 3-4** muestra la u_{mf} experimental obtenida con N_2 , la u_{mf} corregida para tener en cuenta el efecto de usar CH_4 y el caudal de metano necesario para operar a las dos

velocidades de fluidización seleccionados. Los valores de u_{mf} obtenidos experimentalmente son más altos que los teóricos para el material carbonoso debido a la agregación de los sólidos durante la reacción de DCM.

Tabla 3-4 Velocidad (u_{mf}) y caudal del gas (Q_{mf}) expresado en condiciones normales para las diferentes velocidades de fluidización calculadas experimentalmente.

	$u_{mf}-N_2$ ($cm\ s^{-1}$)	$u_{mf}-CH_4$ ($cm\ s^{-1}$)	$Q_{mf}-CH_4$ ($l_N\ h^{-1}$)
u_{mf-pb}	0.57	0.8	94
u_{mf-eb}	0.68	0.96	114

Como se mencionó en el apdo. 2.1.2.3. del cap. 2. “Experimental”, los valores para u_{mf} en la condiciones de reacción han sido calculados teóricamente para CH_4 y N_2 a partir del método propuesto por Wen y Yu [30]. El valor experimental de u_{mf} obtenido con N_2 se ha corregido para tener en cuenta el efecto de usar CH_4 , utilizando la relación entre los valores teóricos de u_{mf} para CH_4 y N_2 ($u_{mf}-CH_4/u_{mf}-N_2 = 1.4$). Los valores teóricos calculados de u_{mf} para CH_4 y N_2 se resumen en la **Tabla 3-3**.

Efecto de las variables de operación

La **Figura 3-12** muestra la conversión de CH_4 en el gas de salida usando una velocidad de flujo de CH_4 cercana a la u_{mf-eb} (WHSV de $6\ l_N\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$) a diferentes temperaturas de reacción (entre 700 y 900 °C). Además, en la

Tabla 3-5 se resumen los principales resultados obtenidos.

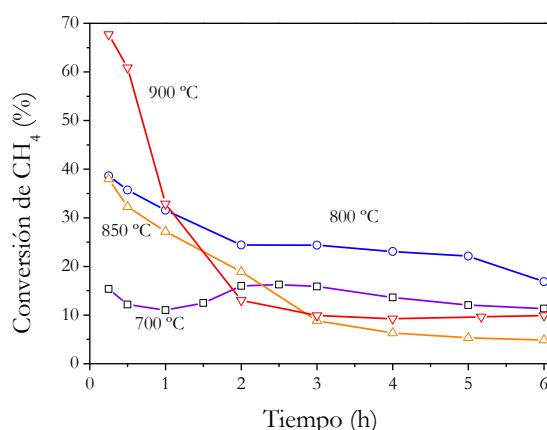


Figura 3-12 Influencia de la temperatura en la evolución de la conversión de metano a WHSV: $6\ l_N\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$.

Tabla 3-5 Producción de H₂ y carbono depositado por gramo de catalizador fresco (R_C) tras 6 h de reacción.

T^a (°C)	$WHSV$ ($l_N g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	H_2 ($l_N g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	R_C ($g_C g_{cat}^{-1}$)
700	6	1.55	2.28
800	6	2.89	4.25
850	6	1.57	2.30
900	6	2.05	3.02
800	3	2.45	3.60
800	8	3.26	4.80

A una temperatura de reacción de 700 °C, se observaron bajas conversiones de metano en torno al 15 %. La desactivación del catalizador fue lenta aunque se observó un periodo inicial de inducción de dos horas que no estuvo presente en ensayos a temperaturas más altas. Este efecto se detectó previamente en lecho fijo [7] y puede atribuirse al hecho de que inicialmente, a pesar de que el catalizador no esté reducido por completo, las especies de hierro reducido son activas y aunque no se esté depositando carbono todavía, muestran una alta actividad. A medida que progresa la reacción, dos fenómenos pueden tener lugar simultáneamente explicando el punto de inflexión observado: 1) estas especies activas se desactivan conforme se deposita carbono sobre ellas; 2) las especies no reducidas de Fe_xO_y inicialmente presentes en el catalizador se reducen progresivamente por la acción *in situ* del hidrógeno generado y el metano alimentado.

Conforme se incrementó la temperatura de operación, se obtuvieron mayores conversiones de metano iniciales, como era de esperar por la activación térmica. Por ejemplo, a 900 °C, la conversión inicial de metano medida tras 15 min de reacción fue de 68 %, aunque la desactivación del catalizador fue mucho más pronunciada. A 850 °C, se observó una menor conversión de metano que a 800 °C, lo que pudo deberse a la encapsulación de las partículas de metal por la mayor formación de carbono a altas temperatura, como ya se constató anteriormente en lecho fijo [7]. El mismo fenómeno también fue publicado por otros autores a temperaturas más bajas [35].

En resumen, teniendo en cuenta las curvas de conversión de metano mostradas en la **Figura 3-12**, el catalizador alcanzó su mejor rendimiento a 800 °C, temperatura a la que la conversión de metano y, en consecuencia, la R_C fueron más altos (4.25 $g_C g_{cat}^{-1}$ tras 6 h de reacción). La temperatura de operación a 800 °C se consideró óptima en ensayos

posteriores en compromiso con su tasa de reacción inicial relativamente alta y su menor tasa de desactivación.

La **Figura 3-13** muestra la evolución de la conversión de metano para los ensayos de DCM realizados a 3, 6, y 8 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹ y 800 °C. También en la

Tabla 3-5 se muestran los datos de producción de H₂ y la cantidad de carbono depositado. El comportamiento del lecho del reactor a 3 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (una velocidad espacial inferior a la velocidad mínima de fluidización) simuló el comportamiento de un reactor de lecho fijo. La conversión de metano obtenida (ca. 25 %) no cambió en gran medida para los ensayos realizados a WHSV en el intervalo de 6-8 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Sin embargo, la disminución adicional de WHSV a 3 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹ causó un aumento sustancial en la conversión de metano. En todos los casos, las curvas mostraron una disminución gradual de la conversión de metano, lo que indica una desactivación progresiva del catalizador. Por lo tanto, es evidente que la velocidad espacial, que es un parámetro clave en la fluidización del lecho, también tiene un papel principal en la reacción de DCM a través de su efecto en el contacto sólido-gas [36].

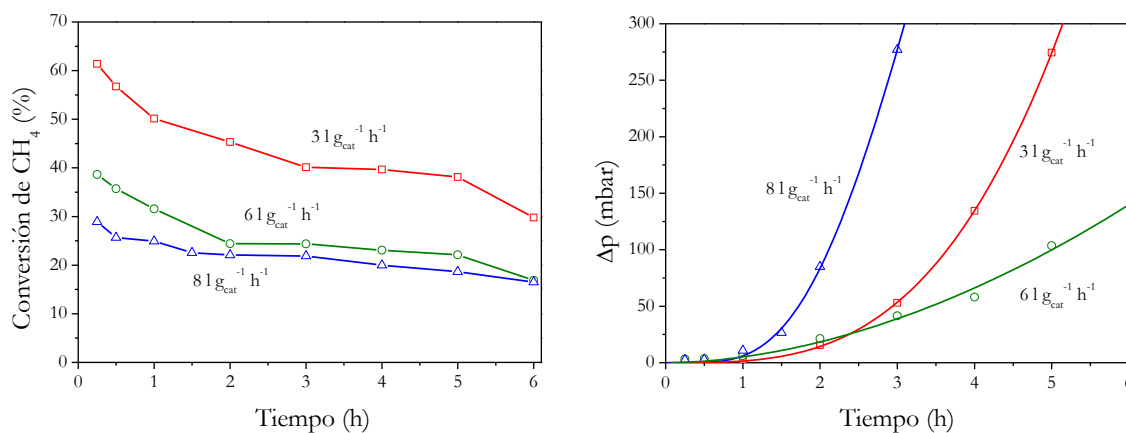


Figura 3-13 Influencia de la WHSV en la a) evolución de la conversión de metano, y en la b) caída de presión en el lecho. T^a: 800 °C.

Las buenas condiciones de mezcla que se producen en lecho fluidizado permiten que todas las partículas de catalizador sean expuestas a los gases alimentados, lo que lleva a mayores rendimientos en comparación con los reactores de lecho fijo [37]. Sin embargo, un aumento adicional de WHSV (6-8 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹) tuvo un efecto perjudicial sobre el comportamiento del lecho de catalizador: a diferencia de la operación en lecho fijo, en

lecho fluidizado, se asume que de todo el gas en exceso del requerido para la fluidización del lecho pasa a través del mismo en forma de burbujas. Por lo tanto, una velocidad de gas excesiva aumenta el número de burbujas y su tamaño, y estas burbujas podrían salir del reactor sin entrar en contacto de manera efectiva con el catalizador [36].

El rendimiento catalítico más alto se obtuvo a una WHSV de $3 \text{ l}_N \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, como se muestra en las curvas de conversión de metano (**Figura 3-13: a**), pero se obtuvieron cantidades finales de carbono e H_2 más bajas como se muestra en la

Tabla 3-5. En cuanto al incremento de la caída de presión en el lecho debido a la formación de lecho carbonoso (**Figura 3-18: b**), los valores más bajos corresponden a los experimentos llevados a cabo a $6 \text{ l}_N \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. A esta WHSV se registró una caída de presión máxima de 140 mbar a las 6 horas de operación. A las otras WHSV probadas, se obtuvieron caídas de presión mayores debido a la aglomeración del lecho carbonoso por una mayor conversión de CH_4 ($3 \text{ l}_N \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) o a un caudal de alimentación mayor ($8 \text{ l}_N \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Caracterización del material carbonoso generado

Según los resultados que se muestran en los apartados anteriores, las condiciones de operación óptimas para el catalizador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la instalación de reactor de lecho fluidizado son: $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y $6 \text{ l}_N \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. En estas condiciones se obtuvieron 80 g de carbono en un ensayo de 360 min, los cuales se caracterizaron mediante adsorción de N_2 , XRD, SEM y TEM. El área superficial BET del producto carbonoso mostró un valor de $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la cual es principalmente mesoporosa y se debe a los defectos superficiales de los nanotubos de carbono y huecos originados por el entrecruzamiento de los mismos.

La **Figura 3-14** muestra los patrones de difracción del catalizador fresco $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (cuyo difractograma ya ha sido descrito en el apdo. 3.1.1.1., **Figura 3-1: a**) y el producto carbonoso generado. Después de la reacción de DCM, las fases cristalinas detectadas fueron el plano (002) del carbono grafitico a 26° y Fe_3C (po) cuyas reflexiones se detectaron entre 37 y 58° , mayoritariamente. La **Figura 3-15** muestra las imágenes SEM obtenidas para el carbono depositado, el cual presenta una composición principalmente nanofilamentosa. De acuerdo con las imágenes de TEM mostradas en la **Figura 3-16**

estos nanofilamentos aparecen como MWCNT de tipo *bamboo* (**Figura 3-16: a**) y MWCNT rectos (**Figura 3-16: b**). Resultados similares se documentaron anteriormente por varios autores utilizando catalizadores basados en Fe y diferentes configuraciones experimentales [7, 16, 25, 38, 39].

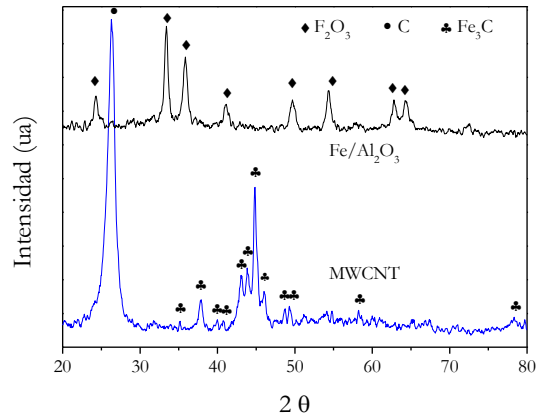


Figura 3-14 Difractogramas del catalizador fresco Fe/Al₂O₃ y del producto de la DCM a 800 °C y 6 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

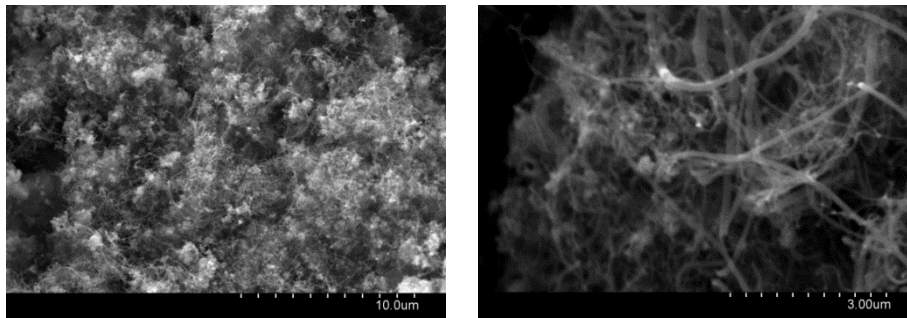


Figura 3-15 Imágenes SEM del producto de carbono obtenido a T^a: 800 °C y VHSV: 6 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

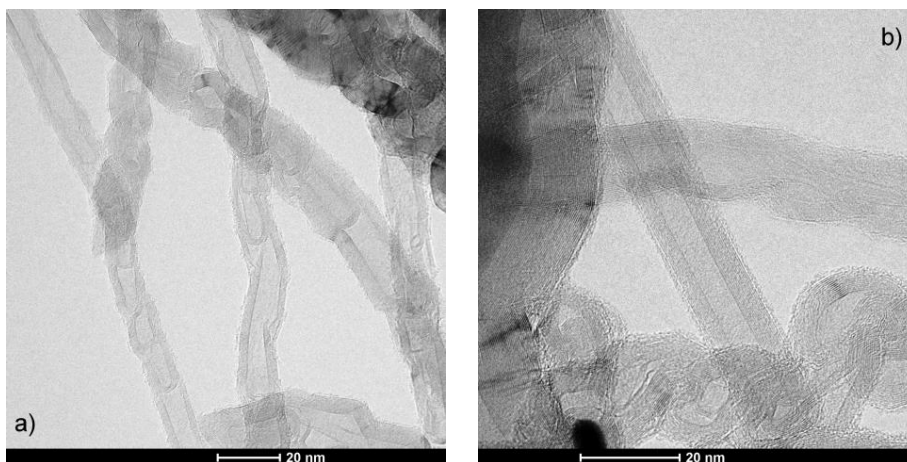


Figura 3-16 Imágenes TEM del producto de carbono a T^a: 800 °C y VHSV: 6 l_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Como se ha ido viendo a lo largo del presente capítulo, la descomposición de carburos metálicos en el caso de los catalizadores de hierro es considerado como un paso crucial en el mecanismo de la síntesis de nanofilamentos de carbono. La importancia de la descomposición del carburo de metal es apoyada por la presencia de Fe_3C en el análisis de XRD (**Figura 3-14**), lo que verificaría el mecanismo del ciclo del carburo [25].

3.2. NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE HIERRO

Dejando la producción de hidrógeno en un segundo plano, se profundizó en la obtención de nanotubos de carbono con una distribución de diámetros más pequeños y de mejor calidad estructural, la cual se evalúa con la inclusión en este apartado de las técnicas de TGA y XPS. Para ello se partió de catalizadores soportados de Fe-Mo/MgO con diferente relación Fe/Mo (1, 2 y 5), cuya composición se recoge en la **Tabla 2-1** del apdo. 2.1.1, y que dan lugar a partículas catalíticas de menor tamaño y con una mejor dispersión que en el caso de catalizadores masivos. Estos catalizadores se prepararon con el método de co-precipitación (ver apdo. 2.1.1) y se utilizaron en la DCM con coalimentación: H_2 (10 l_N h⁻¹)/ CH_4 (48 l_N h⁻¹)/ N_2 (38 l_N h⁻¹), a 900 °C y 30 min de reacción. Para la formación de CNT de pocas capas se encuentran en bibliografía temperaturas entre 850-1000°C y tiempos cortos de operación (< 30 min), donde además el dopado con Mo reduce la distribución de diámetros [13-15, 23, 24, 40-45]. Además, los catalizadores de Fe pueden operar a 900 °C mejorando las propiedades estructurales de los MWCNT resultantes [46]. En este caso, la reacción se realiza en lecho fijo en reactor horizontal, cuyos detalles y modo de operación se pueden encontrar en el apdo. 2.1.2.2. Esta parte del trabajo se recoge en el artículo [III] del compendio de publicaciones.

3.2.1. Caracterización morfológica

En la **Figura 3-17** se muestran las imágenes TEM y las distribuciones de diámetro de los MWCNT obtenidos. Como se refleja en los histogramas adjuntos de la distribución normal del diámetro exterior de los nanotubos, los cuales fueron medidos a partir de imágenes TEM seleccionadas al azar, las distribuciones de diámetro tienden a diámetros más estrechos conforme aumenta la relación Fe/Mo en el catalizador correspondiente (o disminuye su contenido en Mo). El ajuste gaussiano de las distribuciones normales permitió el cálculo de los diámetros medios en cada una de los tres MWCNT: 17.7 ± 11.9 , 13.0 ± 8.4 y 8.6 ± 3.3 nm para MWCNT-1, -2 y -5, respectivamente. Visualmente, los nanotubos de mayor diámetro (MWCNT-1) mostraron una mayor proporción de estructuras de tipo de *bamboo* que de nanotubos estrechos y rectos. Los nanotubos de tipo *bamboo* vienen también acompañados de un mayor número de defectos estructurales.

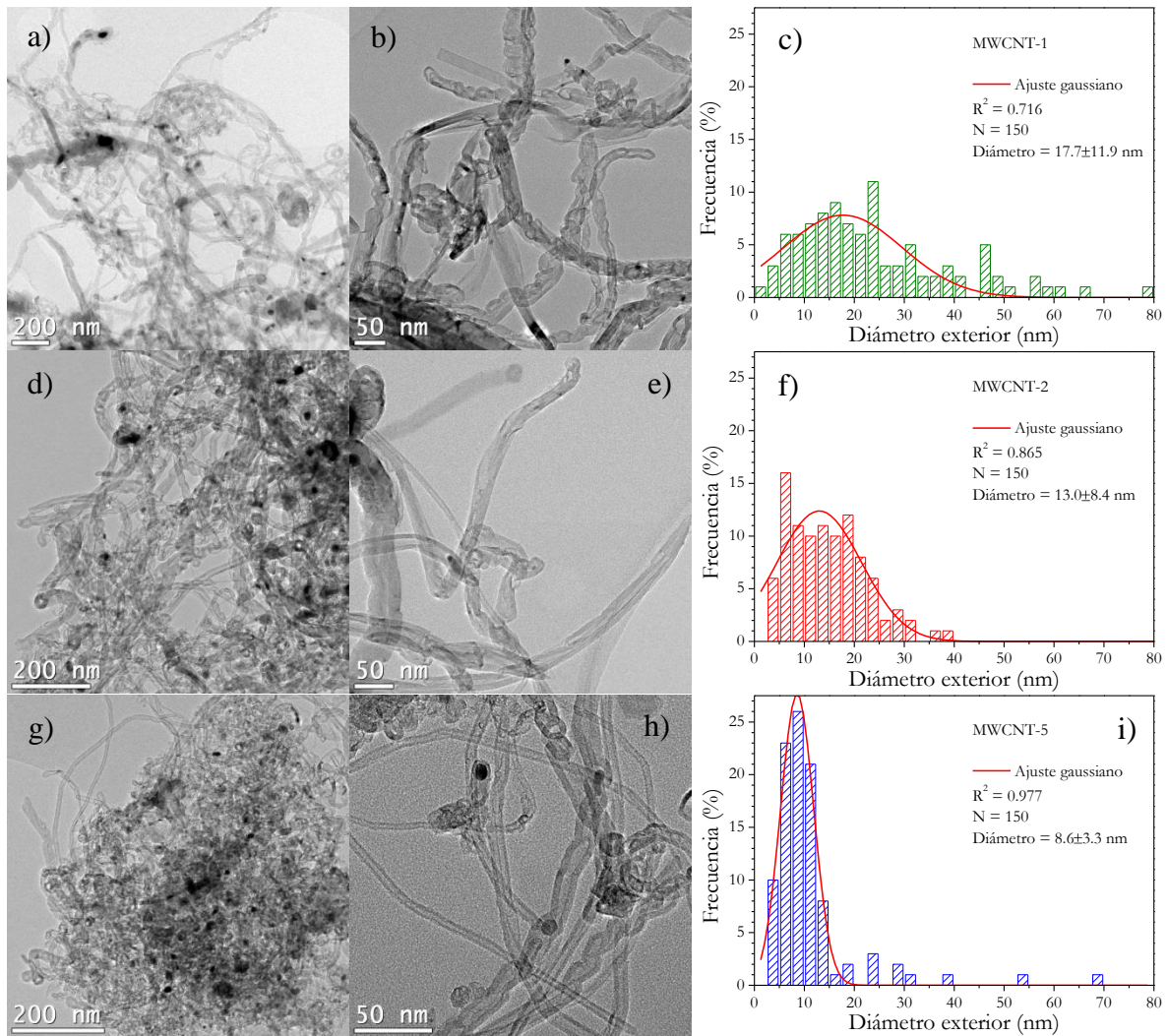


Figura 3-17 Imágenes TEM de a-b) MWCNT-1, d-e) MWCNT -2 y g-h) MWCNT -5; y c), f) e i) histogramas de la distribución normal del diámetro exterior de los mismos, respectivamente.

Como se observa en la **Figura 3-18**, en las muestras de MWCNT se distinguieron nanotubos rectos (**Figura 3-18: a y b**) y de tipo *bamboo* (**Figura 3-18: c**). Estos nanofilamentos se caracterizan por la disposición paralela de las capas de grafeno con respecto al eje del nanotubo formando un núcleo hueco continuo (~ 10 nm), excepto para el tipo *bamboo* que presenta nodos internos debido a la segregación de las partículas catalíticas [25]. Se pueden encontrar más detalles sobre el mecanismo de crecimiento de estos nanofilamentos de carbono en el apdo. 1.2.2. Los nanotubos de carbono se forman a partir de partículas de metal cuyo tamaño es responsable del diámetro interior y tipo de nanofilamento resultante. En las **Figura 3-17** y **Figura 3-18: b** se pueden observar estas partículas alargadas y redondeadas de metal, a través de las cuales difunde el carbono hasta sus lados longitudinales donde se generan las capas paralelas de grafeno, y de las que

emerge el nanotubo. El proceso acaba una vez que las partículas están completamente cubiertas por carbono, como resultado de la segregación de las partículas de metal (áreas marcadas en la **Figura 3-18: b** [7, 25] o por la formación de Fe_3C cristalino el cual es inactivo [26].

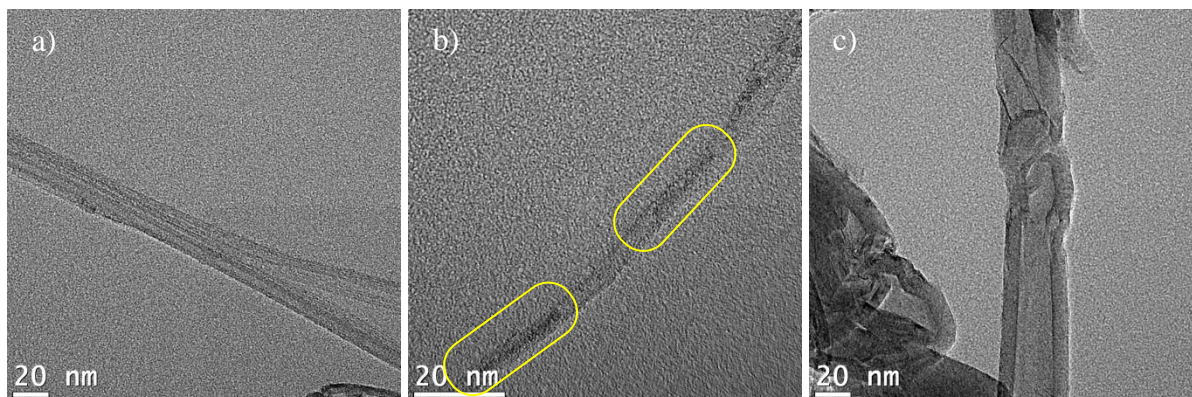


Figura 3-18 Imágenes HRTEM de MWCNT seleccionados: a) haz de MWCNT rectos; b) partícula de metal ocluida en un MWCNT recto; c) MWCNT de tipo *bamboo*.

3.2.2. Caracterización físico-química

Los difractogramas de los MWCNT se muestran en la **Figura 3-19**, en la que además se incluyen los difractogramas de los catalizadores reducidos (Fe-Mo(X)/MgO). Los difractogramas de los catalizadores (**Figura 3-19: a**) mostraron reflexiones de las especies: Mo (bcc), Fe (bcc), Fe_3Mo (hcp) y MgO (fcc). Respecto al efecto del contenido en Mo en los tamaños de cristal de los metales catalíticos, como se discutió en el apdo. 3.1.1.1, el Mo favorece la dispersión de pequeñas partículas de los óxidos de Fe y Mo en el catalizador fresco, que se transforman en Fe, Mo y Fe_3Mo tras la reducción con tamaños más pequeños conforme disminuye el contenido de Mo, o aumenta la relación de Fe/Mo (en la **Figura 3-19: a** se incluyen los tamaños de estas especies). Concretamente, el cristal de Fe presentó unos tamaños de cristal de 50, 56 y 64 nm en los catalizadores reducidos con relaciones de Fe/Mo de 5, 2 y 1, respectivamente. Como se infiere de los patrones de XRD de los MWCNT en la **Figura 3-19: b**, estas partículas metálicas llevaron a la formación de Fe_3C y Mo_2C , favoreciendo la difusión del carbono a través de las partículas catalíticas durante el crecimiento de los CNT, según el mecanismo del ciclo del carburo ([25], explicado en el apdo. 3.1.1.3). El pico de difracción característico del plano basal del ordenamiento grafitico (002) en los MWCNT aparece centrado a un ángulo de dispersión

(2 θ) de 26.2-26.3°. Estructuralmente, el apilamiento de grafito en los tres MWCNT es similar con separaciones d_{002} que van desde 0.3395 hasta 0.3387 nm para MWCNT-1 y MWCNT-5, respectivamente, correspondientes a valores de L_c de 8.7 y 8.2 nm.

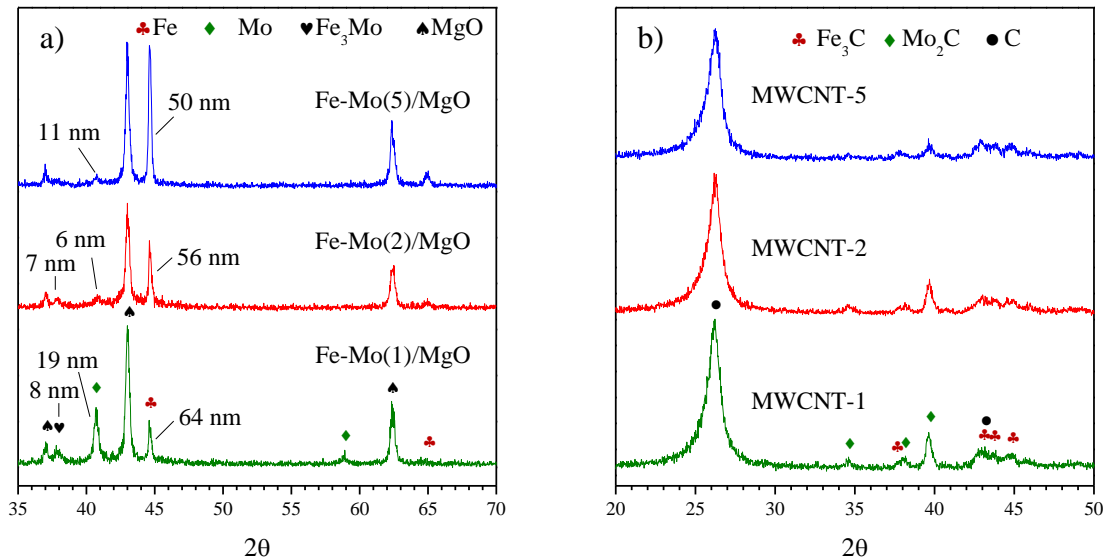


Figura 3-19 Difractogramas de los a) catalizadores reducidos (se incluyen los tamaños de cristal de las especies catalíticas: Fe, Mo y F_3Mo) y de los b) MWCNT obtenidos.

Tanto las propiedades texturales como la estabilidad térmica de los MWCNT obtenidos se determinaron por fisisorción de N_2 a 77 K y TGA, respectivamente, y se recogen en la **Figura 3-20**. Como se muestra en la **Figura 3-20: a**, los MWCNT exhibieron unas isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, típicas de sólidos mesoporosos, y un bucle de histéresis de tipo H3 que cierra a $p/p_0 \sim 0.4$, perteneciente a agregados no rígidos de partículas similares a placas, donde la condensación tiene lugar en los espacios capilares entre placas paralelas o capilares abiertos en forma de ranura [27]. Las áreas superficiales específicas BET (listadas en la **Tabla 3-6**) aumentaron conforme la distribución de diámetros de los MWCNT se estrechó hacia diámetros menores (como se observó por TEM: **Figura 3-17**), o aumentó el ratio Fe/Mo: MWCNT-1 = 79 $m^2 g^{-1}$, MWCNT-2 = 94 $m^2 g^{-1}$ y MWCNT-5 = 125 $m^2 g^{-1}$, lo que concuerda con lo publicado por Peigney *et al.*, [28] que mostraron que el área superficial de los CNT es inversamente proporcional a su diámetro y número de capas.

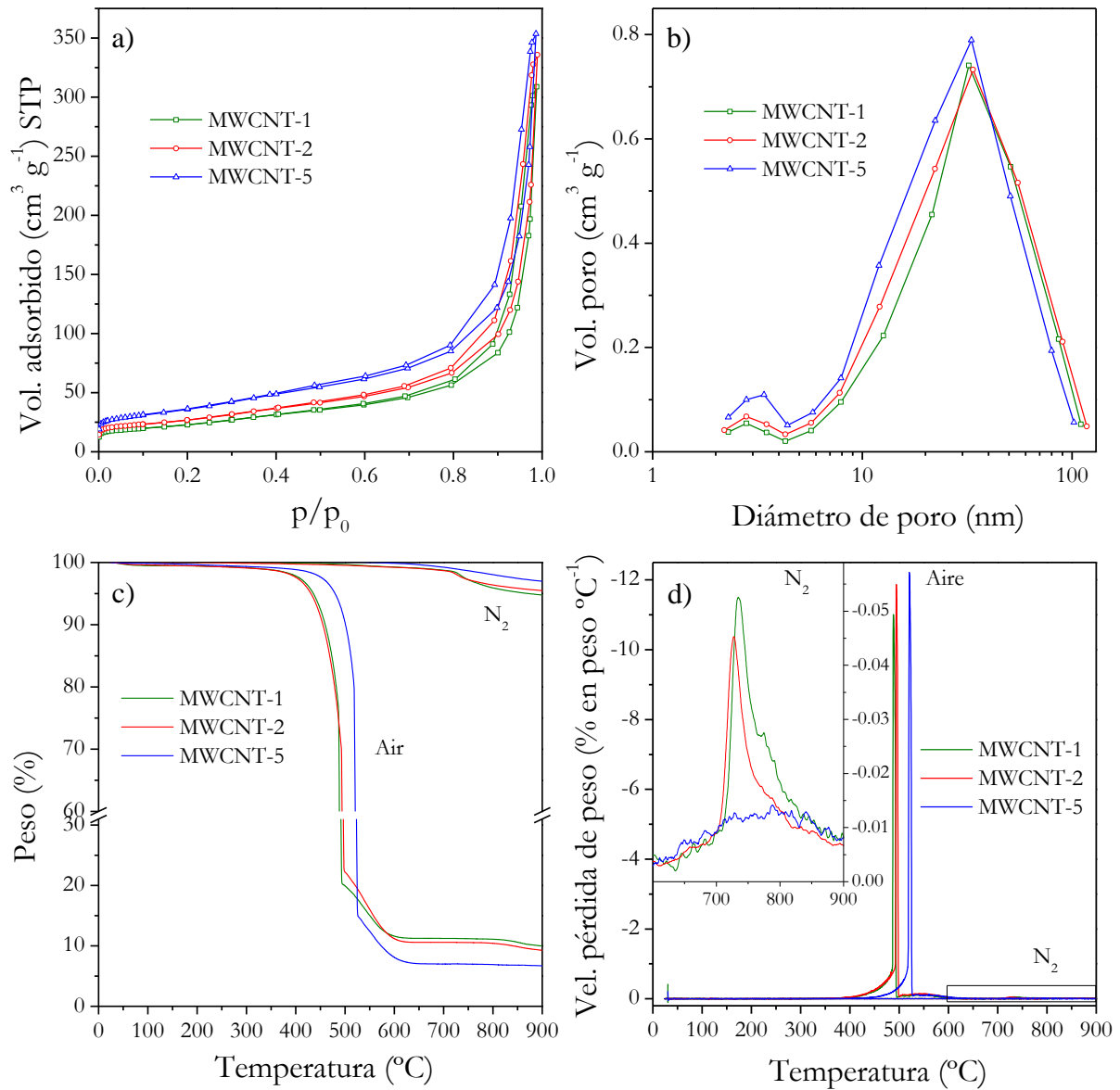


Figura 3-20 Caracterización de los MWCNT obtenidos; a) isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K; b) distribuciones BJH del tamaño de poro obtenidos a partir de la rama de desorción de las isotermas; c) TGA y d) DTG con corrientes de N_2 o aire y una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; el recuadro en d) corresponde al zoom de los picos de DTG con corriente de N_2 .

Tabla 3-6 Parámetros texturales de los MWCNT.

	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{mic}^b ($m^2 g^{-1}$)	V_t^c ($cm^3 g^{-1}$)
MWCNT-1	79	22.3	0.477
MWCNT-2	94	27.3	0.519
MWCNT-5	125	25.7	0.547

^a área superficial BET. ^b área de microporos t-plot. ^c Volumen total de poros, medidos a $p/p_0 = 0.994$.

En la **Figura 3-20: b** se muestran las distribuciones de tamaño de poro determinadas mediante BJH aplicada a la rama de adsorción. En todos los casos se apreció una porosidad bimodal: un pico de microporos *ca.* 2.8-3.4 nm, que corresponde al hueco interior del nanotubo [47], lo que concuerda con las observaciones de TEM (**Figura 3-17** y **Figura 3-18**); y una región de mesoporos que oscila entre 5 y 100 nm debido a los huecos generados en el entrecruzamiento de los nanotubos entre sí. Además, los nanotubos presentaron *ca.* 22.3-27.3 m² g⁻¹ y 0.48-0.55 cm³ g⁻¹ de área de microporos (S_{mic} , calculado por el método t-plot) y el volumen total de poros (V_t), respectivamente (**Tabla 3-6**). Este área microporosa se atribuyó, además de a los huecos interiores expuestos de los nanotubos, a bordes expuestos y defectos en la pared exterior de grafeno de los mismos.

La estabilidad térmica y el contenido de cenizas de los MWCNT se analizaron por TGA en corrientes inerte (N₂) y oxidante (aire), respectivamente, como se mostró en la **Figura 3-20: c**. La derivada de las curvas de TGA (DTG) mostrando la velocidad de cambio de masa se recogen en la **Figura 3-20: d**. El contenido de cenizas en los MWCNT determinado mediante TGA con aire dio valores de 6.2 % en peso para MWCNT-5, 8.2 % para MWCNT-2 y 8.8% para MWCNT-1, el cual consiste de óxidos de metales del catalizador, los cuales se encontraban ocluidos en su forma metálica en el interior de los nanotubos antes del análisis. Además de un contenido de metal inferior, MWCNT-5 exhibió una resistencia a la combustión ligeramente superior (máxima tasa de cambio de masa a 520 °C) que MWCNT-2 (490 °C) y MWCNT-1 (488 °C). La pureza de las tres muestras MWCNT se confirma por la estrechez de los picos de DTG y la ausencia de la contribución de carbono amorfo que normalmente aparece en *ca.* 350 °C [48]. Del mismo modo, la estabilidad térmica en N₂ aumentó con la relación Fe/Mo: las pérdidas de peso a 900 °C fueron: MWCNT-1 = 5.2 % > MWCNT-2 = 4.5 % > MWCNT-5 = 3.0 %. De esta manera, a 700 °C comenzó la pérdida de peso en MWCNT-1 y MWCNT-2 (cuadro de zoom en la **Figura 3-20: d**). La calidad de los MWCNT mejora cuando lo hace su estabilidad térmica por medio de un mayor contenido en carbono grafítico [48].

La composición atómica superficial de los MWCNT se analizó mediante XPS cuyos principales resultados se muestran en la **Figura 3-21** y en la

Tabla 3-7. La **Figura 3-21** muestra la deconvolución de los espectros C1s en alta resolución mediante ajuste de sus componentes con curvas gaussiana/lorentziana (40:60): enlaces de carbono con hibridaciones sp^2 (C=C) y sp^3 (C-C) combinados en un pico asimétrico a 284.5 eV [49], enlaces C-O (C-O) en hidroxilos y epóxidos a 285.8-286.7 eV, enlaces C=O (C = O) en carbonilos y carboxilos a 287.9 288.8 eV, y un pico a 290.9 eV asignado a la transición $\pi-\pi^*$. Este último es el resultado de la fotoionización que tiene lugar durante el análisis de XPS y se asocia con enlaces aromáticos e insaturados. Como reveló el espectro XPS de reconocimiento (*survey*), los MWCNT de relaciones Fe/Mo más altas mostraron un contenido mayor de carbono: MWCNT-5 alcanzó una relación C/O de 65.2 comparado con los valores 42.5 y 43.8 obtenidos para MWCNT-2 y MWCNT-1, respectivamente. El contenido de N, probablemente formado durante el tratamiento de purificación con HNO_3 , fue muy bajo (< 1.1 % at.) y sólo se pudo medir para MWCNT-1. Centrándonos en la región del C1s, los grupos oxigenados que interrumpen las paredes laterales de carbono sp^2 de los nanotubos presentan ligeras diferencias entre los MWCNT: tanto los grupos basales o “en-plano” (C-O) como hidroxilos y epóxidos, como los grupos de borde (C=O) como carbonilos y carboxilos, aumentaron conforme disminuyó la relación Fe/Mo. De acuerdo con una estructura con menos grupos funcionales, MWCNT-5 mostraron una mayor contribución de las transiciones $\pi-\pi^*$.

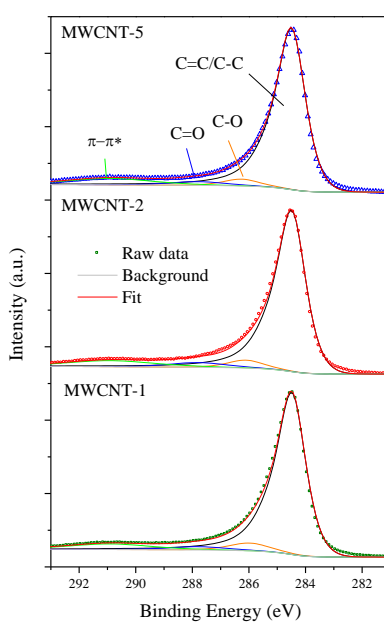


Figura 3-21 Deconvolución del pico C1s del espectro XPS de los MWCNT.

Tabla 3-7 Composición superficial XPS de los MWCNT.

	<i>C1s componentes (at. %)</i>				<i>Composición general; Survey (at. %)</i>				
	C=C/C-C	C-O	C=O	π - π^*	C	O	N	S	C/O
MWCNT-1	81.8	5.8	4.1	8.3	96.7	2.2	1.1	0.0	43.8
MWCNT-2	81.3	5.0	4.2	9.5	97.7	2.3	0.0	0.0	42.5
MWCNT-5	81.8	4.5	3.9	9.9	98.5	1.5	0.0	0.0	65.2

3.3. NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE CATALIZADORES MASIVOS DE NÍQUEL

Durante la presente Tesis se prepararon también CNF mediante DCB con el fin de obtener otro tipo de nanofilamentos de carbono distintos de los nanotubos de carbono, y estudiar posteriormente la influencia de la utilización de cada uno como precursores de materiales grafénicos, lo cual se abordará en el próximo capítulo. El procedimiento experimental de preparación fue desarrollado y optimizado en un trabajo previo [4]. El catalizador utilizado ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) (2:1, % molar) y su preparación, así como otros detalles de la obtención de CNF en la instalación de lecho rotatorio también han sido anteriormente descritos por el Grupo de Conversión de Combustibles [1-3, 5]. Esta parte del trabajo se recoge en los artículos [VI] y [VII] del compendio de publicaciones.

Para la caracterización de las CNF obtenidas en esta Tesis se han utilizado las técnicas de XRD y TEM para confirmar su estructura y morfología. En la **Figura 3-22** se muestran las CNF obtenidas, consistentes en estructuras tubulares con una distribución de diámetro de 38.4 ± 14.5 nm (recuadro en **Figura 3-22: a**) y longitudes inferiores a las 10 μm . La disposición de los conos de grafeno forma un ángulo α de 30.1 ± 6.4 nm (recuadro en **Figura 3-22: b**) a lo largo del eje longitudinal de la nanofibra, lo que la clasifica como de tipo *fishbone*. Estas características morfológicas son determinadas por el tamaño y la forma de las partículas de níquel, respectivamente. La separación entre capas en los dominios de grafito se encuentra en torno a 0.34 nm (recuadro en la **Figura 3-22: b**), típica de un apilamiento turbostrático [50, 51], como se confirmó mediante XRD, a partir de la **Figura 3-23**, donde además se muestra el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleado para su síntesis. Este apilamiento justifica su bajo grado de grafitización del 45 % calculado a partir de la ecuación de Maire y Mering [25, 52] (**Ecuación 2-5**, apdo. 2.3.1.). Además del carbono grafitico, también se ha detectado Ni (fcc) metálico proveniente del catalizador, el cual representa un 12 % en peso. Los tamaños de cristal calculados son de 6.3 nm y 51 nm para el grafito y el Ni respectivamente. En el caso del difractograma del catalizador fresco, éste presenta exclusivamente las reflexiones de NiO (ph), el cual tiene un tamaño cristalino de 15.8 nm.

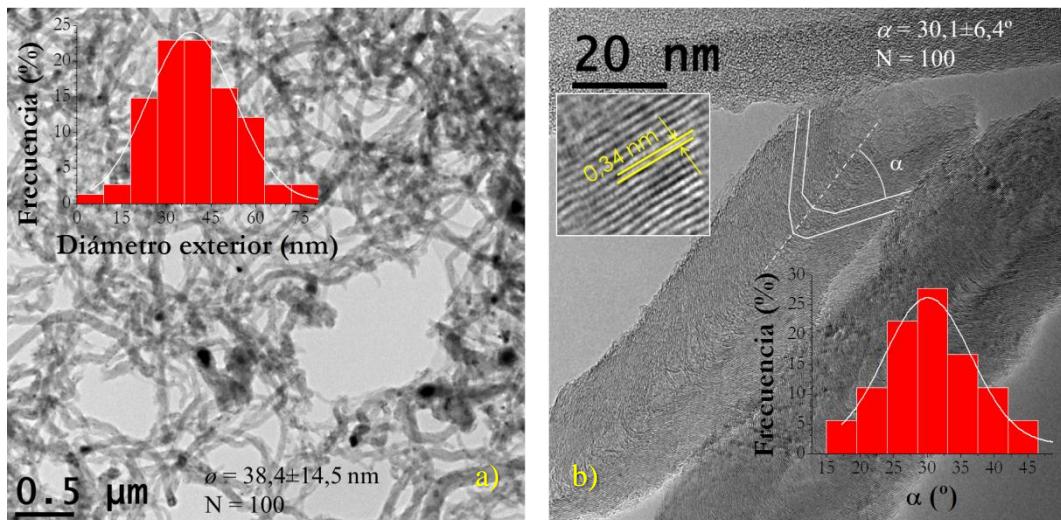


Figura 3-22 Imágenes TEM de las CNF obtenidas e histogramas de las distribuciones normales de (a) diámetro y (b) ángulo α medidos a partir de imágenes seleccionadas de TEM. Recuadro en (b), detalle del apilamiento de grafeno en una CNF de tipo *fishbone* con un espaciado interplanar de 0.34 nm.

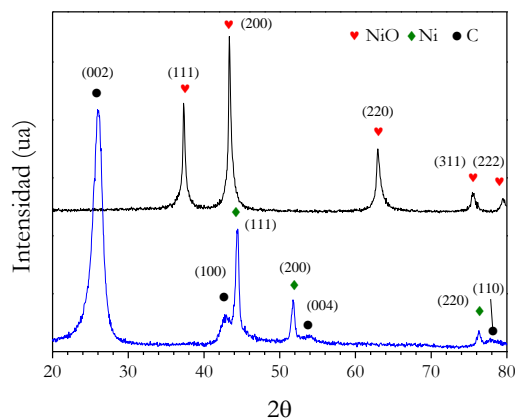


Figura 3-23 Difractogramas del catalizador fresco Ni/ Al_2O_3 y las CNF obtenidas.

Más allá de las diferencias morfológicas y estructurales evidentes entre nanofibras y nanotubos de carbono, como el tamaño o la inclinación de los cristales de grafito, se pueden apreciar mecanismos diferentes de formación, si bien las nanofibras de carbono no muestran la existencia de carburos en su difractograma, como sí ocurriera con los nanotubos de carbono obtenidos con catalizadores de Fe. En los catalizadores de Ni los átomos de carbono adsorbidos se disuelven y posteriormente difunden a través de la partícula de metal, precipitando en forma de nanofilamento en la cara posterior de misma (en los planos (111) y (311)) [53, 54].

Referencias

- [1] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios JM. *Catal Today*. 2006;116:271-80.
- [2] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. *Applied Catalysis A: General*. 2009;363:199-207.
- [3] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I, García AB. *Fuel Process Technol*. 2011;92:1480-8.
- [4] De Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Arroyo J, Moreno F, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38:15084-91.
- [5] de Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;165:457-65.
- [6] Suelves I, Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Catalizadores de hierro para la producción simultánea de hidrógeno y nanofilamentos de carbono mediante descomposición catalítica de metano.
- [7] Pinilla JL, Utrilla R, Karn RK, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, et al. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:7832-43.
- [8] Chesnokov VV, Zaikovskii VI, Chichkan AS, Buyanov RA. *Appl Catal, A*. 2009;363:86-92.
- [9] Tran KY, Heinrichs B, Colomer JF, Pirard JP, Lambert S. *Appl Catal, A*. 2007;318:63-9.
- [10] Melezhik AV, Romantsova IV, D'Yachkova TP, Bychkov ON, Shlykova AA, Smykov MA, et al. *Russ J Appl Chem*. 2012;85:782-7.
- [11] Sitepu H. *Powder Diffr*. 2009;24:315-26.
- [12] Ago H, Nakamura K, Uehara N, Tsuji M. *J Phys Chem B*. 2004;108:18908-15.
- [13] Wen Q, Qian W, Wei F. *Chin J Catal*. 2008;29:617-23.
- [14] Xu X, Huang S, Yang Z, Zou C, Jiang J, Shang Z. *Mater Chem Phys*. 2011;127:379-84.
- [15] Dubey P, Choi SK, Kim B, Lee CJ. *Carbon Lett*. 2012;13:99-108.
- [16] Takenaka S, Serizawa M, Otsuka K. *J Catal*. 2004;222:520-31.
- [17] Ren-Yuan T, Su Z, Chengyu W, Dongbai L, Liwu L. *J Catal*. 1987;106:440-8.
- [18] Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W. *Applied Catalysis A: General*. 2007;326:17-27.
- [19] Kumar M, Aberuagba F, Gupta JK, Rawat KS, Sharma LD, Murali Dhar G. *J Mol Catal A: Chem*. 2004;213:217-23.
- [20] Feng L, Li X, Dadyburjor DB, Kugler EL. *J Catal*. 2000;190:1-13.
- [21] Fjellvag H, Hauback BC, Vogt T, Stolen S. *Am Mineral*. 2002;87:347-9.
- [22] Hazen RM. *Am Mineral*. 1976;61:266-71.
- [23] Shah N, Panjala D, Huffman GP. *Energy Fuels*. 2001;15:1528-34.
- [24] Lamouroux E, Serp P, Kihn Y, Kalck P. *Appl Catal, A*. 2007;323:162-73.
- [25] Ermakova M. *J Catal*. 2001;201:183-97.
- [26] Mordkovich VZ, Dolgova EA, Karaeva AR, Kharitonov DN, Maslov IA, Kamenev AA, et al. *Carbon*. 2007;45:62-9.
- [27] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. *Pure Appl Chem*. 2015;87:1051-69.
- [28] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsá RR, Rousset A. *Carbon*. 2001;39:507-14.
- [29] Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Echegoyen Y, Palacios JM. *Int J Hydrogen Energy*. 2007;32:4821-9.
- [30] Wen CY, Yu YH. *AIChE J*. 1966;12:610-2.
- [31] Geldart D. *Powder Technol*. 1973;7:285-92.
- [32] Geldart D, Abrahamsen AR. *Powder Technol*. 1978;19:133-6.
- [33] Kunii D, Levenspiel O. *Fluidization Engineering*: Butterworth-Heinemann; 1991.

- [34] Saxena SC, Vogel GJ. *The Chemical Engineering Journal*. 1977;14:59-63.
- [35] Cunha AF, Órfão JJM, Figueiredo JL. *Applied Catalysis A: General*. 2008;348:103-12.
- [36] Lee KK, Han GY, Yoon KJ, Lee BK. *Catal Today*. 2004;93–95:81-6.
- [37] See CH, Harris AT. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2007;46:997-1012.
- [38] Ermakova MA, Ermakov DY. *Catal Today*. 2002;77:225-35.
- [39] Reshетенko TV, Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Pushkarev VV, Cherepanova SV, Chuvilin AL, et al. *Carbon*. 2003;41:1605-15.
- [40] Li Y, Liu J, Wang Y, Zhong Lin W. *Chem Mater*. 2001;13:1008-14.
- [41] Punnoose A, Shah N, Huffman GP, Seehra MS. *Fuel Process Technol*. 2003;83:263-73.
- [42] Shah N, Pattanaik S, Huggins FE, Panjala D, Huffman GP. *Fuel Process Technol*. 2003;83:163-73.
- [43] Jeong HJ, Kim KK, Jeong SY, Park MH, Yang CW, Lee YH. *J Phys Chem B*. 2004;108:17695-8.
- [44] Xiong GY, Suda Y, Wang DZ, Huang JY, Ren ZF. *Nanotechnology*. 2005;16:532-5.
- [45] Kumar M, Ando Y. *J Nanosci Nanotechnol*. 2010;10:3739-58.
- [46] Lee CJ, Park J, Huh Y, Yong Lee J. *Chem Phys Lett*. 2001;343:33-8.
- [47] Li F, Wang Y, Wang D, Wei F. *Carbon*. 2004;42:2375-83.
- [48] Trigueiro JPC, Silva GG, Lavall RL, Furtado CA, Oliveira S, Ferlauto AS, et al. *J Nanosci Nanotechnol*. 2007;7:3477-86.
- [49] Estrade-Szwarckopf H. *Carbon*. 2004;42:1713-21.
- [50] Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y, Luo Z. *Carbon*. 2007;45:1686-95.
- [51] Franklin R. *Acta Crystallogr*. 1951;4:253-61.
- [52] Maire J, Mering J. *Chem Phys Carbon*. 1970;6:125-89.
- [53] Yang RT, Chen JP. *J Catal*. 1989;115:52-64.
- [54] Chesnokov VV, Zaikovskii VI, Buyanov RA, Molchanov VV, Plyasova LM. *Catal Today*. 1995;24:265-7.

CAPÍTULO 4

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE GRAFENO DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO	110
4.1. ÓXIDOS DE GRAFENO DE POCAS CAPAS DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO	110
4.1.1. Influencia del grado de oxidación	110
4.1.1.1. Análisis estructural	111
4.1.1.2. Caracterización de la química superficial	117
4.1.1.3. Caracterización morfológica	119
4.1.2. Influencia de la distribución de diámetros de los MWCNT de partida	123
4.1.2.1. Caracterización físico-química	124
4.1.2.2. Caracterización morfológica	127
4.1.3. Reducción de suspensiones de FLGO en condiciones supercríticas	129
4.1.3.1. Caracterización físico-química	131
4.1.3.2. Caracterización de los productos gaseosos y líquidos	138
4.2. MATERIALES GRAFÉNICOS DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO	141
4.2.1. Obtención de CNF expandidas	141
4.2.2. Obtención de nanohojas de FLGO y de GOQD	146
4.2.2.1. Separación de los materiales basados en GO mediante centrifugación diferencial degresiva	146
4.2.2.2. Reducción hidrotérmica de suspensiones de FLGO y nanohojas de GOQD	151
4.2.2.3. Propiedades ópticas	155
REFERENCIAS	160

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE GRAFENO DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO

En el presente capítulo se resumen y discuten los principales resultados obtenidos en la obtención de materiales de óxido de grafeno: óxido de grafeno de pocas capas a partir de CNT (apdo. 4.1), y nanofibras expandidas, hojas de FLGO y GOQD a partir de CNF (apdo. 4.2). La obtención y caracterización de los materiales de partida han sido descritas de forma detallada en el cap. 3. “Obtención y caracterización de nanofilamentos de carbono”. Además se lleva a cabo la reducción de estos óxidos mediante la estrategia química de la reducción hidrotermal tanto en agua sobrecalentada (apdo. 4.2.2.2) como en condiciones supercríticas (apdo. 4.1.3).

4.1. ÓXIDOS DE GRAFENO DE POCAS CAPAS DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

En este apartado desglosan los resultados de la oxidación/exfoliación de MWCNT para la obtención de FLGO en base a una extensa caracterización físico-química de los materiales de carbono implicados. Con este objetivo se estudia en primer lugar la influencia del ratio de oxidación utilizado en la intercalación y posterior apertura de los nanotubos (apdo. 4.1.1), y en segundo lugar, la influencia de la distribución de diámetros de los nanotubos de partida en la morfología de los FLGO resultantes (apdo. 4.1.2). Además, el material de óxido de grafeno obtenido es sometido a un proceso novedoso de reducción con agua supercrítica y con hidrógeno de la gasificación de glicerina en agua supercrítica (apdo. 4.1.3).

4.1.1. Influencia del grado de oxidación

En este apartado se incluyen los resultados de la obtención directa de dispersiones homogéneas de hojas de óxido de grafeno de pocas capas mediante la apertura química de MWCNT sin purificación previa. El objetivo de este estudio es la observación de la evolución de los grupos oxigenados superficiales y los cambios estructurales y morfológicos de los productos de la oxidación/exfoliación de MWCNT bajo diferentes ratios de oxidación ($R_{OX} = \text{KMnO}_4/\text{Muestra}$, donde Muestra es la masa de MWCNT + catalizador), mediante la caracterización exhaustiva de los mismos mediante XRD, espectroscopia Raman, XPS, TEM y AFM. Los productos de la oxidación/exfoliación se

referenciarán como “R-X”, donde X representa el R_{OX} utilizado en la obtención de dicho producto.

El catalizador Fe-Mo/MgO (63.2:5.1:31.6; molar) utilizado para la síntesis de MWCNT mediante DCM y su método de preparación (Tabla 2-1, apdo. 2.1.1), las condiciones de ensayo (Tabla 2-2, apdo. 2.1.2) y configuración de reacción para la síntesis de MWCNT (apdo. 2.1.2.2), así como los materiales de grafeno obtenidos de la oxidación/exfoliación (Tabla 2-3, apdo. 2.2) y el método de obtención (apdo. 2.2.1) se recogen en el cap. 2. “Experimental”. Esta parte del trabajo se recoge en el artículo [IV] del compendio de publicaciones.

4.1.1.1. Análisis estructural

Los difractogramas de los MWCNT y los productos obtenidos a partir de la oxidación química y exfoliación de los planos gráficos de MWCNT con diferentes ratios de oxidación (R-X) se muestran en la Figura 4-1.

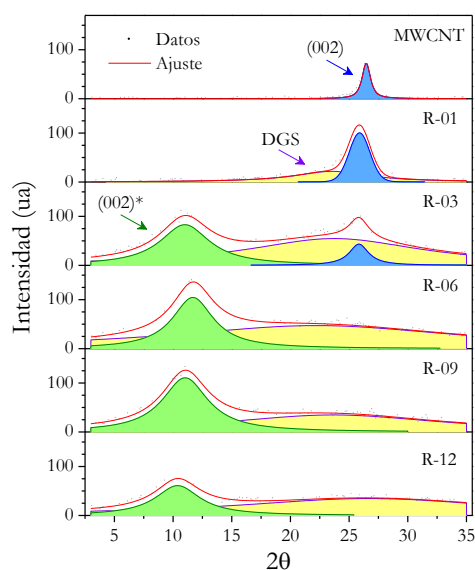


Figura 4-1 Difractogramas deconvolucionados de los MWCNT y productos resultantes de la oxidación/exfoliación (R-X).

Los MWCNT de partida se caracterizan por un pico aislado a *ca.* 26.5° asociado al plano (002) del grafito. Estos nanotubos se caracterizaron anteriormente en el apdo. 3.1.3.1. Los difractogramas de las muestras R-X mostraron la desaparición progresiva del pico del grafito (002) en favor de la formación del pico de óxido de grafito (002)* a 11.1° conforme aumentó la relación de oxidación. Las deconvoluciones de los difractogramas

de las muestras R-X mostraron también un pico amplio centrado a 23.8° , asociado a pequeñas hojas de grafeno defectuoso (DGS) generados por la exposición excesiva a la oxidación, incluyendo *debris* de oxidación [1] y carbono amorfo que contienen grandes cantidades de defectos, estructuras plegadas, impurezas y estructuras con hibridaciones sp^1 , sp^2 y sp^3 [2]. El pico de grafito (002) se convierte progresivamente en (002)* y DGS hasta que se alcanza la completa oxidación del MWCNT, donde ya no se observa el pico (002), para una R_{OX} de 6 y superior.

En la **Tabla 4-1** se recogen los parámetros estructurales de los picos (002) y (002)*. Antes de su desaparición, el pico (002) en el difractograma de las muestras R-01 y R-03 (nanotubos de carbono ligeramente oxidados) presenta valores de d_{002} en torno a 0.344 nm relacionado con un apilamiento turbostrático [3, 4]. La oxidación causa la expansión y separación de las capas de grafeno, desplazando el espaciado d desde 0.34 nm en los MWCNT originales hasta los 0.75-0.85 nm en los materiales obtenidos con una R_{OX} por encima de 6, lo que da lugar a hojas de FLGO compuestas por *ca.* 3 capas de grafeno. La formación de defectos por la interrupción de las capas de grafeno con grupos funcionales oxigenados no sólo causa la separación de las capas de grafeno en los MWCNT sino también la amorfización de las capas y fragmentos de grafeno dando lugar a DGS con un L_c por debajo de los 0.4 nm y un espaciado interplanar alrededor de los 0.371-0.377 nm (de acuerdo con el procesamiento de los picos de DGS).

Tabla 4-1 Parámetros estructurales obtenidos a partir de los picos de (002) y (002)*: distancia interplanar (d), tamaño de cristal (L_c) y número de capas (n).

Muestra	$d_{002} \mid d_{002}^* \text{ (nm)}$	$L_c \mid L_c^* \text{ (nm)}$	$n \mid n^{*c}$
MWCNT	0.3366 -	10.25 -	31.4 -
R-01	0.3436 -	4.52 -	14.1 -
R-03	0.3444 0.8012	4.25 1.62	13.3 3.0
R-06	- 0.7532	- 1.86	- 3.5
R-09	- 0.7994	- 1.75	- 3.2
R-12	- 0.8486	- 1.81	- 3.1

* pico (002) desplazado. ^c $n = (L_c/d_{002})+1$.

En la **Figura 4-2** se muestra la anchura a media altura (FWHM) de los picos deconvolucionados en la **Figura 4-1**, en la que se pueden diferenciar las fases de exfoliación y amorfización de los MWCNT y sus productos. La FWHM, inversamente proporcional al acortamiento de L_c de acuerdo con la ecuación Sherrer (**Ecuación 2-4**,

apdo. 2.3.1), aumentó en función del grado de oxidación hasta un valor casi constante a partir de R_{OX} de 6. A una R_{OX} intermedia (muestra R-03), se observó la formación de DGS con bajo nivel de cristalinidad ($FWHM = 16^\circ$) debido a un proceso de amorfización. Para ratios de oxidación ≥ 3 se observó además la presencia de grafeno exfoliado en forma de FLGO (4.9°).

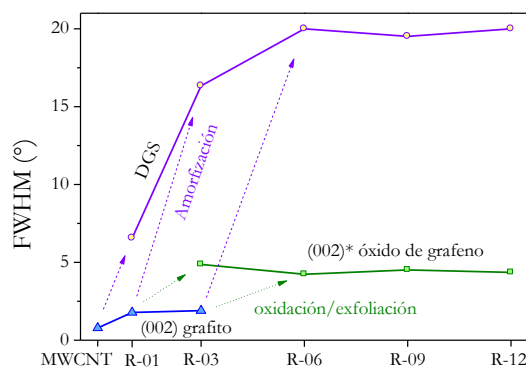


Figura 4-2 FWHM de los picos (002), (002)* y DGS de los MWCNT y las muestras obtenidas de la oxidación/exfoliación (R-X).

La espectroscopia Raman permite dilucidar las estructuras de los enlaces carbono-carbono ofreciendo información cristalográfica y vibracional de los materiales de carbono, lo que revela aspectos tales como el orden grafitico o la estructura cristalina de los mismos [5, 6]. De este modo, las dimensiones del cristal de grafeno en los ejes a y c, L_a y L_c , o el espaciado interplanar, d_{002} , afectan al espectro Raman de los materiales grafiticos. En la **Figura 4-3** se muestra la deconvolución de los espectros Raman de primer y segundo orden tanto de los MWCNT como de los productos de la oxidación/exfoliación, obtenidos mediante el ajuste con curvas lorentzianas. Las bandas del espectro de primer orden se relacionan con el orden bidimensional o “en plano” en las estructuras de grafito mientras que las bandas de segundo orden proporcionan información acerca del apilamiento a lo largo del eje c cristalográfico, es decir, del ordenamiento tridimensional del grafito [7, 8]. En la **Tabla 4-2** se recogen los valores de desplazamiento Raman asociados a cada pico de la deconvolución de los espectros.

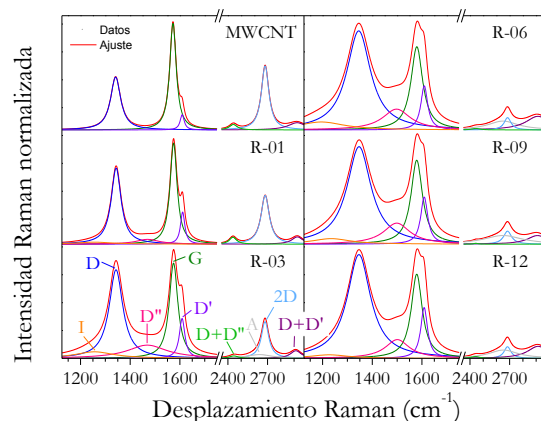


Figura 4-3 Espectros Raman de primer y segundo orden de los MWCNT y los R-X resultantes de la oxidación/exfoliación. Los picos deconvolucionados se señalan solo en el espectro de la muestra R-03 a modo de simplificación.

Tabla 4-2 Desplazamientos Raman (cm^{-1}) de cada pico de la deconvolución de los espectros Raman de los MWCNT y los productos R-X (mostrados en la **Figura 4-3**).

	I	D	D''	G	D'	D+D''	A	2D	D+D'
MWCNT	-	1341	-	1572	1609	2441	-	2682	2923
R-01	1255	1343	1470	1575	1611	2439	-	2682	2925
R-03	1256	1343	1469	1574	1609	2445	2639	2681	2914
R-06	1195	1345	1498	1579	1609	2445	2649	2684	2913
R-09	1235	1347	1499	1579	1609	2444	2650	2684	2910
R-12	1227	1346	1501	1579	1609	2442	2653	2684	2915

La deconvolución de los espectros de primer orden de las muestras de MWCNT y R-X requirió de 3 y 5 curvas lorentzianas para su ajuste, respectivamente. Un ajuste similar con cinco curvas lorentzianas puede encontrarse en [9-13]. Los dos picos más evidentes a 1341-1347 y 1572-1579 cm^{-1} corresponden a las bandas D y G y están relacionados con el desorden y el orden gráfico, respectivamente: la banda G corresponde a un modo de vibración E_{2g} del grafito que se relaciona con la vibración de tensión de los átomos de carbono con enlaces de tipo sp^2 [14, 15], tanto en anillos de benceno o benceno condensado como en cadenas de carbono olefínicas o conjugadas [16]; mientras que la banda D se asocia a los modos de respiración (*breathing modes*) de los anillos de seis átomos de carbono y requiere de un defecto para su activación [15, 17], donde el defecto primario es debido al tamaño finito del cristalito de grafito [18] o las distorsiones de red como en el caso de los bordes de la capas de grafito [17]. También se puede reconocer un hombro en la banda G centrado en *ca.* 1609 cm^{-1} atribuido a la banda D', comúnmente asociada al

desorden en el grafito. La banda D' es específicamente una vibración de red análoga a la de la banda G pero que implica a capas de grafeno que no se encuentran entre otras dos como los compuestos de intercalación y el carbono oxidado sp^2 [19-21]. De manera similar, las bandas D y D' se encuentran cuando se introduce desorden en la estructura de grafito.

En los espectros de los productos R-X aparecen dos picos adicionales denominados en esta Tesis como I (también denominado en la literatura como A de *Amorphous*) y D'', centrados a 1195-1256 y 1469-1501 cm^{-1} , respectivamente [19, 22]. Según Cuesta *et al.* [19], el pico I estaría asociado a iones de impurezas. Además, este pico estaría relacionado con el grado de desorden en la red de grafito [13]. El pico I no se observó en el espectro de los MWCNT. Por otro lado, la banda D'' se atribuye a defectos intersticiales, diferentes a los defectos “en plano” responsables de la presencia de D [22]. Como en el caso de la banda D', la banda D'' también puede atribuirse a grupos oxigenados. Por otra parte, la banda D'' se origina de formas de carbono sp^2 enlazadas únicamente a carbono amorfo [23]. La **Figura 4-3** muestra que a medida que aumenta la R_{OX} , lo hacen también las alturas de los picos deconvolucionados asociados al desorden (I, D'', D y D'), mientras que el pico G disminuye, perdiéndose el orden del grafito “en plano”. Esta observación es consistente con la creación de defectos (en los bordes o en la superficie de los planos de grafeno) por el acortamiento de los planos de grafeno en los MWCNT y posterior exfoliación, y la formación de grupos oxigenados en la red de carbono sp^2 .

En los espectros Raman de segundo orden (región por encima de 2300 cm^{-1}) se observan un pico prominente a *ca.* 2681-84 cm^{-1} y dos bandas débiles alrededor de 2439-45 cm^{-1} y 2910-25 cm^{-1} , que se asignan al armónico (2D) y a las combinaciones de los modos vibracionales de la red de grafito (D+D'' y D+D'), de acuerdo con el trabajo de Ferrari y Basko [5]. La banda D+D' sólo se observa en las muestras con cantidades significativas de defectos [24]. En este caso, la banda D+D' se observa incluso en la muestra de MWCNT. Por último, en el ajuste de los espectros, el cual se presenta como la suma de cuatro curvas lorentzianas, se incluye una última banda ancha a 2650 cm^{-1} correspondiente a carbono amorfo (A) [25]. De acuerdo con estas asignaciones de picos, se puede extraer información sobre el orden estructural “en plano” del material de grafito a partir de las

características de la banda G (posición y FWHM) y el ratio I_D/I_G presentados en la **Figura 4-4** [5, 15, 19].

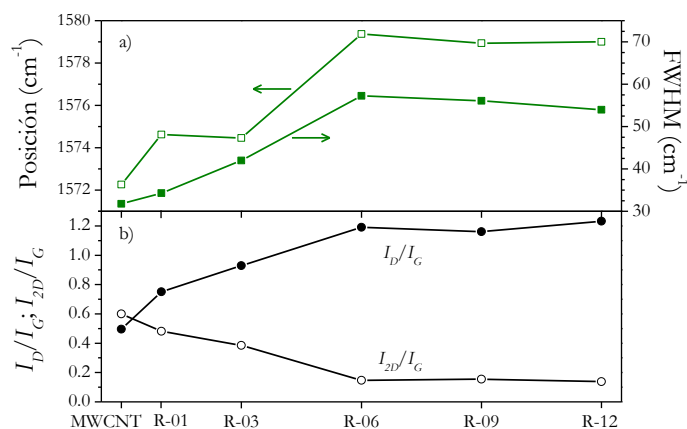


Figura 4-4 a) Posición y FWHM del pico G y b) ratios I_D/I_G y I_{2D}/I_G en función del grado de oxidación.

El ratio I_D/I_G está relacionado con el tamaño medio de los dominios de carbono sp^2 , siendo inversamente proporcional a L_a de acuerdo con la ecuación de Tuinstra y Koeing [17, 26]. En este caso, este ratio se incrementó con la oxidación evidenciando un incremento en el número de sitios defectuosos. A medida que aumenta el R_{OX} aumentaron tanto la posición como la FWHM de la banda G desde 1572 y 32 cm^{-1} hasta valores constantes de 1579 y 57 cm^{-1} , respectivamente, alcanzados para R-06. El ensanchamiento de FWHM está relacionado con el desorden y la cantidad de defectos producidos en las capas de grafito tras la oxidación. De acuerdo con los resultados de XRD (**Figura 4-1**), la amorfización o pérdida de cristalinidad ocurre de acuerdo con la primera etapa del modelo de Ferrari y Robertson [15]. En la primera etapa de este modelo, el grafito se acorta a grafito nanocrystalino, con un aumento tanto en la posición de G como en el ratio I_D/I_G , mientras que su dimensión L_a sigue la ecuación de Tuinstra y Koeing [17, 26]. En las siguientes dos etapas descritas por Ferrari y Robertson, la amorfización continua del grafito da lugar a carbono amorfo con una elevada presencia de hibridaciones sp^3 tras la desaparición del grafito nanocrystalino. Así mismo, el ratio I_{2D}/I_G incluido en la **Figura 4-4: b**, proporcional al número de capas de grafito, disminuye con la R_{OX} hasta la muestra R-06 a partir de la cual no varía, lo que indica que no se produjo un mayor grado de exfoliación de los planos de grafito.

4.1.1.2. Caracterización de la química superficial

Los análisis XPS dan información sobre los grupos oxigenados superficiales contenidos en las diferentes muestras. En la **Tabla 4-3** se muestra el contenido de oxígeno, carbono y azufre y el ratio atómico C/O de los MWCNT y las muestras R-X calculados mediante XPS.

Tabla 4-3 Análisis XPS: contenido de oxígeno, carbono y azufre y ratio atómico C/O.

	O (%; at.)	C (%; at.)	S (%; at.)	C/O
MWCNT	1.3	98.8	-	76.0
R-01	7.9	92.1	-	11.7
R-03	15.6	83.5	0.9	5.4
R-06	18.5	78.5	3.0	4.2
R-09	19.8	77.6	2.6	3.9
R-12	18.1	80.8	1.1	4.5

Para ratios de oxidación entre 1 y 6 (muestras R-01, R-03 y R-06) se observa una disminución progresiva del ratio C/O, así como un aumento del contenido en oxígeno respecto del de los MWCNT, lo que implica la introducción gradual de grupos funcionales oxigenados. Sin embargo, las R_{OX} más altas no contribuyen a una introducción adicional de grupos oxigenados por lo que el ratio C/O parece estabilizarse. También cabe destacar la presencia de S para las muestras altamente oxidadas probablemente derivado de la introducción de grupos sulfónicos sobre la superficie de carbono [27].

En la **Figura 4-5: a** se muestra la deconvolución de la región C1s de los espectros de alta resolución de los MWCNT y de los productos R-X, mientras que la evolución del porcentaje calculado de átomos de carbono funcionales y no funcionales se muestra en la **Figura 4-5: b**. De acuerdo con la bibliografía [28], los espectros C1s se deconvolucionaron en las siguientes bandas correspondientes a átomos de carbono en diferentes ambientes químicos: carbono grafitico ($C sp^2$) a 284.4-284.6 eV; enlaces C-O en grupos fenol, alcohol o éter a 286.0-286.6 eV; enlaces C=O en carbonilos o quinonas a 287.3- 287.6 eV; enlaces en carboxilos y ésteres (COOH) a 288.8-289.1-eV; transición $\pi-\pi^*$ en aromáticos e insaturados a 291.2-292.1 eV (esta contribución no se observó para MWCNT y la muestra de R-01). La evolución de la concentración de los átomos de carbono funcionales y no funcionales que se muestra en la **Figura 4-5: b** se correlaciona claramente con el grado de oxidación.

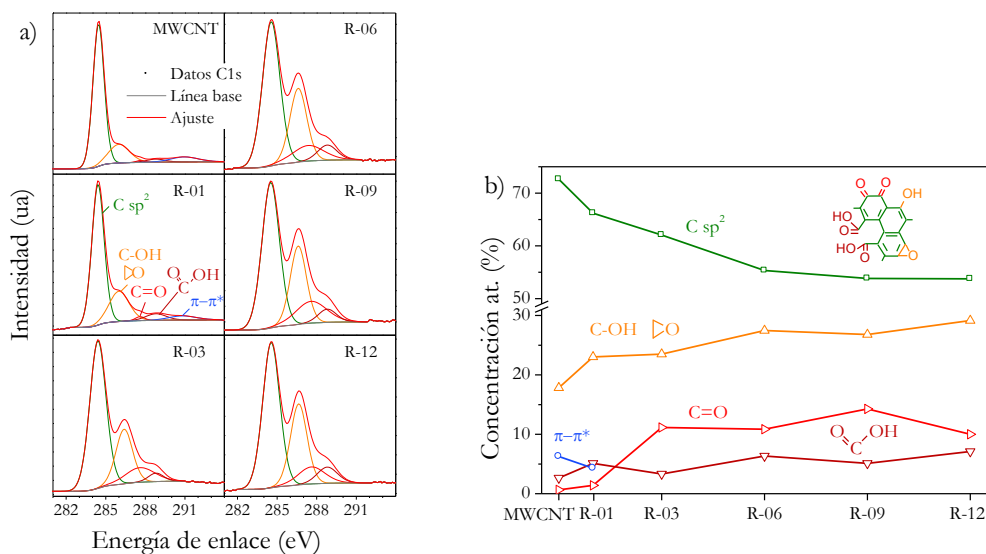


Figura 4-5 Análisis XPS: a) deconvolución de la región C1s de alta resolución de los MWCNT y las muestras resultantes de la oxidación/exfoliación (R-X); b) concentración relativa de los grupos funcionales oxigenados y los enlaces de carbono sp² asignados como componentes del pico C1s en función del grado de oxidación.

De acuerdo con el mecanismo propuesto por Kosynkin *et al.* [29], la transformación progresiva de los grupos oxigenados se basa en la formación del éster de manganato y la posterior apertura de la red de grafeno en una etapa de oxidación adicional en la que el ion permanganato en medio ácido permite la formación de carbonilo en los enlaces σ abiertos [30]. La ampliación del “agujero” provocado por el ataque de permanganato genera fisuras en los grafenos expuestos en los MWCNT que pueden abrirse por completo si se completa la oxidación. Además, los carbonilos anclados en los bordes generados pueden convertirse posteriormente en carboxilos. Por lo tanto, siguiendo la **Figura 4-5: b**, la oxidación condujo a la disminución del carbono sp² con la consiguiente pérdida de aromaticidad [31]. Por esta razón, el pico π - π^* asignado a los electrones π deslocalizados en la red aromática del grafeno desaparece con el aumento de la oxidación. En primer lugar, los grupos fenol y éter se generan en los planos basales y bordes de los MWCNT, los cuales no se han abierto todavía en el caso de R-01. Aunque los éteres se originan a partir de grupos fenólicos con una mayor extensión de la oxidación [32], éteres y fenoles no se pueden discriminar fácilmente mediante XPS. Cuando la oxidación es suficiente para abrir las paredes exteriores de un MWCNT, como en la muestra R-03, se obtienen grandes cantidades de carbonilos en los bordes de las aperturas. Por su parte, las muestras R-06, R-09 y R-12 están completamente oxidadas, como revelaron previamente

las técnicas de XRD y espectroscopia Raman. Además, también se completó la exfoliación de los MWCNT para estas últimas muestras como se discutirá en el apdo. 4.1.1.3, en base a los resultados obtenidos mediante TEM. Una mayor oxidación da lugar a nuevos planos expuestos, aumentando la formación de fenol y de especies más oxidadas tales como éteres, carbonilos o carboxilos. Además de la formación de grupos oxigenados, durante la oxidación se produce la intercalación de moléculas de agua entre las capas de grafeno [28, 33]. En la **Figura 4-6** se muestra un esquema del proceso secuencial de la oxidación y exfoliación de una capa de grafeno en un nanotubo.

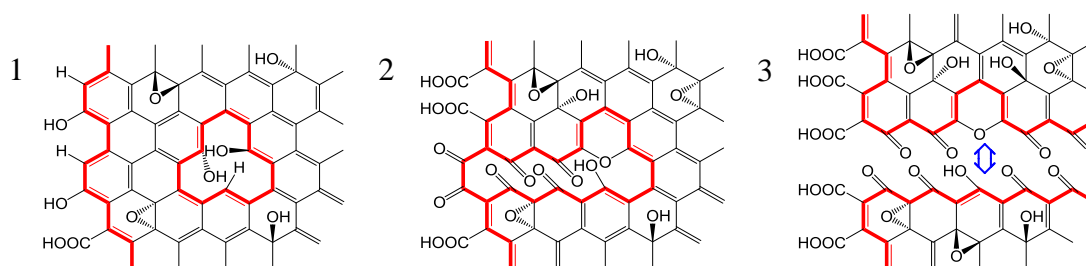
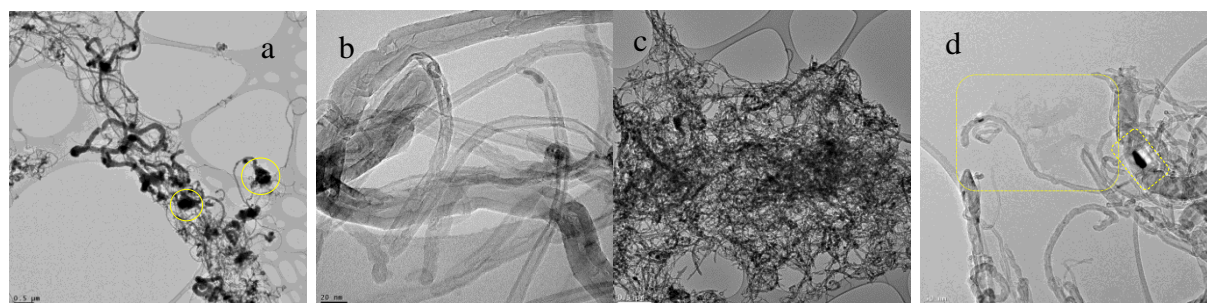


Figura 4-6 Esquema del proceso secuencial de la oxidación y exfoliación de un fragmento de una capa de grafeno en un MWCNT elaborado a partir de los análisis de XPS para 1) MWCNT; 2) R-03 (con una abertura promovida por el ataque con permanganato de acuerdo con el mecanismo de Kosynkin *et al.* [29]; y 3) R-06. Los enlaces de carbono en los bordes y en los límites de los defectos generados se destacan con líneas rojas.

4.1.1.3. Caracterización morfológica

La morfología y topología de MWCNT y FLGO se determinaron mediante TEM y AFM. En la **Figura 4-7** se muestran imágenes TEM representativas de las muestras de MWCNT y R-X.



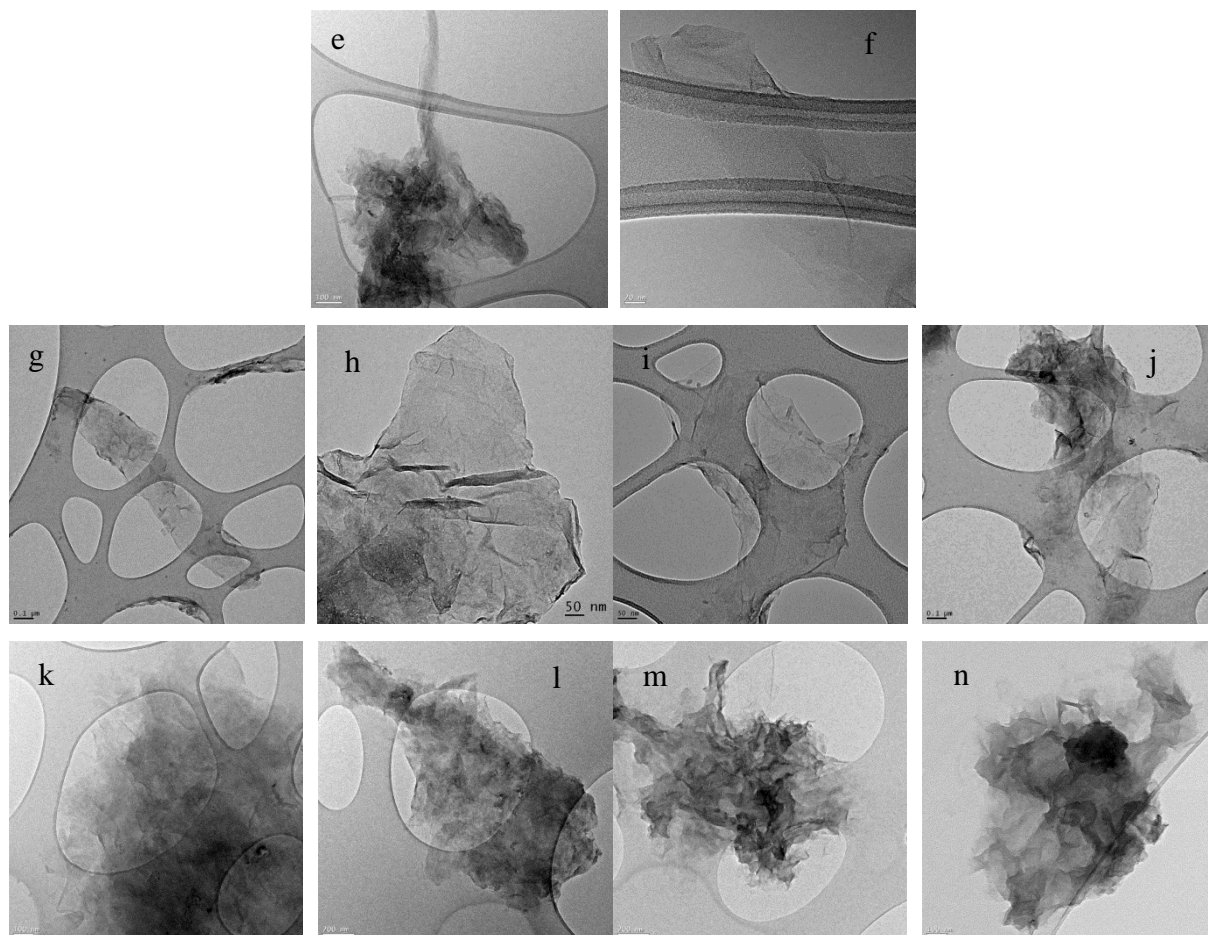


Figura 4-7 Imágenes TEM de a-b) MWCNT, c-d) R-01, e-f) R-03, g-j) R-06, k-l) R-09 y m-n) R-12.

Como se muestra en la **Figura 4-7: a-b**, los MWCNT de partida consistieron en MWCNT rectos y de tipo *bamboo* con una distribución ancha de diámetros y restos de catalizador (40 % en peso) basados en Fe, Fe₃C, Mo₂C y MgO. La muestra de MWCNT exhibe agregados de partículas de catalizador y depósitos de carbono (partículas marcadas en la **Figura 4-7: a**). Las micrografías TEM de la muestra R-01 (**Figura 4-7: c-d**) revelaron la eliminación de los nanotubos de mayor diámetro (> 60 nm), probablemente precipitados durante el proceso de centrifugación, y de los agregados de catalizador presentes en los MWCNT originales, excepto aquellas partículas metálicas ocluidas en el interior de los nanotubos (área con línea de trazos en la **Figura 4-7: d**). La muestra R-01 mostró además la apertura parcial de algunos pocos MWCNT debido a una oxidación insuficiente (área punteada en la **Figura 4-7: d**). Además, la exfoliación causa la reducción de diámetro de los MWCNT y aumenta por lo tanto con la R_{ox} [29]. En el caso de la muestra R-03 se obtuvo de manera uniforme la apertura parcial de los MWCNT (**Figura 4-7: e-f**).

En condiciones de oxidación como la de la muestra R-06 y más oxidantes (muestras R-09 y R-12), se logró la completa oxidación y apertura de los MWCNT, obteniéndose hojas de FLGO como las que se pueden observar en la **Figura 4-7: g-n**. El método Hummers no es completamente selectivo a la apertura longitudinal de los MWCNT [34], lo que da lugar a hojas de FLGO con una baja relación de aspecto; no obstante, también se observó la presencia de nanocintas cortas de óxido de grafeno ($1.4 \times 0.2 \mu\text{m}$ en la **Figura 4-7: g**) como resultado de la apertura longitudinal de algunos nanotubos. La muestra R-06 se compone de FLGO en forma de copos de 3-4 capas de grafeno (según XRD) y con un notable grado de desorden debido a las funcionalidades de oxígeno o bordes y planos expuestos en la red de carbono sp^2 . Una oxidación más severa de los MWCNT (muestras R-09 y R-12: **Figura 4-7: k-l** y **Figura 4-7: m-n**, respectivamente) dio lugar a la generación de grandes cantidades de grupos oxigenados y a DGS adheridas a los FLGO [1] provocando su amorfización. Por otra parte, el aumento de la R_{OX} (de 6 a 12) provocó un mayor número de pliegues en las hojas de FLGO que tendieron a su vez a la aglomeración.

En la **Figura 4-8** se presenta un esquema simplificado de las etapas de la formación de FLGO a través de la exfoliación química de MWCNT. El ataque con permanganato y la formación de grupos oxigenados promueve la ruptura de la red de carbono sp^2 de los planos expuestos de un MWCNT. Las capas exteriores de grafeno se separan por la formación de grupos “en plano” como hidroxilos y éteres y posteriormente por la intercalación de agua [33] (1). La exfoliación de las láminas de grafeno separadas (o intercaladas) implica la apertura previa de la capa enrollada exterior, lo que obliga a la ruptura de los enlaces σ de la red de grafeno. Esto último se diferencia del mecanismo de exfoliación del grafito que se lleva a cabo únicamente mediante la ruptura de las fuerzas de Van der Waals existentes entre las capas de grafeno (2). En cualquier caso, los planos que quedan expuestos tras la apertura de los planos exteriores que conforman el nanotubo están disponibles para un nuevo ataque con permanganato (3). Finalmente, la forma tubular del nanotubo desaparece, lo que resulta en la oxidación completa de las capas de grafeno internas, obteniéndose así un material de tipo nanocinta (4). La exfoliación efectiva de esta nanocinta resulta en hojas o *flakes* de FLGO (incluyendo GO

monocapa) y la posterior reducción de tamaño a fragmentos más pequeños (5), obteniéndose materiales con una alta relación borde/plano basal.

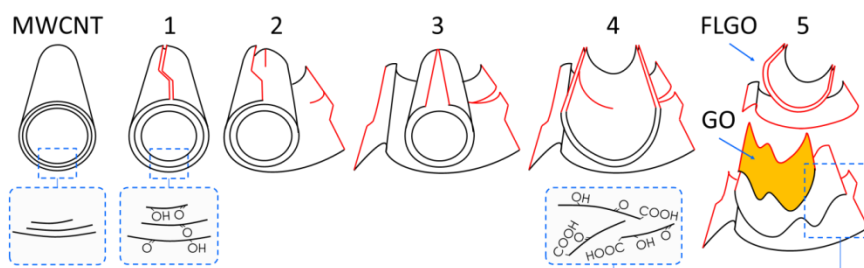
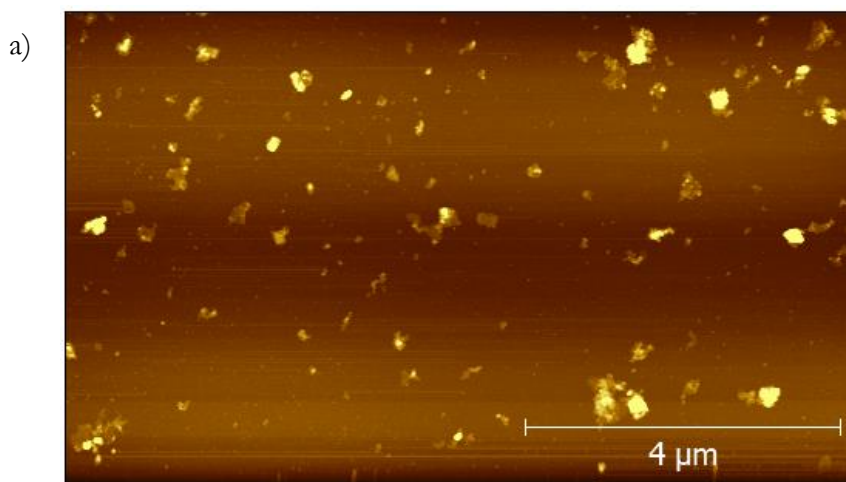


Figura 4-8 Esquema de las etapas de la formación de FLGO a partir de la exfoliación química de un MWCNT.

Una muestra representativa de MWCNT totalmente exfoliados (R-06) se caracterizó mediante AFM en modo de contacto, como puede verse en la **Figura 4-9: a** donde se observa la naturaleza bidimensional de esta muestra y su topografía. En la **Figura 4-9: b** se representa las distribuciones de altura (z) de las hojas de FLGO, obtenidas mediante la medición de la altura media y el área proyectada de cada hoja en una población dispersa de alrededor de 230 partículas en un área representativa de $7.3 \times 7.3 \mu\text{m}$. La muestra R-06 se compone principalmente de hojas de óxido de grafeno con una alta relación borde/base y menos de 5 capas ($z < 4 \text{ nm}$), suponiendo que cada capa de óxido de grafeno mide 0.8 nm de altura media de acuerdo con el d_{002} medido por XRD. Estos FLGO representaron el 60 % del área proyectada total del producto. Finalmente, en la **Figura 4-9: c** se representan perfiles de altura de tres ejemplos de FLGO, mostrando óxidos de grafeno mono-, bi- y tri-capas con una altura que varía de 0.8 a 2.35 nm .



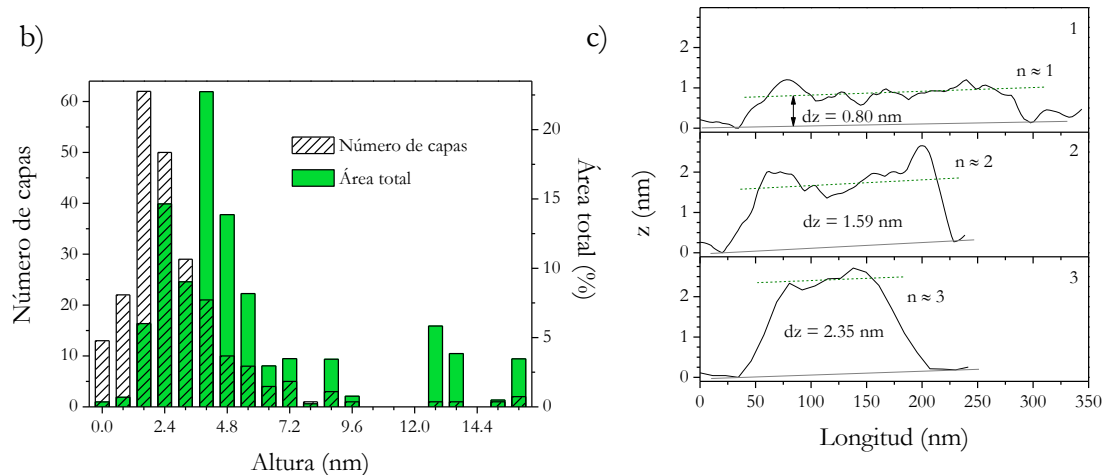


Figura 4-9 Resultados de AFM de la muestra R-06: a) imagen general de AFM, b) histogramas de distribución de altura de las hojas de FLGO; y c) perfiles de altura de individuos de óxidos de grafeno mono-, bi- y tri-capas.

4.1.2. Influencia de la distribución de diámetros de los MWCNT de partida

El presente apartado se centra en el estudio de la influencia de la utilización de MWCNT de diferente distribución de diámetros en la obtención de FLGO. Estos MWCNT se sintetizaron a partir de catalizadores soportados de Fe-Mo/MgO con diferentes relaciones Fe/Mo (1, 2 y 5) y se trataron con HNO_3 con el fin de reducir el elevado contenido en metal de los mismos (cenizas: 38-44 % en peso) y evitar, en la medida de lo posible, su contribución en los resultados. Estos MWCNT se caracterizaron exhaustivamente en el apdo. 3.2 del cap. 3. “Obtención y caracterización de nanofilamentos de carbono”, y se referencian como “MWCNT-X”, donde X representa el ratio Fe/Mo fijado en la preparación del catalizador empleado. Siguiendo esta consignación, los productos de la oxidación/exfoliación de los MWCNT anteriores se referencian como “FLGO-X”. El ratio Fe/Mo en el catalizador resultó ser muy influyente en los diámetros de los nanotubos de carbono obtenidos, los cuales presentaron las medias de diámetro: 17.7 ± 11.9 , 13.0 ± 8.4 y 8.6 ± 3.3 nm para MWCNT-1, -2 y -5, respectivamente, así como diferente estado estructural y contenido en grupos oxigenados. Para la oxidación se utiliza el R_{OX} óptimo ($R_{OX} = \text{KMnO}_4/\text{Muestra} = 10$, excluyendo el contenido en catalizador) determinado en el apartado anterior (apdo. 4.1.1).

Los catalizadores y su método de preparación (**Tabla 2-1**, apdo. 2.1.1), las condiciones de ensayo (**Tabla 2-2**, apdo. 2.1.2) y configuración de reacción para la síntesis de MWCNT mediante DCM (apdo. 2.1.2.2), así como los materiales de grafeno obtenidos de la oxidación/exfoliación (**Tabla 2-3**, apdo. 2.2) y el método de obtención (apdo. 2.2.1) se recogen en el cap. 2. “Experimental”. Esta parte del trabajo se recoge en el artículo [III] del compendio de publicaciones.

4.1.2.1. Caracterización físico-química

Como resultado de la oxidación/exfoliación de MWCNT, se observaron cambios drásticos en la termoestabilidad y en las propiedades estructurales y texturales de los FLGO obtenidos como se desprende de la **Figura 4-10**. Los difractogramas de los FLGO y los parámetros estructurales calculados se presentan en la **Figura 4-10: a** y la **Tabla 4-4**, respectivamente. El pico característico del grafito (002) observado en las muestras de MWCNT en *ca.* 26.2-26.3° (**Figura 3-19**, apdo. 3.2.2) se desplazó a 11.6-11.7° en las muestras de FLGO. Sin embargo, se observó la permanencia de un pequeño pico de (002) en la muestra de FLGO-5, el cual presenta un valor de d_{002} de 0.339 nm relacionado con un apilamiento turbostrático [3, 4]. Las capas de grafeno expandidas tuvieron una separación entre capas de *ca.* 0.76 nm relacionada con la inclusión de grupos funcionales oxigenados. Aunque poco evidente, se observó además una disminución de L_c para nanotubos de partida con mayores diámetros: la muestra de MWCNT-1 dió lugar a FLGO con apilamientos gráfiticos más pequeños ($L_c = 2.8$ nm) que corresponden al menor número de capas ($n = 4.7$). Por otra parte, el pico a 42.8° ($d = 0.21$ nm) corresponde al plano (100) relacionado con la estructura “en plano” del grafito hexagonal [4]. Este último pico permite el cálculo del tamaño cristalino basal del grafeno (L_a) a partir de la ecuación de Debye-Scherrer [35] (**Ecuación 2-4**, apdo. 2.3). A diferencia de L_c , L_a aumentó conforme lo hizo la distribución de diámetros: FLGO-1 > -2 > -5.

La estabilidad térmica de las muestras de FLGO se analizó mediante TGA con corriente de N₂ como se muestra en la **Figura 4-10: b**. Las pérdidas de peso a 900 °C fueron menores en los FLGO obtenidos a partir de MWCNT de menores diámetros: FLGO-5 = 49.2 % < FLGO-2 = 50.7 % < FLGO-1 = 53.6 %. La estabilidad térmica fue inversamente proporcional al contenido de oxígeno: el agua y los grupos lábiles

oxigenados se eliminaron a 100 y 200 °C, respectivamente, como se puede deducir de las curvas de DTG.

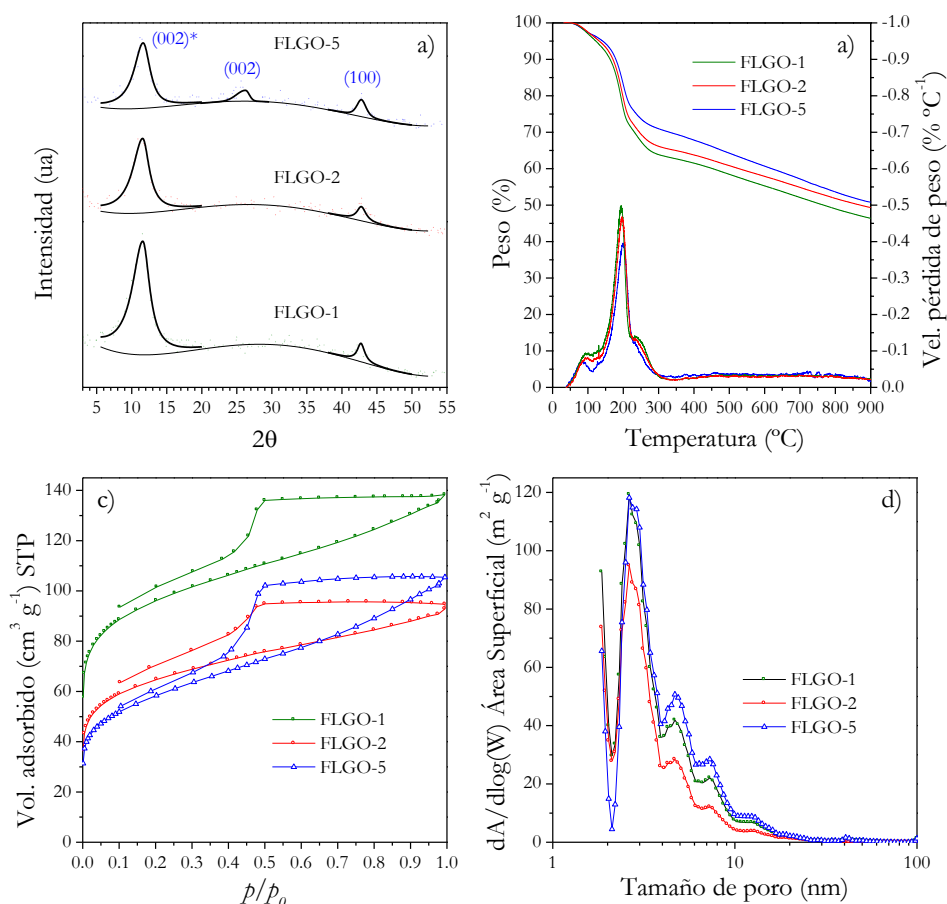


Figura 4-10 Caracterización físico-química de las muestras de FLGO; a) Difractogramas; b) TGA y DTG con corriente de N₂ con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹; c) isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K; d) distribuciones de tamaño de poro (NLDFT) obtenidas de la rama de desorción de las isothermas de N₂.

Tabla 4-4 Parámetros estructurales de los FLGO determinados mediante XRD.

Pico	Sample	Pos. (2θ)	I ^a	FWHM (rad)	d (nm)	L _c , L _a (nm)	n
(002)* (002)	FLGO-1	11.6 -	8.7 -	0.050 -	0.762 -	2.8 -	4.7 -
	FLGO-2	11.6 -	5.4 -	0.047 -	0.763 -	2.9 -	4.9 -
	FLGO-5	11.7 26.3	4.5 2.3	0.045 0.035	0.759 0.339	3.1 4.0	5.0 12.8
(100)	FLGO-1	42.7	9.6	0.020	0.212	14.9	-
	FLGO-2	42.8	8.9	0.025	0.211	12.3	-
	FLGO-5	42.8	9.4	0.025	0.211	12.0	-

* pico (002) desplazado. ^a Intensidad Integrada.

La **Figura 4-10: c-d** muestra las isothermas de adsorción de N₂ y distribuciones de poro de los FLGO obtenidos. Los parámetros texturales tales como el área superficial específica BET, el área de microporos y el volumen total de poros se recogen en la

autoreferencia al marcador no es válida.. Las isothermas de los FLGO conservan la forma observada para los MWCNT (tipo IV, **Figura 3-20: a**; apdo. 3.2.2), pero con un ciclo de histéresis que combina el tipo H3 original (exhibido por las muestras de MWCNT) y el tipo H2. Este último tipo muestra una rama de desorción muy pronunciada atribuida al bloqueo de los poros en un rango estrecho de cuellos de poro [36]. Por lo tanto, la histéresis resultante y el aumento significativo de la microporosidad (49-73 % de la superficie BET, ¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.) podrían atribuirse a la aparición de poros cuneiformes accesibles formados por capas de grafeno expuestas, y que dejan los apilamientos de grafeno internos accesibles al gas. Las áreas superficiales específicas BET de los FLGO aumentaron en función del MWCNT de partida, y fueron: 353, 236 y 209 m² g⁻¹ para FLGO-1, -2 y -5, respectivamente. La muestra FLGO-1 mostró la mayor área BET de acuerdo con una estructura más accesible como se observó por XRD. Por el contrario, la muestra FLGO-5 presentó la menor área superficial BET y la presencia de apilamientos gráfiticos. Por otro lado, la distribución de poros fue similar en los tres casos, reduciéndose la mesoporosidad (< 20 nm) asociada al entrecruzamiento de partículas en comparación con los MWCNT de partida (5-100 nm), lo que explicaría el volumen total de poros más bajo en los FLGO (0.15-0.21 cm³ g⁻¹).

Tabla 4-5 Parámetros texturales de los FLGO determinados mediante adsorción de N₂ a 77K.

	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	S_{mic}^b (m ² g ⁻¹)	V_t^c (cm ³ g ⁻¹)
MWCNT-1	353	259	0.214
MWCNT-2	236	157	0.147
MWCNT-5	209	103	0.163

^a Área superficial específica BET. ^b Área de microporos t-plot. ^c Volumen total de poros, medido a $p/p_0 = 0.994$.

En base a los resultados de XPS de los FLGO recogidos en la **Figura 4-11** y la **Tabla 4-6**, se puede observar claramente que los productos de la exfoliación de MWCNT con distribución de diámetros más amplia mostraron un mayor contenido en oxígeno, como revelaron tanto el espectro XPS general como la deconvolución de los componentes de la región C1s. Los ratios de C/O obtenidos de los espectros generales oscilaron entre 4 y 5.3 para FLGO-1 y FLGO-5, respectivamente. Debido al H₂SO₄ utilizado en la oxidación de los MWCNT se observó la presencia de un 0.6-0.8 % (at.) de S en los espectros generales, inferior a lo observado tras la oxidación/exfoliación de MWCNT de catalizadores

masivos (véase **Tabla 4-3**; apdo. 4.1.1.2). En cuanto a los grupos oxigenados anclados en la red de carbono sp^2 de las capas de grafeno, tanto los grupos basales (C-O) como los de borde (C=O) aumentaron junto con la distribución de diámetros de los MWCNT correspondientes. Esta intercalación de oxígeno produce la separación de las capas gráficas resultando en una mayor exposición de capas individuales de grafeno, explicando así el aumento en el área superficial de los FLGO obtenidos. FLGO-1, FLGO-2 y FLGO-5 conservaron un 47.5, 53.3 y 57.3 % (at.), respectivamente, de la estructura original de carbono sp^2 (enlaces C=C y C-C), la cual se deteriora mediante la irrupción de los diferentes grupos oxigenados superficiales.

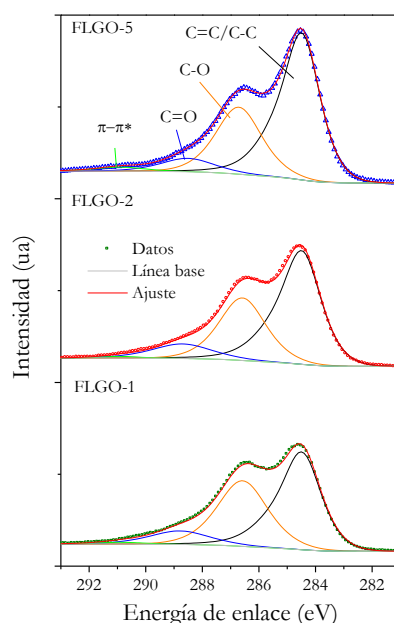


Figura 4-11 Deconvoluciones de la región C1s de los espectros XPS de los FLGO-X.

Tabla 4-6 Composición superficial XPS de los FLGO.

	<i>Componentes de C1s (%; at.)</i>				<i>Composición general (%; at.)</i>				
	C=C/C-C	C-O	C=O	$\pi-\pi^*$	C	O	N	S	C/O
FLGO-1	47.5	41.4	10.1	1.0	79.2	19.8	0.4	0.6	4.0
FLGO-2	53.3	35.4	10.6	0.7	79.8	18.9	0.6	0.7	4.2
FLGO-5	57.3	32.9	7.7	2.1	82.7	15.7	0.8	0.8	5.3

4.1.2.2. Caracterización morfológica

En cuanto a la morfología de las hojas de FLGO obtenidas, cuyas imágenes TEM se muestran en la **Figura 4-12**, éstas se pueden ver en forma de *flakes* o copos con apariencia

transparente y bidimensional, aunque es difícil de distinguir la formación de nanocintas rectas a simple vista. En cualquier caso, la formación de nanocintas estrechas de grafeno es difícil de asegurar debido al entrecruzamiento de las mismas [29], además del hecho de que el método Hummers es un proceso poco selectivo a la apertura longitudinal de los nanotubos [34]. Aparentemente, se logró la apertura completa de los MWCNT, aunque en la muestra FLGO-5 mantiene cierta apariencia tubular (**Figura 4-12: e-f**), lo que podría esperarse por el apilamiento grafitico presente en esta muestra, previamente detectado por XRD. Los FLGO obtenidos presentaron unas capas de grafeno más desplegadas conforme mayor era la distribución de diámetros en los MWCNT de partida, como se puede observar claramente para MWCNT-1 y -2 en la **Figura 4-12: a-b** y la **Figura 4-12: c d**, respectivamente.

Como se comentó anteriormente, la formación de FLGO mediante exfoliación química de nanotubos de carbono consta de diferentes etapas (**Figura 4-8**, apdo. 4.1.1.3). Según este proceso, cabría esperar que los nanotubos de mayor diámetro fueran más difíciles de abrir completamente [37]; sin embargo, de acuerdo con los resultados presentados en este apartado, esto no ocurre de esta manera. La apertura total de los nanotubos de carbono parece estar relacionada con la existencia de grupos oxigenados y defectos estructurales en la superficie de los nanotubos de partida. No obstante, ambas hipótesis podrían darse de manera simultánea, siendo el contenido en defectos el más influyente como se ha señalado a lo largo de la discusión. Aunque los nanotubos MWCNT-5 presentaron una mayor área superficial específica ($125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), también exhibieron una estructura menos defectuosa y menor superficie por nanotubo expuestas a la oxidación con permanganato. La exposición de paredes laterales de mayor superficie en los MWCNT de mayor diámetro, como en el caso de MWCNT-1, hace que presenten un área mayor de defectos en la red de grafeno de carbono sp^2 por nanotubo. Estos defectos incluyen tanto grupos oxigenados superficiales como defectos inherentes al tipo de nanotubo. Esto fue confirmado tanto por el mayor i) contenido en oxígeno medido por XPS como por la ii) menor estabilidad térmica determinada por TGA. Centrándonos en el ratio O/S_{BET} ($(\% \text{ at.})/(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$) como ejemplo, se tiene que: $\text{MWCNT-1} = 0.028 > \text{MWCNT-2} = 0.024 > \text{MWCNT-3} = 0.012$. Una posible explicación para este hecho es que conforme se parte de nanotubos de diámetros mayores, se tienen más puntos de

ataque para los iones permanganato y la intercalación de especies hacia las capas interiores de los nanotubos; por lo que se puede concluir que los nanotubos de mayor diámetro son más fáciles de abrir debido, en parte, a su mayor contenido de defectos superficiales.

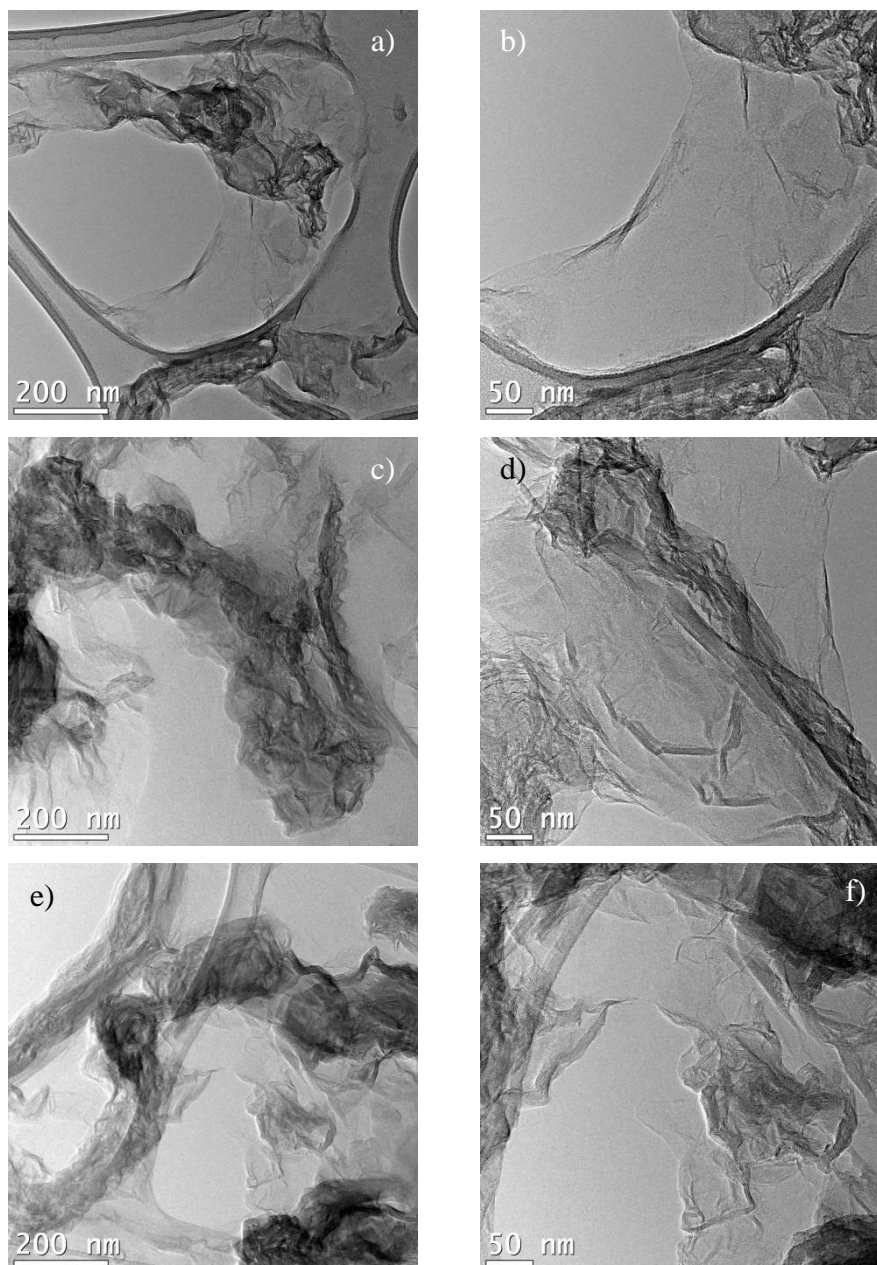


Figura 4-12 Imágenes TEM de a-b) FLGO-1; c-d) FLGO-2 y e-f) FLGO-5.

4.1.3. Reducción de suspensiones de FLGO en condiciones supercríticas

En este apartado se presenta un enfoque novedoso y sostenible para la reducción de materiales basados en óxido de grafeno a través del empleo de agua supercrítica e H_2 de la gasificación de glicerina en este medio. La glicerina es un reactivo de origen renovable

generado como subproducto del proceso de producción de biodiesel (1 tonelada por cada 9 toneladas de biodiesel), el cual presenta una baja toxicidad, muy bajo precio y una gran disponibilidad [38]. En la bibliografía se encuentran procesos de transformación de glicerina mediante gasificación en agua supercrítica (SCWG), la cual se lleva a cabo en un amplio rango de temperaturas (300-800 °C), presiones (25 a 45 MPa) y con/sin el uso de catalizadores, para la producción de hidrógeno, gas de síntesis o de intermedios de alto valor como la acroleína [39-49]. En este caso, se estudia la reducción sostenible de las hojas de FLGO mediante SCWG de glicerina, lográndose de forma simultánea, la reducción de FLGO y la valorización de la glicerina en hidrocarburos de alto valor añadido y productos gaseosos como H₂, CH₄, CO₂ y CO.

La suspensión de FLGO se obtuvo a partir de MWCNT producidos por DCM utilizando el catalizador masivo Fe-Mo/MgO (63.2:5.1:31.6). La composición y preparación de este último, las condiciones de ensayo y la configuración de reacción para la síntesis de nanotubos mediante DCM se recogen en el cap. 2. “Experimental”. Igualmente, se puede encontrar una caracterización extensa de los mismos a lo largo del apdo. 3.1. Por otro lado, el material de grafeno obtenido de la oxidación/exfoliación (**Tabla 2-3**, apdo. 2.2) y el método de obtención (apdo. 2.2.1) se recogen en el cap. 2. “Experimental”.

Respecto a la obtención de FLGO reducido (rFLGO), cuyos ensayos (**Tabla 2-4**) y procedimiento experimental (apdo. 2.2.3.2) se describen en detalle en el cap. 2. “Experimental”, se partió de una mezcla de FLGO y disolución de glicerina en agua 2 M que garantiza la presión adecuada para alcanzar las condiciones supercríticas del agua (230 bar) a 400 y 500 °C en ensayos de 2 h en el reactor discontinuo (*microbomb reactor*) descrito en el apdo. 2.2.3.2. Estos rFLGO se denotarán en el presente apartado como “G-rFLGO-400” y “G-rFLGO-500”, respectivamente. Se realizaron además ensayos adicionales en SCW (sin glicerina: “W-rFLGO-400” y “W-rFLGO-500”) y en blanco (glicerina/agua sin FLGO: “Blanco-400” y “Blanco-500”) con el fin de determinar el efecto de la glicerina en el proceso.

Esta parte del trabajo se recoge en el artículo [V] del compendio de publicaciones, y corresponde al trabajo realizado en una estancia de investigación en el *Chemical Engineering Department* del *Imperial College London* (Reino Unido) bajo la tutela del Dr. Marcos Millán Agorio, en la que se llevaron a cabo los ensayos de reducción de óxido de grafeno en

condiciones supercríticas y se caracterizaron los productos gaseosos y líquidos de la reducción.

4.1.3.1. Caracterización físico-química

La exposición de FLGO tanto a SCW como a los productos de la gasificación de glicerina en SCW dio como resultado cambios significativos en su textura, comportamiento térmico y estructura según lo revelado mediante adsorción de N₂, TGA y XRD, respectivamente (**Figura 4-13**). Sobre la base de los resultados de fisorción N₂ mostrados en la **Figura 4-13: a**, las muestras de FLGO y rFLGO exhibieron isotermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC [36], típicas de sólidos mesoporosos, con un ciclo de histéresis que se cierra a presiones relativas de $p/p_0 = 0.45$, y evoluciona desde el tipo H2 en el caso de FLGO a una combinación de los tipos H2 y H3 en las muestras reducidas; ambos corresponden a estructuras porosas complejas en las que son importantes los efectos de red. La caída a $p/p_0 = 0.55-0.6$ tras un equilibrio de saturación en la rama de desorción es mayor en el caso de la histéresis de tipo H2, y se atribuye al bloqueo de los poros en sus cuellos [36]. Además, la histéresis de tipo H3 se da con agregados no rígidos de partículas con forma de placas donde la condensación tiene lugar en los espacios capilares entre placas paralelas o capilares abiertos de tipo rendija [36]. Las áreas superficiales BET (recogidas en la **Tabla 4-7**) se incrementaron después de la reducción desde 42 m² g⁻¹ en los FLGO de partida hasta 84 y 191 m² g⁻¹ tras SCWG de glicerina y SCW a 400 °C, y 155 y 215 m² g⁻¹ a 500 °C, respectivamente. No obstante, aunque la muestra G-rFLGO presenta un aumento significativo de área superficial, éste es menor que la alcanzada con SCW (muestras W-rFLGO). Como se discutirá más adelante, la mayor reducción de GO por gasificación de glicerina produce un mayor reapilamiento y plegado de las capa de grafeno de los FLGO de partida. La **Figura 4-13: b** muestra las distribuciones de tamaño de poro de la rama de adsorción analizada mediante la teoría funcional de la densidad no local (NLDFT). Los tratamientos de reducción en condiciones supercríticas desarrollaron la micro (1-2 nm) y mesoporosidad del FLGO, siendo este hecho más pronunciado en el caso de las muestras de W-rFLGO: las muestras de W-rFLGO alcanzaron hasta los 42 m² g⁻¹ y 0.5 cm³ g⁻¹ de área superficial de microporos y volumen total de poros, respectivamente, respecto de los 11 m² g⁻¹ y 0.035 cm³ g⁻¹, respectivamente, medidos en el FLGO original (ver **Tabla 4-7**). Además, se

encontraron microporos ligeramente más estrechos para las muestras de W-rFLGO (~ 1.3 nm) en comparación con las de G-rFLGO (~ 1.5 nm). Los microporos se atribuyen a microdefectos generados tras la eliminación de algunos grupos oxigenados, mientras que los mesoporos (2- 60 nm) se atribuyen a defectos estructurales, superposición de hojas y formación de agregados. Estos son responsables de la diferencia entre las áreas superficiales medidas y las teóricas para hojas de grafeno aisladas y completamente exfoliadas ($\sim 2,620$ m² g⁻¹) [50].

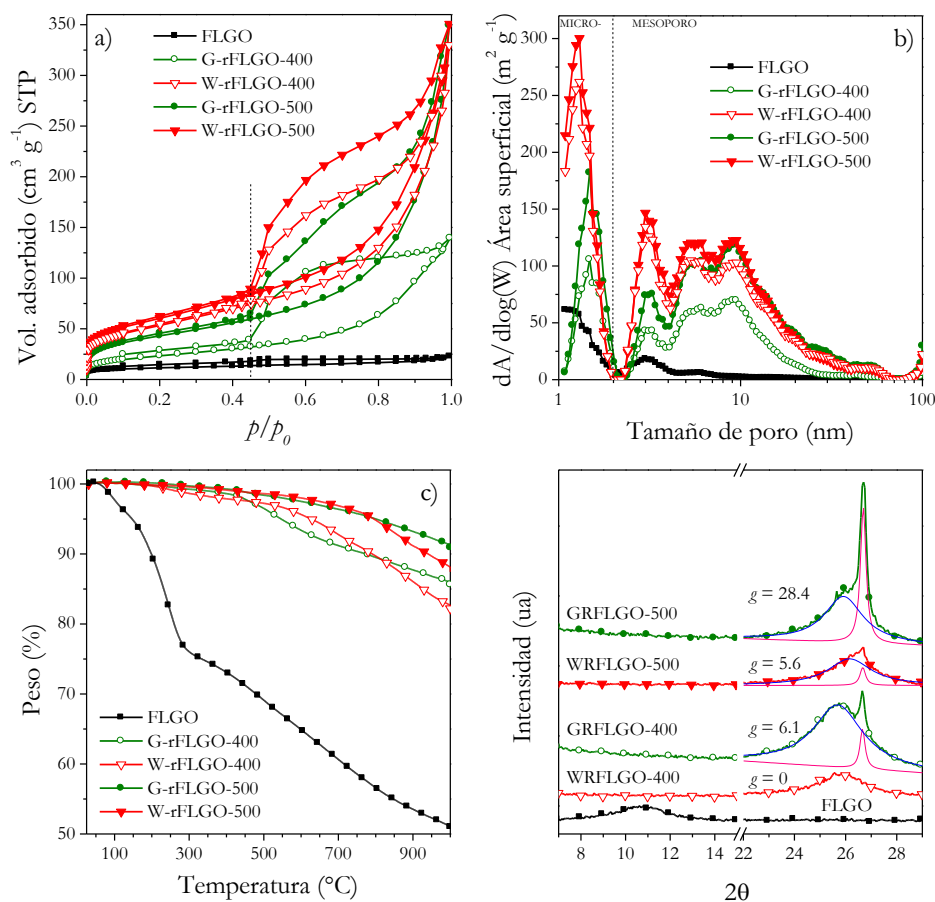


Figura 4-13 Caracterización físico-química de las muestras de FLGO y rFLGO; a) Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K; b) distribuciones de tamaño de poro mediante NLDFT; (c) comportamiento térmico en corriente de N₂ a 5 °C min⁻¹; (d) difractogramas: incluye deconvolución y grado de grafitización.

En cuanto a la estabilidad térmica de las muestras, ésta se analizó por TGA. La **Figura 4-13: c** muestra la pérdida de peso en función de la temperatura para las muestras de FLGO y rFLGO para una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en atmósfera de N₂. Antes de los 300 °C se registró un 25 % de pérdida de peso en los FLGO, que se atribuye

a la liberación de las moléculas de agua intercaladas entre las capas de óxido de grafeno (hasta los 100 °C) y la evolución de los grupos oxigenados lábiles a CO y CO₂ desde los 150 °C en adelante [28]. Pasados los 300 °C tiene lugar la eliminación de grupos funcionales de oxígeno más estables. En el caso de las muestras reducidas, la pérdida de peso antes de los 400 °C es mínima, lo que indica que la mayor parte de los grupos funcionales oxigenados fueron eliminados tras el proceso de reducción en condiciones supercríticas tanto en presencia como en ausencia de glicerina. La muestra de G-rFLGO mostró una resistencia a la temperatura ligeramente mayor logrando unos ratios de carbono residual (residuo a 1000 °C) del 86.0 y 91.3 % a temperaturas de reducción de 400 y 500 °C, respectivamente, respecto de los 82.7 y 88.1 % obtenidos para la muestra de W-rFLGO. Esto puede ser debido a una mayor restauración grafitica y desoxigenación con el incremento de las fuerzas de Van der Waals entre las capas de grafeno [51].

Tabla 4-7 Parámetros texturales y composición superficial de FLGO y rFLGO.

	Fisiorción de N ₂			Análisis XPS; componentes de C1s (% at.)					
	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{mic} ^b (m ² g ⁻¹)	V _t ^c (cm ³ g ⁻¹)	C=C/C-C	C-O	C=O	π-π*	O ^d	C/O ^d
FLGO	42	11	0.035	47.6	45.4	6.7	0.3	30.3	2.3
G-rFLGO-400	84	16	0.216	95.3	~0.0	3.3	1.4	3.3	29.1
W-rFLGO-400	191	42	0.510	76.1	16.3	4.2	3.4	14.5	5.9
G-rFLGO-500	155	26	0.540	86.3	5.1	4.6	4.0	8.1	11.4
W-rFLGO-500	215	47	0.542	80.9	7.3	6.4	5.5	11.2	8.0

^a Área superficial específica BET. ^b Área de microporos NLDFT. ^c Volumen total de poros medida a $p/p_0 = 0.996$. ^d Deconvolución de la región C1s.

En la **Figura 4-13: d** se presentan los difractogramas de las hojas de FLGO antes y después de la reducción. Como resultado del tratamiento de oxidación/exfoliación de los MWCNT, la intercalación de grupos oxigenados genera hojas de FLGO con capas de grafeno bien separadas. El pico de difracción del plano basal (002) del grafito (centrado a un 2θ de 26.5° en los MWCNT; $d_{002} = 0.336$ nm) se encuentra desplazado hasta los 10.7° en las hojas de FLGO obtenidas de la exfoliación, correspondiendo a un espaciado interplanar de 0.830 nm comúnmente atribuido a óxido de grafito u óxido de grafeno. La reducción supercrítica recupera el pico (002) a 25.7-26.3° a costa del pico (002)* desplazado debido al acercamiento de las capas de grafeno tras la eliminación de los grupos oxigenados intercalados. Con la reducción a alta temperatura (500 °C) se observa

la contribución de dos picos en los patrones de XRD (en la **Figura 4-13: d** se incluye la deconvolución de estos picos mediante ajuste con curvas lorentzianas), siendo este hecho más pronunciado en el caso de G-rFLGO. Estos picos corresponden a dos tipos de estructuras cristalinas: grafito desordenado o turbostrático a $25.7-26.3^\circ$ y grafito hexagonal a 26.7° con diferentes grados de apilamiento estructural y espaciado interplanar: 0.340-0.346 y 0.334 nm, respectivamente [4]. Esto sugiere la coexistencia de hojas corrugadas o desordenadas de FLGO y regiones de apilamiento grafitico [52]. El grado de grafitización, g (incluido en la **Figura 4-13: d**), se midió en este caso como el ratio de las áreas integradas de las contribuciones grafitica (A_{graf}) y turbostrática (A_{turb}) como: $g = (A_{graf} / (A_{turb} + A_{graf})) \times 100 \%$ [53]. Como se puede observar, el grado de grafitización fue mayor en las muestras de G-rFLGO alcanzándose el 28.4 % a 500 °C. La severidad del tratamiento mediante SCWG de glicerina dio como resultado la formación de dominios de grafito por reapilamiento de capas de grafeno debido tanto a fuertes interacciones $\pi-\pi$ como a fuerzas de Van der Waals entre los planos basales de grafeno y moléculas de agua intercaladas [28, 54-56]. En todos los casos, la reducción causó un aumento en el número de capas de grafeno medido mediante XRD ($L_c / d_{002} + 1$) desde 4 en el FLGO de partida ($L_c = 3.1$ nm) hasta *ca.* 10 capas en las muestras de rFLGO ($L_c = 3.4-4.4$ nm).

Las imágenes de TEM mostradas en la

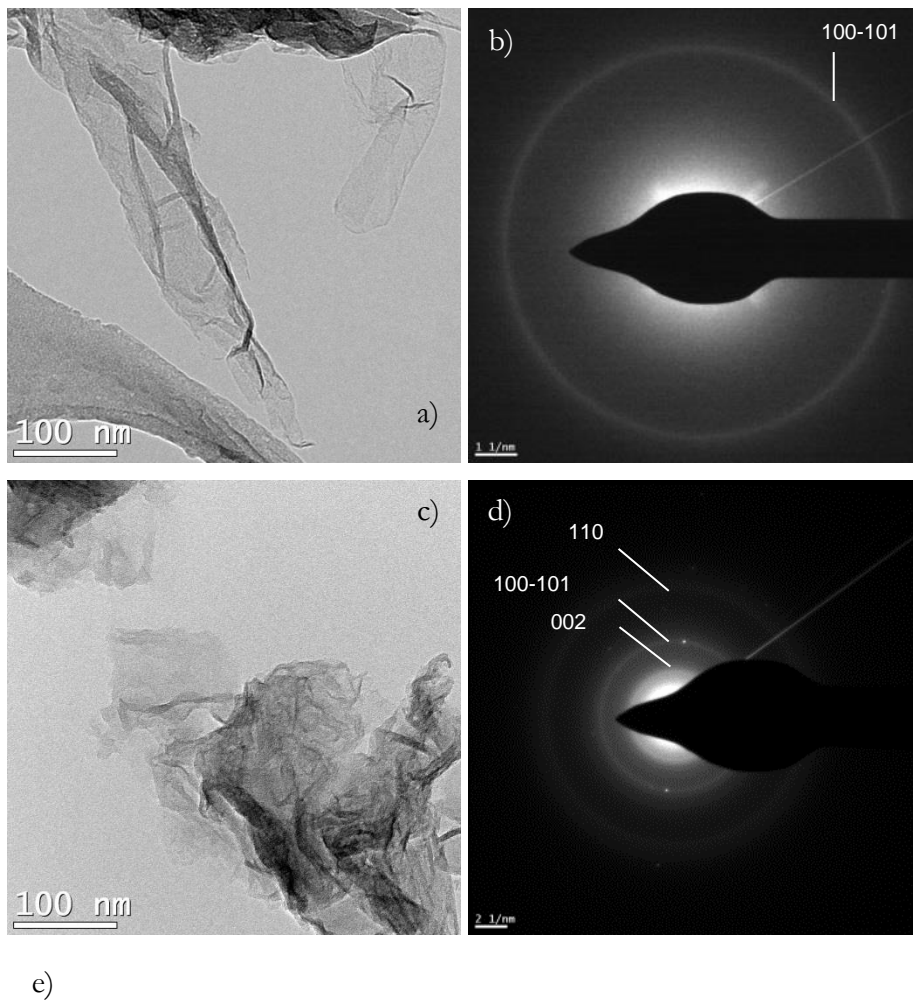
Figura 4-14 revelan la morfología transparente y bidimensional de las muestras de FLGO y rFLGO, mostrando estructuras plegadas de tamaño micrométrico. La estructura 2D del grafeno es termodinámicamente estable a través de la flexión y formación de pliegues [57, 58]. En consecuencia, tanto FLGO como rFLGO exhiben estructuras onduladas y enrolladas. Sin embargo, la muestra de FLGO (

Figura 4-14: a-b) presenta hojas de grafeno más planas y rugosas debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo y epóxido en los planos basales de las mismas [59]. El apilamiento grafitico multicapa (002), previamente identificado en la deconvolución de los patrones XRD (véase **Figura 4-13: d**), puede visualizarse en la imágenes TEM como la columna vertebral de la que emergen las hojas arrugadas de grafeno. Además de la formación de pliegues, también se observó la agregación de las hojas grafeno tras la

reducción. Los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) que acompañan a la

Figura 4-14 muestran los patrones de anillos formados por la acumulación y unión de puntos, los cuales son típicos de muestras policristalinas con granos orientados al azar [60]. Sobre los anillos de difracción de las muestras de G-rFLGO (marcados en la

Figura 4-14: h) pueden observarse algunos puntos brillantes diferenciados, correspondientes a la simetría séxtuple del apilamiento en el grafito [60, 61].



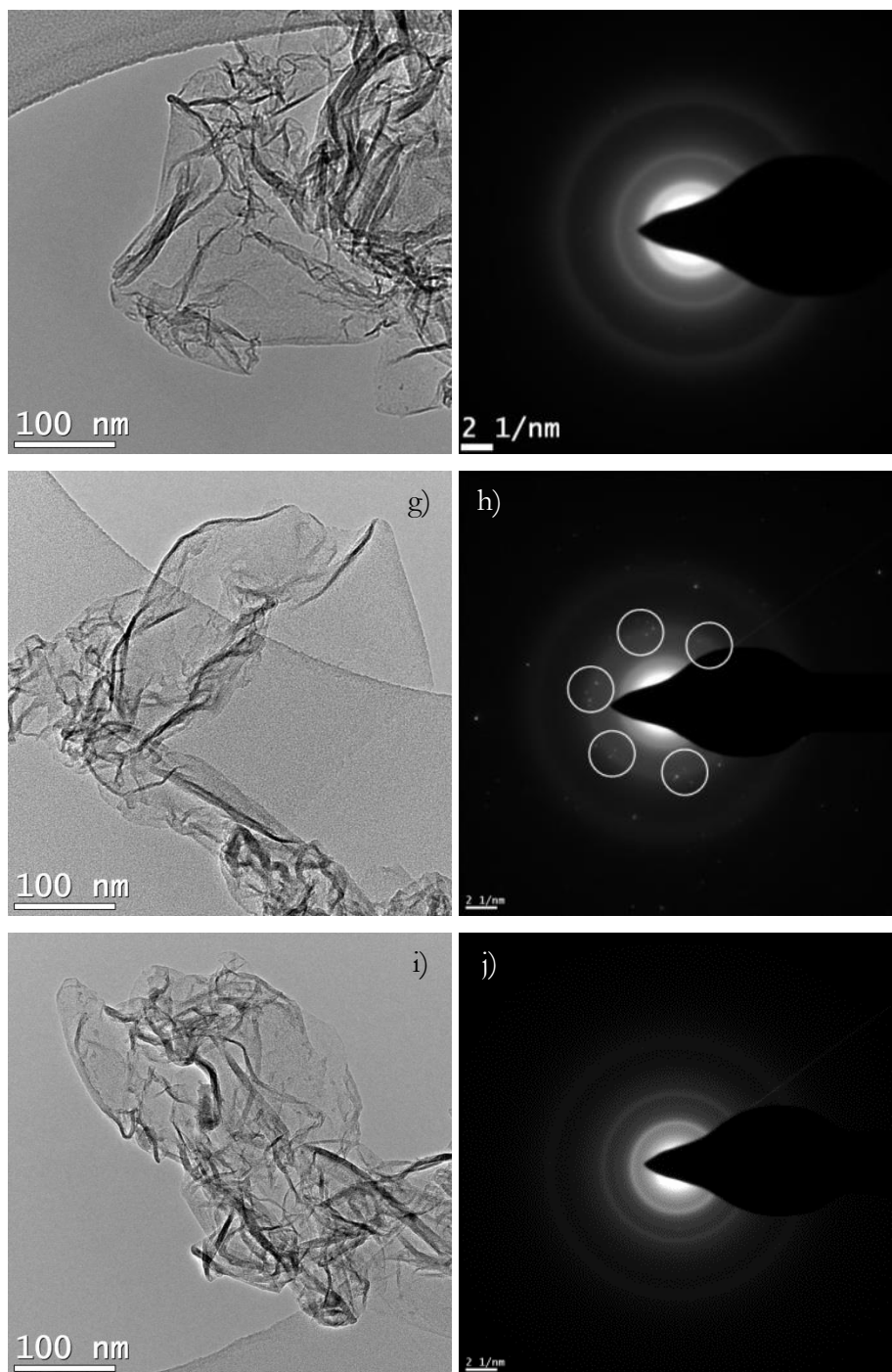


Figura 4-14 Imágenes TEM y patrones SAED de (a-b) hojas de FLGO; (c-d) G-rFLGO-400; (e-f) W-rFLGO-400; (g-h) G-rFLGO-500 y (i-j) W-rFLGO-500.

La cuantificación de la composición superficial, del contenido de oxígeno atómico y de la relación C/O de las muestras de FLGO y rFLGO se realizó mediante análisis XPS. Como se muestra en la **Figura 4-15**, se deconvolucionó la región C1s de los espectros de XPS mediante el ajuste por curvas gaussiana/lorentziana (40:60) de sus componentes: carbono gráfico sp^2 (C=C) y con hibridación sp^3 (C-C) que se combinaron en un pico asimétrico

a 284.5 eV [62], enlaces C-O en hidroxilos (C-OH) y epóxidos (C-O-C) a 286.1-286.8 eV, y enlaces C=O en carbonilos (C=O) y carboxilos (O=C-OH) a 288.1-289.0 eV. Las muestras de rFLGO presentaron además un pico adicional a 290.9 eV atribuido a la transición electrónica π - π^* . La composición atómica, contenido en oxígeno y la relación C/O calculados de la deconvolución de la región C1s de FLGO y rFLGO se resumen en la **Tabla 4-7**. Las hojas de FLGO con un contenido de oxígeno inicial del 30.3 % at. (C/O \sim 2.3) se redujeron de manera efectiva por la eliminación de grupos funcionales oxigenados a rFLGO con contenidos de oxígeno que van desde el 14.5 % at. hasta valores tan bajos como del 3.3 % at.. Además, la reducción de FLGO vino acompañada por la consiguiente recuperación de la red de carbono sp^2 y la aparición inherente de las transiciones π - π^* . En consecuencia, se obtiene un notable incremento de la relación de C/O para W-rFLGO y G-rFLGO. Además, los tratamientos con agua supercrítica, y aún más con la gasificación de glicerina en este medio, eliminan tanto los grupos oxigenados basales (hidroxilos y epóxidos) como los de borde (carbonilos y carboxilos). Respecto al efecto de la temperatura, la gasificación de las hojas de FLGO durante la reducción se da en mayor medida a 500 °C (con la consiguiente formación de CO₂) [63, 64], lo que implica una reoxidación de la superficie de carbono y explicaría la menor relación C/O alcanzada para en la muestra G-rFLGO-500. En cualquier caso, la SCWG de glicerina logra una mayor eliminación de los grupos oxigenados y una mayor restauración de la red conjugada de carbono sp^2 que el método de reducción de SCW y los métodos publicados anteriormente de reducción sostenibles (3.1-18.6) [65, 66] o basados concretamente en estrategias hidrotermales (5.3-5.8) [67-69], e incluso los publicados con hidracina (10.3-11.5) [28, 70].

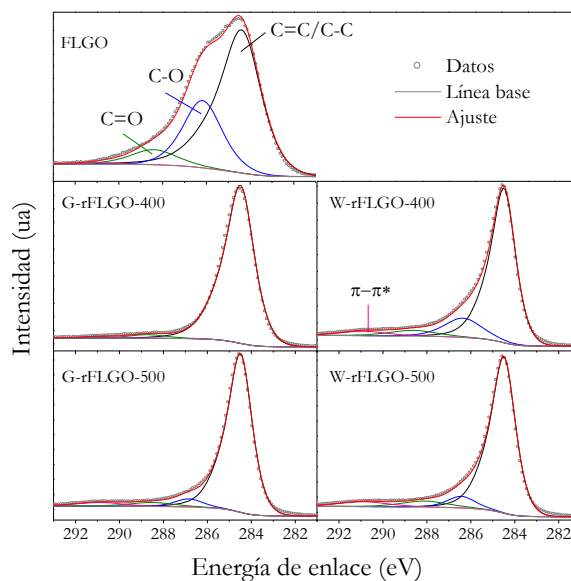


Figura 4-15 Deconvolución de las regiones C1s de los espectros de XPS de las hojas de FLGO y rFLGO.

4.1.3.2. Caracterización de los productos gaseosos y líquidos

La composición del gas obtenido tras las diferentes reacciones de reducción se analizó por cromatografía de gases con el objetivo de evaluar el rendimiento a gas en la reducción de FLGO en agua o glicerina/agua en condiciones supercríticas (véase **Figura 4-16**). La fracción de gas se compuso principalmente de H₂, CO, CO₂ y CH₄ en proporciones variables. Como era de esperar, se obtuvo un mayor rendimiento a gas a temperaturas más altas (500 °C), debido a la mayor producción de H₂, CO₂ y CH₄. Por el contrario, el rendimiento de CO disminuyó a 500 °C. El aumento de la producción de gas y la distribución de sus componentes tienen su origen en la SCWG de glicerina y la reacción de WGS (Water Gas Shift; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) que conduce a H₂ y CO₂ adicionales por el consumo de CO [46]. Además, las temperaturas más altas favorecen las reacciones de radicales libres que también generan un mayor rendimiento a gas [40, 46]. El CH₄, a su vez, se produce además por la pirólisis de compuestos intermedios de la glicerina o por reacciones de metanación ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) [46]. Respecto a las reducciones con SCW (muestras W-rFLGO), los rendimientos a gas son mucho más bajos y los productos gaseosos se componen principalmente de H₂ y CO₂ como resultado de la gasificación de las hojas de FLGO y/o la evolución de los grupos oxigenados de las mismas. También se detectaron cantidades muy bajas de CO y CH₄.

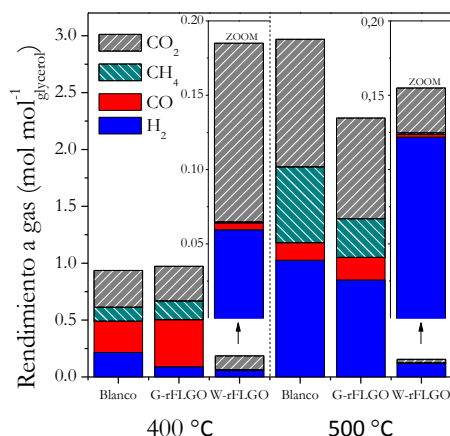


Figura 4-16 Rendimientos a gas tras la reducción de FLGO por medio del SCW (muestras W-rFLGO) y de la SCWG de glicerina (muestras G-rFLGO) a 400 y 500 °C. Se incluyen los blancos (SCWG de glicerina sin la presencia de FLGO) para ambas temperaturas, y la ampliación de los rendimientos de las muestras de W-rFLG para facilitar su comparación.

Por lo tanto, el H₂ producido de la gasificación de la glicerina y la presión autógena generada en el reactor autoclave mejoran el efecto del SCW en la reducción de FLGO a tenor de las diferencias entre G-rFLGO y W-rFLGO de acuerdo con la caracterización fisicoquímica anterior y al ratio C/O obtenido. Se ha publicado anteriormente que la presión y la atmósfera de H₂ mejoran la reducción GO [69]. El consumo de H₂ en la reducción por gasificación de glicerina se calculó en *ca.* 0.1 mmol mmol⁻¹ de FLGO a ambas temperaturas (calculada por diferencia entre las producciones de H₂ de los G-rFLGO y sus blancos). El excedente H₂ obtenido, especialmente a 500 °C, podría ser utilizado para reducir cantidades adicionales de hojas de FLGO. Este hecho implicaría una mejora en la operación en continuo ya que la alimentación agua/glicerina permitiría procesar una mayor cantidad de FLGO que solamente el agua supercrítica.

Además de los gases procedentes de la glicerina y la gasificación de FLGO, los productos líquidos de la reacción de reducción se recuperaron y se analizaron por cromatografía (**Figura 4-17**). Los componentes se clasifican por grupos y se listan en la **Tabla 4-8**. Los productos líquidos de la reducción de FLGO en SCW (sin glicerina, muestras: W-rFLGO-400 y W-rFLGO-500) no pudieron medirse debido a la baja cantidad recuperada (dos órdenes de magnitud menor (en peso)).

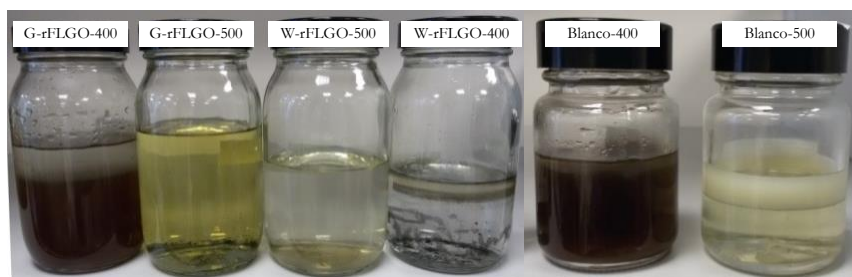


Figura 4-17 Fotografías de los productos líquidos tras la eliminación de los sólidos mediante centrifugación (incluyen el solvente de extracción: $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$).

Tabla 4-8 Productos líquidos de los blancos y de la reducción de FLGO mediante gasificación de glicerina en SCW (medición cualitativa: ✓ = poco, ✓✓ = bastante, ✓✓✓ = mucho).

	<i>Blanco-400</i>	<i>Blanco-500</i>	<i>G-rFLGO-400</i>	<i>G-rFLGO-500</i>
Fenol y alquilfenoles			✓✓	✓✓
Cresol / <i>p</i> -cresol			✓	✓
Furanos			✓	✓
PAH (incluyendo naftaleno, alquilnaftaleno y compuestos poliaromáticos con 3 o más anillos)	✓	✓	✓✓	✓✓✓
Ftalato (incluyendo alquilftalatos)	✓	✓	✓	✓
Hidrocarburos de cadena larga (C7-C31, incluyendo alquilalcanos)	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓

La gasificación de glicerina en SCW (reacciones con o sin FLGO) promovió la aromatización y la policondensación de la glicerina en hidrocarburos alquilados y no alquilados de cadena larga (C12-C31), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y ftalatos. La aromatización de la glicerina ha sido publicada anteriormente para catalizadores ácidos como zeolitas, pudiendo formar alquilaromáticos (principalmente C8-C10) [71], y benceno y alquilbencenos (principalmente tolueno, xileno y trimetilbencenos) [72]. Todos estos productos aparecieron en mayores cantidades con la presencia de FLGO en la reacción, que además dio lugar a la formación de compuestos basados en fenol, cresol y furano. La formación de cadenas de carbono lineales a partir de grafeno fue publicado con anterioridad por Iijima *et al.* [73], pero en este caso, el FLGO introducido en el sistema podría catalizar su formación a partir de glicerina en SCW debido al aumento observado. En resumen, la alta eficacia de reducción combinada con el uso de un producto químico valorizable y sostenible como la glicerina hacen de la gasificación de glicerina en SCW un método muy interesante para la reducción de GO y la producción simultánea de H_2 , gas de síntesis y otros hidrocarburos valiosos.

4.2. MATERIALES GRAFÉNICOS DE LA EXFOLIACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO

En este apartado se describen los resultados de la oxidación/exfoliación de CNF de tipo *fishbone* (caracterizadas en el apdo. 3.2) para la obtención de materiales grafénicos en base a una extensa caracterización físico-química de los materiales de carbono implicados. Con este objetivo se estudian tanto el grado de oxidación y tiempo de sonicación implicados en la eficiencia de la exfoliación de las nanofibras de carbono para la obtención de diferentes productos: CNF expandidas (apdo. 4.2.1); y hojas de FLGO y *quantum dots* de óxido de grafeno (GOQD) (apdo. 4.2.2), que se separaron eficazmente mediante centrifugación diferencial degresiva (apdo. 4.2.2.1). Por otro lado, los GOQD junto con las nanohojas de FLGO, además de someterse a reducción con agua sobrecalentada (apdo. 4.2.2.2), son debidamente caracterizados atendiendo a sus propiedades ópticas (apdo. 4.2.2.3).

4.2.1. Obtención de CNF expandidas

Tanto el ratio de oxidación como el tiempo de sonicación son dos parámetros de operación influyentes en la eficiencia de la exfoliación del grafito [74-76]. En este sentido y dentro de la exfoliación de nanofibras de carbono para la obtención de materiales de grafeno se han utilizado ratios de oxidación de 6 y 8.6 y tiempos de sonicación de 60 y 120 min. Las condiciones de partida (tratamiento A) de R_{OX} y tiempo de sonicación se tomaron de acuerdo a las condiciones de obtención de FLGO a partir de nanotubos de carbono de pared múltiple ($R_{OX} = 6$, incluyendo el contenido en catalizador, y 1 h, respectivamente) cuyos resultados pueden encontrarse en el apdo. 4.1.1 del presente capítulo. Debido a un mayor contenido en carbono en el caso de las CNF de partida, se estudió el aumento de la R_{OX} a 8.6 (tratamiento B) y el tiempo de sonicación hasta los 120 min (tratamiento C) con el fin de asegurar la completa intercalación de oxígeno en los cristales de grafito de las CNF. El método de oxidación/exfoliación de nanofibras empleado se describe en el apdo. 2.2.2 del cap. 2. “Experimental”. Esta parte del trabajo se recoge en los artículos [VI] y [VII] del compendio de publicaciones.

En el apdo. 3.2 se muestra la caracterización estructural y morfológica de las CNF de tipo *fishbone* utilizadas, caracterizadas como estructuras tubulares con una distribución de diámetro de 38.4 ± 14.5 nm, y con una conformación compuesta por conos de grafeno

apilados a un ángulo α de $30.1 \pm 6.4^\circ$ respecto del eje longitudinal de la nanofibra. Como ocurriera con la oxidación/exfoliación de nanotubos, los tratamientos de oxidación producen la intercalación de grupos oxigenados en la estructura de grafito de la CNF tal y como se puede ver en los difractogramas expuestos en la **Figura 4-18: a**, donde parte del pico de grafito (002) se ha desplazado hacia la formación del pico de óxido de grafito/grafeno (002)* a $10.9-11.8^\circ$ conforme aumentan tanto la R_{OX} como el tiempo de sonicación. Esto queda de manifiesto teniendo en cuenta la relación I_{002}/I_{002^*} (relación de las intensidades integradas de los picos (002) y (002)*; incluida en la **Figura 4-18: a** para cada difractograma) como referencia del grado de transformación del apilamiento original de los cristales de grafito en la nanofibra hacia mayores espaciados interplanares: el espaciado interplanar se expande desde 0.340 nm en la CNF original hasta valores que van desde 0.75 nm hasta 0.82 nm en los materiales tratados. De este modo, la estructura cristalina resultante de los tratamientos A y B muestra la presencia conjunta de los dos espaciados mencionados lo que implicaría la formación de nanofibras de óxido de grafeno (GONF) o nanofibras expandidas. Por otro lado, el tratamiento C conduce a la casi completa intercalación y oxidación de las capas de grafeno de la estructura original de grafito. Teniendo en cuenta una separación de la suspensión resultante de los diferentes tratamientos mediante centrifugación a 2000 rpm, los sobrenadantes presentan una menor presencia del pico (002) que corresponde a valores más pequeños de L_c .

En cuanto a las suspensiones de CNF expandidas, existe una clara relación entre la distribución de tamaños de partícula (diámetros hidrodinámicos calculados mediante DLS: *dynamic light scattering*) y la severidad del tratamiento de oxidación/exfoliación (i. e., más oxidación y tiempo de sonicación) como se puede ver en la **Figura 4-18: b**: el tratamiento C da lugar a una mayor exfoliación de las nanofibras de carbono dando lugar a nanofibras expandidas con una distribución de tamaños de partícula hacia tamaños más pequeños que en el caso de las obtenidas con los tratamientos B y C. Sin embargo, no se debe olvidar que la técnica de DLS da el diámetro de una esfera que difunde de la misma manera que las partículas medidas, i. e., un radio hidrodinámico, que incluye una delgada capa de dipolo eléctrico de disolvente adherido a su superficie haciendo que el diámetro hidrodinámico sea siempre mayor que el tamaño estimado por TEM. Como se verá en el

apartado siguiente, los planos de grafeno de pequeño tamaño exfoliados de las CNF permanecieron en el sobrenadante tras centrifugación a 2000 rpm de las suspensiones.

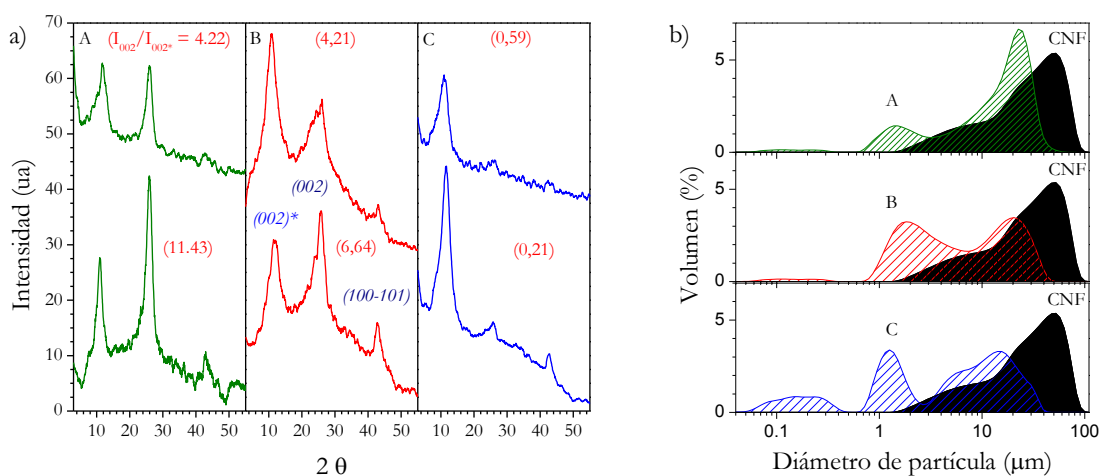


Figura 4-18 a) Difractogramas de las fracciones de CNF tras los tratamientos A, B y C y separación a 2000 rpm: *arriba*: sobrenadantes, *abajo*: precipitados; b) distribución de volumen mediante DLS de las fracciones de las CNF tratadas (correspondientes a los precipitados a 2000 rpm) respecto de la CNF de partida.

La **Figura 4-19** muestra las isothermas de adsorción de N_2 de las CNF antes y después de los tratamientos A, B y C. Los parámetros texturales tales como el área superficial específica BET, el área de microporos y el volumen total de poros se recogen en la **Tabla 4-9**. Las isothermas de las CNF tratadas conservan la forma observada para las CNF de partida (tipo IV, según la IUPAC [36]), pero con ciclos de histéresis diferentes. En función de la severidad del tratamiento se pueden observar ciclos de histéresis de tipo H3 para la muestra A, coincidiendo con el tipo mostrado en la CNF original, y de tipo H4 para las muestras B y C. Este último tipo muestra una rama de adsorción similar a la del tipo H3 pero con una adsorción más pronunciada a bajas p/p_0 asociada con el llenado de microporos, por lo que es frecuente en isothermas de carbonos micro-mesoporosos [36]. Por lo tanto, la histéresis resultante y el aumento significativo de la microporosidad (S_{mic} , **Tabla 4-9**) podrían atribuirse a la aparición de poros cuneiformes accesibles formados por la separación de los conos apilados que conforman la nanofibra, y que serían los responsables de los d_{002}^* calculados. Las áreas superficiales específicas BET de las CNF tratadas fueron similares a las de la CNF original ($88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), salvo en el caso de la muestra C, que fue de $184 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de acuerdo con una estructura enteramente oxidada y

exfoliada como se observó por XRD. El volumen total de poro se redujo en los tratamientos B y C, respecto de A y la CNF original ($\sim 0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) quizá debido a la pérdida de mesoporosidad ancha asociada al entrecruzamiento de las partículas, que podría verse reducida por un mayor grado de compactación de los productos obtenidos.

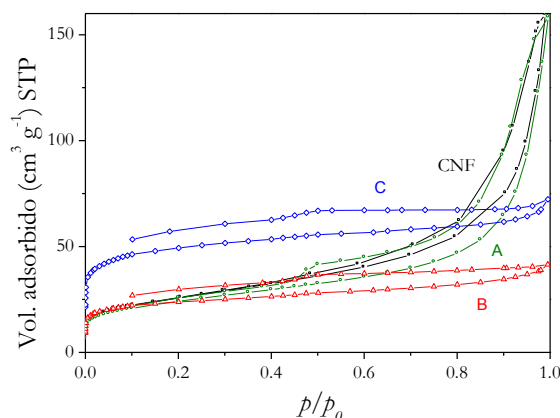


Figura 4-19 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la CNF y las muestras tras los tratamientos A, B y C.

Tabla 4-9 Parámetros texturales de las CNF y las muestras tras los tratamientos A, B y C, determinados mediante adsorción de N_2 a 77K.

Muestra	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{mic}^b ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_t^c ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
CNF	88	10	0.247
A	86	26	0.245
B	88	73	0.064
C	184	140	0.112

^a Área superficial específica BET. ^b Área de microporos t-plot. ^c Volumen total de poros, medido a $p/p_0 = 0.995$.

La **Figura 4-20** muestra las imágenes TEM de las CNF (a-b) y de las CNF tratadas A (c-d), B (e-f) y C (g-h). En el caso de los productos de los tratamientos A, B y C, se presentan tanto los precipitados, en los que se recogen mayoritariamente GONF, como los sobrenadantes tras centrifugación a 2000 rpm. Como se ha visto anteriormente por XRD (**Figura 4-18**), se aprecian nanofibras con diversos grados de separación entre capas respecto del apilamiento original en los cristales de grafito de las CNF de partida, observándose en la muestra C un alto grado de exfoliación. Téngase en cuenta además que el tratamiento C no mostró apenas contribución del pico (002) en los difractogramas. El tratamiento de oxidación promueve la formación de grupos oxigenados entre las capas

de grafeno de la estructura gráfitica y, presumiblemente, tiene lugar desde el exterior hacia el interior de las nanofibras hasta completar la oxidación de la misma. Este proceso promueve además la exfoliación de alguno de los planos de óxido de grafeno y/o el acortamiento en longitud de la nanofibra. Los sobrenadantes también mostraron nanofibras expandidas con un mayor grado de separación, así como el acortamiento de las mismas hacia materiales de óxido de grafeno de menor tamaño.

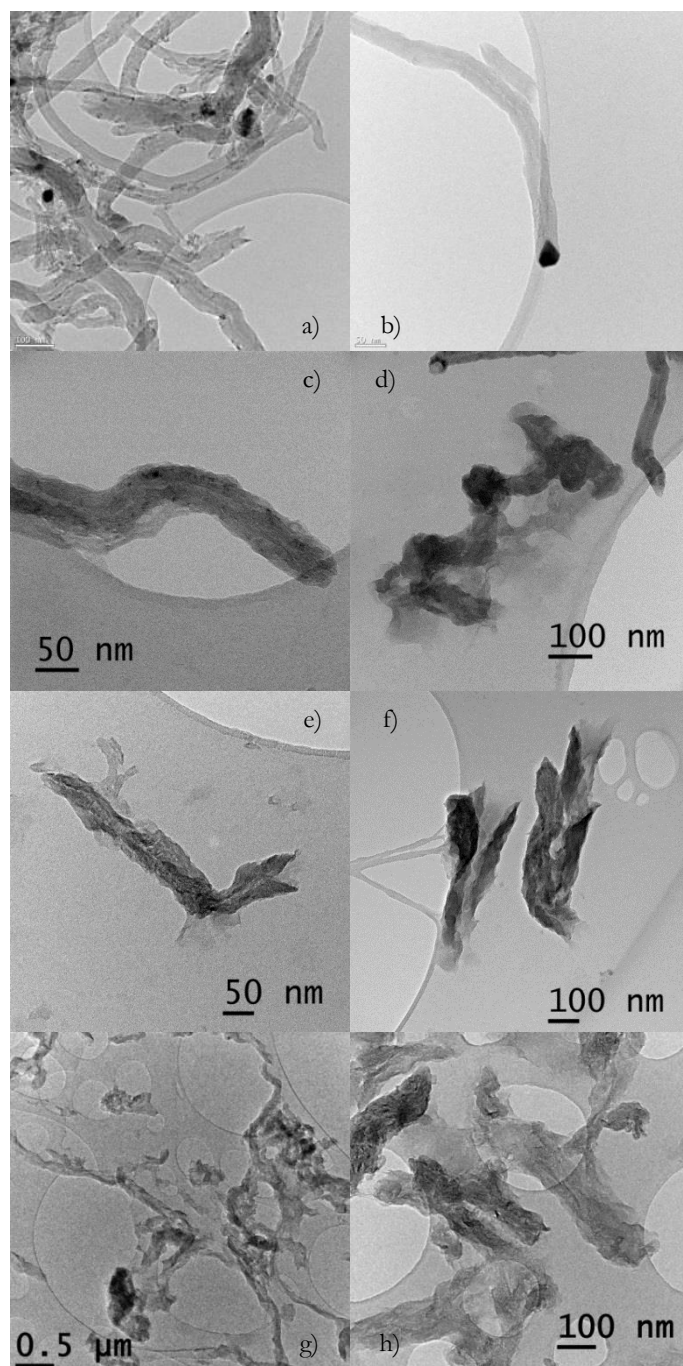


Figura 4-20 Imágenes TEM de (a, b) las CNF de partida; y de los precipitados y sobrenadantes tras centrifugación a 2000 rpm tras los tratamientos A (c, d), B (e, f) y C (g, h), respectivamente.

4.2.2. Obtención de nanohojas de FLGO y de GOQD

Siguiendo el procedimiento de oxidación/exfoliación y posterior separación de productos usado para la obtención de GONF en el apartado anterior, se obtienen otras fracciones en función de su tamaño y grado de oxidación que presentan una mayor resistencia a la decantación permaneciendo en el sobrenadante tras la etapa de centrifugación a 2000 rpm. En este apartado se lleva a cabo un fraccionamiento del producto de la exfoliación de CNF tratadas conforme al tratamiento C (**Tabla 2-4**; cap. 2. “Experimental”) que, como se vio en el apartado anterior, resultó en la oxidación completa de las mismas. El procedimiento completo de fraccionamiento mediante centrifugación diferencial degresiva se describe en detalle en el apdo. 2.2.2 del cap. 2. “Experimental”. Las fracciones consisten en suspensiones de materiales de óxido de grafeno en agua que se identificarán como “F-X”, donde X indica la velocidad de centrifugación de la etapa en rpm. En el caso del último precipitado obtenido tras centrifugación a 2000 rpm, ésta se denota como “F-0”, la cual corresponde exclusivamente a GONF. Esta parte del trabajo se recoge en el artículo [VI] del compendio de publicaciones.

4.2.2.1. Separación de los materiales basados en GO mediante centrifugación diferencial degresiva

En la **Figura 4-21** se muestran las imágenes de las fracciones separadas por centrifugación diferencial. Las fracciones oxidadas obtenidas de las CNF de tipo *fishbone* se separaron por tamaño durante el proceso de centrifugación diferencial a 14800, 9500, 7000, 4500 y 2000 rpm. Las capas gráficas en las CNF se expanden durante la oxidación y son posteriormente exfoliadas mediante ultrasonidos en diferentes tipos de productos y tamaños que van desde (en tamaño descendente): GONF (**Figura 4-21: a-b**), hojas de FLGO (**Figura 4-21: c-d**) y GOQD (**Figura 4-21: e-f** y **Figura 4-21: i**), estos últimos conformando una estructura de tipo membrana después del secado (flecha amarilla en **Figura 4-21: f**). Las GONF de tipo *fishbone* mantienen su estructura filamentosa original, con una alta relación de aspecto (véase **Figura 4-21: g**). Las hojas de FLGO, por el contrario, mostraron un número bajo de capas (menos de 5) y una baja relación de aspecto (longitud/anchura < 10) donde se pierde la estructura tubular de las CNF originales (ver **Figura 4-21: h**). En el caso de los GOQD, los pequeños dominios de

carbono sp^2 actúan como granos superpuestos en una estructura membranosa continua tan grande como la zona de secado. El rendimiento en peso de F-9500 y F-14800, ambas suspensiones compuestas principalmente de GOQD, fue del 14 y 28 % en peso respecto de la CNF de partida, respectivamente, lo que representa una gran mejora en rendimiento en peso de GQD obtenidos a partir de estrategias *top-down* basadas en la exfoliación de grafito, típicamente por debajo del 10 % en peso [77-80].

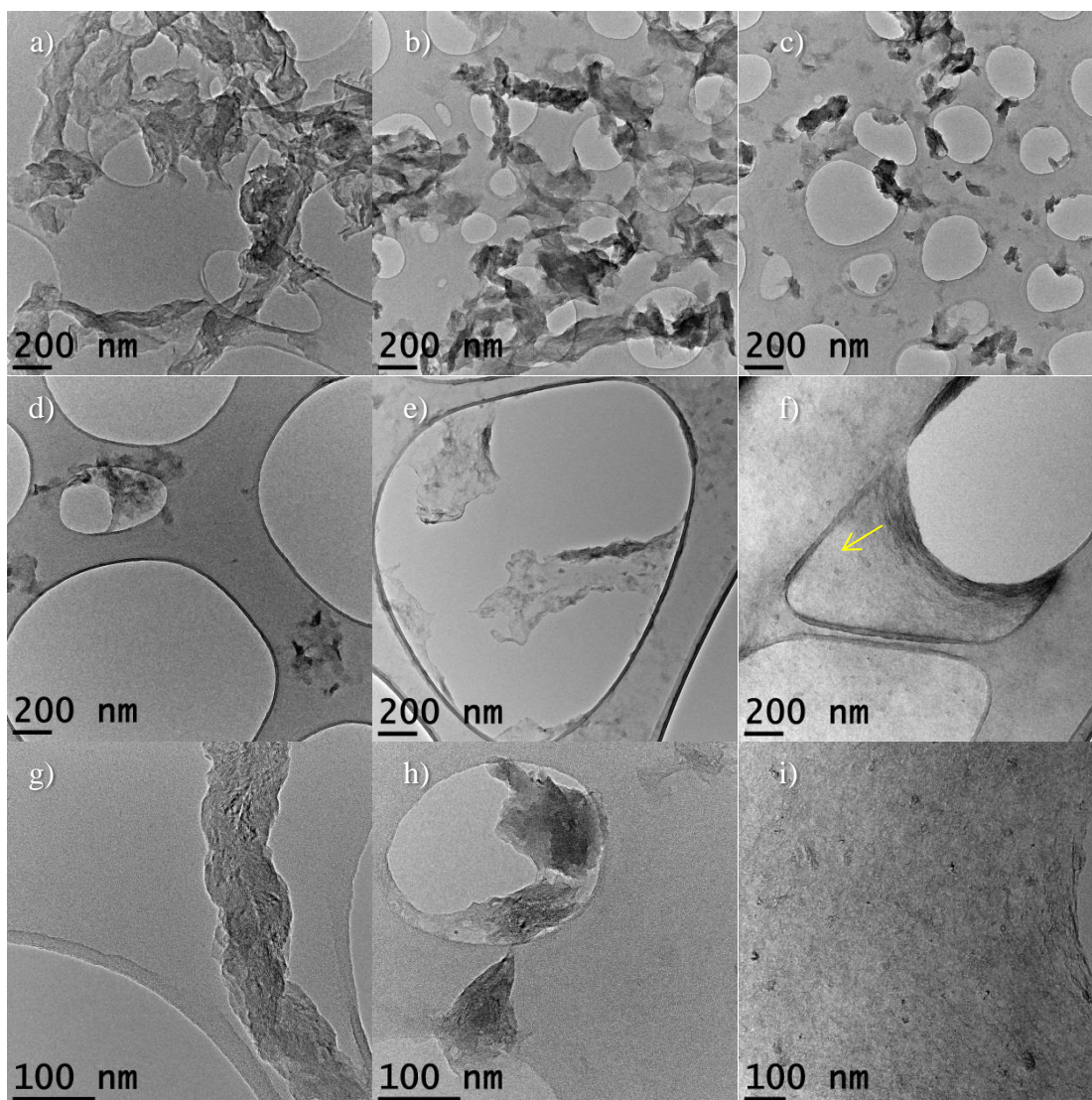


Figura 4-21 Imágenes TEM de las fracciones de CNF exfoliadas tras centrifugación diferencial: a) F-0, b) F-2000, c) F-4500, d) F-7000, e) F-9500 y f) F-14800. Detalle de una g) GONF; h) hoja de FLGO; e i) GOQD, correspondientes a F-0, F-4500 y F-14800, respectivamente.

Los tratamientos de oxidación y la posterior exfoliación con ultrasonidos dieron lugar a la intercalación de grupos oxigenados y posterior separación de las capas de grafito en los cristales de grafito. Esto se puede observar claramente en los difractogramas mostrados

en la **Figura 4-22** y en la **Tabla 4-10**, donde el pico de difracción del plano basal (002) del apilamiento de grafito en las CNF centrado a un ángulo de dispersión 2θ de 26.2° desaparece en favor de la formación del pico desplazado de óxido de grafito (002)* a 8.9° - 11.8° . La separación d de las capas de grafeno se expande desde 0.34 nm en las CNF hasta 0.75-0.99 nm en los productos oxigenados fraccionados, que incluyen GONF (0.75-0.78 nm), hojas de FLGO (0.83-0.88 nm) y GOQD (0.93-0.99 nm). Obviamente, esto evidencia que las fracciones de GONF y FLGO podrían continuar fragmentándose en GOQD si fueran sometidas a oxidación adicional. Los picos de difracción de (100) y (101) a 42.8° y 44.4° , respectivamente, están relacionados con la estructura en plano del grafito hexagonal [4] y disminuyen tras el tratamiento debido al acortamiento de los dominios sp^2 y la inclusión de defectos, además de a distorsiones de rotación en las capas de grafeno [4]. También se pueden apreciar picos de difracción de Ni que desaparecen después de la oxidación/exfoliación de las CNF, lo que indica la eliminación de las partículas de Ni de las CNF de partida (Ni y Al_2O_3 representan el 12 % en peso proveniente del catalizador usado para su crecimiento).

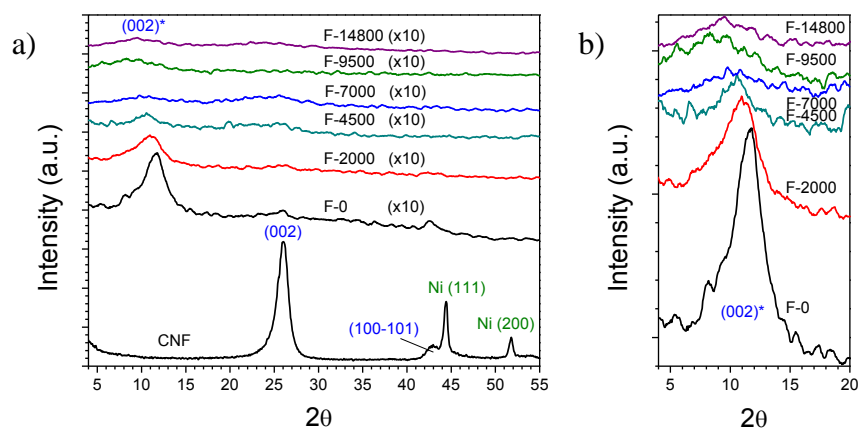


Figura 4-22 (a) Difractogramas de las CNF y las fracciones de su oxidación/exfoliación tras separación mediante centrifugación diferencial (la intensidad de los difractogramas de las fracciones F-X se multiplican por un factor de 10 para permitir una correcta comparación visual con las CNF); (b) región del pico (002)* ampliada.

Teniendo en cuenta la separación por tamaños, la intensidad del pico (002)* disminuyó a medida que aumentó la velocidad de centrifugación, existiendo una clara relación con el tamaño del cristal y el d_{002}^* , como se muestra en la **Tabla 4-10**. Así, el parámetro L_c varió desde 1.1 nm para F-14800 (GOQD en su totalidad) hasta 2.6 nm para F-0 (GONF en su

totalidad). Estos apilamientos oscilaron desde 2.1 hasta 4.5 capas en promedio y espaciados interplanares desde 0.93 a 0.75 nm, respectivamente. Gracias a la centrifugación diferencial, las fracciones se separaron por tamaño de manera efectiva después de la ruptura de los apilamientos grafíticos de las CNF, que según XRD consistían originalmente de cristales de grafito de 6.45 nm y 20 capas.

Tabla 4-10 Parámetros estructurales determinados por XRD de los picos (002) y (002)* en las CNF y sus fracciones, respectivamente: posición (2θ), distancia interplanar (d), tamaño de cristal (L_c) y número de capas (n).

	Fracción	2θ (°)	d (nm)	L_c (nm)	n
CNF	-	26.18	0.3402	6.45	20.0
Fracciones basadas en GO	F-0	11.78	0.7506	2.62	4.5
	F-2000	11.33	0.7805	2.17	3.8
	F-4500	10.68	0.8277	2.49	4.0
	F-7000	10.04	0.8799	1.99	3.3
	F-9500	8.94	0.9885	1.53	2.6
	F-14800	9.51	0.9289	1.07	2.1

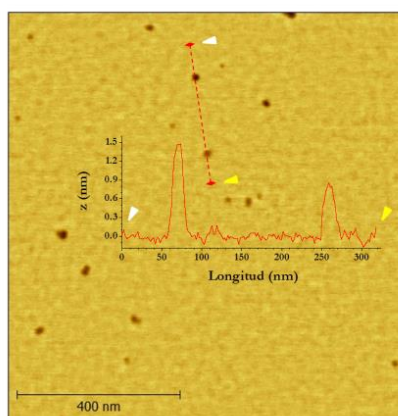
El contenido en oxígeno y la evolución de los grupos oxigenados que participan en la intercalación de las capas de grafito se estudiaron por XPS y sus resultados se resumen en la **Tabla 4-11** (las deconvoluciones de la región C1s de algunas fracciones seleccionadas se pueden ver en la **Figura 4-25** del apartado siguiente, donde se comparan con sus variantes reducidas). De la deconvolución de la región C1s se determinaron tres componentes: un pico asimétrico que combina los enlaces C-C con hibridaciones sp^2 (C=C) y sp^3 (C-C) a 284.5 eV [62], enlaces C-O en hidroxilos (C-OH) o epóxidos (C-O-C) a 286.3-286.9 eV, y enlaces C=O en carbonilos (C=O) o carboxilos (O=C-OH) a 288.4-288.9 eV. En algunos casos, se observó además la contribución de las transiciones $\pi-\pi^*$ a 290.9 eV. Las fracciones obtenidas mostraron una disminución en el contenido de oxígeno desde el 26 % hasta el 20 % en los sobrenadantes conforme aumentó la velocidad de centrifugación. Esta pérdida de contenido en oxígeno se debe principalmente a una menor contribución relativa de los grupos oxigenados basales (hidroxilos y epóxidos) en favor de grupos de borde (carbonilos y carboxilos) en los dominios de grafito con menor número de capas. En consecuencia, hay un ligero aumento del ratio de C/O de 2 a 3 (ver **Tabla 4-11**).

Tabla 4-11 Componentes del análisis superficial XPS de las fracciones basadas en GO.

	Fracción	C/O	O1s (%, at.)	Componentes de C1s (%, at.)			
				C=C/C-C	C-O	C=O	$\pi-\pi^*$
Fracciones basadas en GO	F-0	1.9	26.3	50.6	40.1	8.5	0.8
	F-2000	2.7	22.1	58.8	33.5	7.4	0.3
	F-4500	2.8	21.7	60.4	28.9	10.3	0.4
	F-7000	3.1	20.2	62.5	27.5	9.6	0.4
	F-9500	3.1	20.6	63.1	25.7	10.8	0.3
	F-14800	2.8	22.1	62.0	26.9	10.9	0.2

La topología de la fracción con tamaños de cristal más pequeños (F-14800) se observó por AFM en modo de contacto. En la **Figura 4-23** se recogen la imagen topográfica de AFM y las distribuciones de altura y diámetro equivalente de F-14800, que consistió enteramente de GOQD con un diámetro equivalente de 23.29 ± 6.62 nm (**Figura 4-23: b**) y 1.84 ± 1.04 nm de altura (**Figura 4-23: c**), es decir, 1-3 capas de acuerdo con un d_{002}^* de 0.9289 nm medido por XRD. Del mismo modo, el área proyectada media de estos GOQD, calculado a partir de medidas de AFM, fue *ca.* 700 nm², que corresponden a un diámetro equivalente de *ca.* 30 nm. Este valor es menor que el área lateral teórica (A_L) de un cono de grafeno aislado de CNF tanto abierto (3120 nm²) como cerrado (862 nm²) (véase **Figura 4-23: d**). Obviamente, esto implicaría el cuarteamiento del cono de grafeno durante el proceso de oxidación/exfoliación que da lugar a la formación de GOQD. Además, también existe una clara relación entre el área y la altura de los *quantum dots* de grafeno obtenidos (véase **Figura 4-23: e**), según la cual sería posible una separación más estrecha de tamaños a partir de esta fracción combinando la centrifugación diferencial con diálisis, ultracentrifugación o cromatografía de exclusión por tamaño.

a)



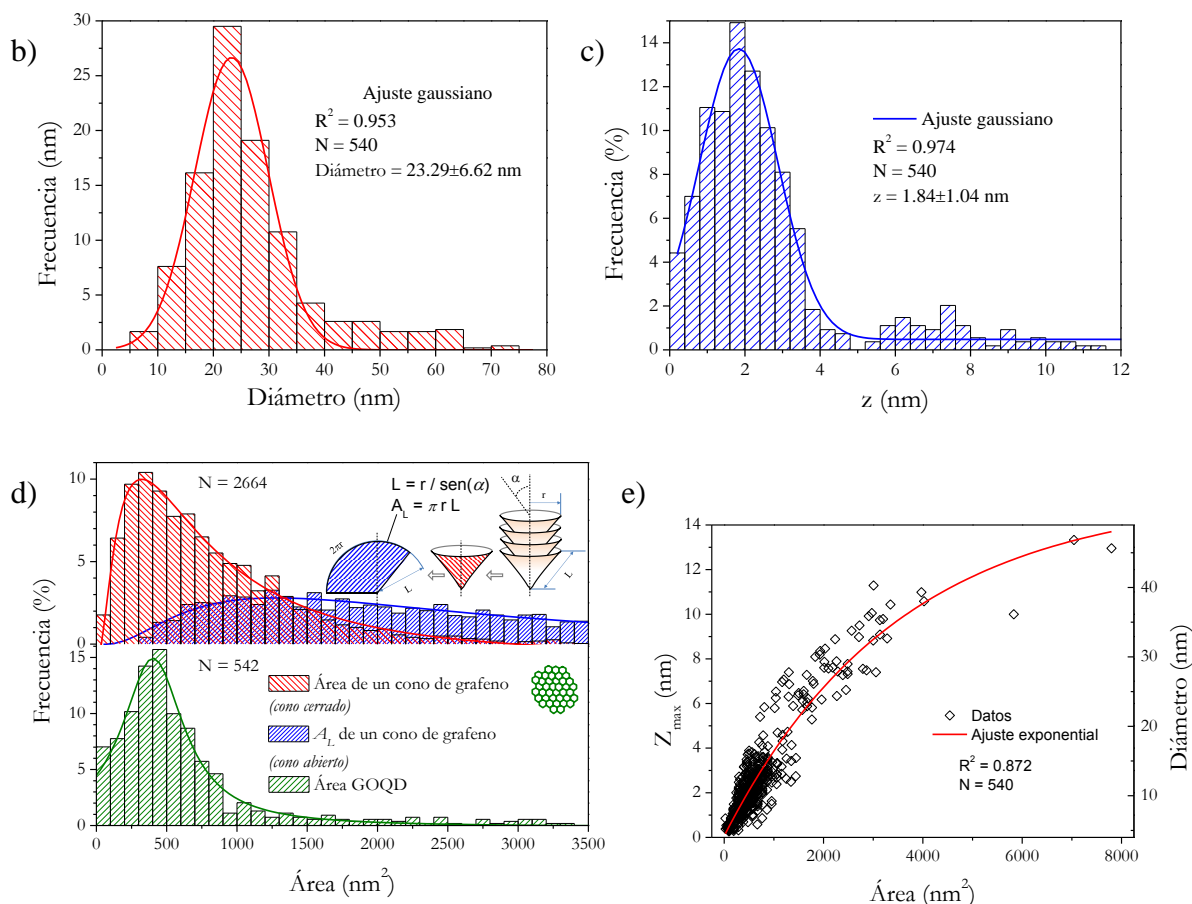


Figura 4-23 Medidas de AFM de los GOQD (Fracción F-14800); a) Imagen de AFM medida en modo de contacto. Recuadro en a): perfil de altura a lo largo de la línea en la imagen topográfica; b) histograma de la distribución normal de diámetro equivalente medido a partir de imágenes AFM; c) histograma de la distribución normal de altura medido a partir de imágenes AFM; d) distribuciones normales logarítmicas del área lateral de un cono de CNF (a partir de los diámetros y ángulos α de las CNF observadas por TEM) y del área proyectada por los GOQD; incluye representación y cálculo del área lateral de un cono de grafeno abierto; e) ajuste exponencial entre el área superficial y la altura (o diámetro equivalente) de los GOQD.

4.2.2.2. Reducción hidrotermal de suspensiones de FLGO y nanohojas de GOQD

Según lo publicado por Zhou *et al.* en reducción hidrotermal (RH) de óxido de grafeno [81], el tratamiento hidrotermal es un método eficaz, limpio y fácil para reducir las fracciones de la centrifugación diferencial en suspensión sin ningún aditivo adicional o solvente. En el apdo. 2.2.3.1 del cap. 2. “Experimental”, se encuentra descrito el tratamiento hidrotermal utilizado en este apartado. En la **Figura 4-24** se muestran los difractogramas de las fracciones después de la RH, mientras que los parámetros estructurales relacionados se resumen en la **Tabla 4-12**. Después de la RH, el cambio

observado más significativo es la recuperación general del pico (002) a 25.5° a costa del pico desplazado (002)* debido al acercamiento de las capas de grafeno tras la eliminación de los grupos oxigenados intercalados. Esto derivó en la disminución de d_{002} desde 0.75-0.99 nm hasta 0.35 nm con la consiguiente reducción de tamaño del apilamiento grafítico (L_c). Sin embargo, esta reducción provocó un ligero incremento en el número de capas (de 2.1-4.5 a 4.4-5.6), lo que se puede atribuir al reapilamiento de las capas separadas de grafeno debido tanto a fuertes interacciones π - π como a fuerzas de Van der Waals entre los planos basales de las hojas de grafeno y la presencia de moléculas de agua intercalada [28, 54-56, 82]. Este efecto es más pronunciado en las fracciones obtenidas con la velocidad de centrifugación más alta, que representan los dominios grafénicos de tamaños más pequeños.

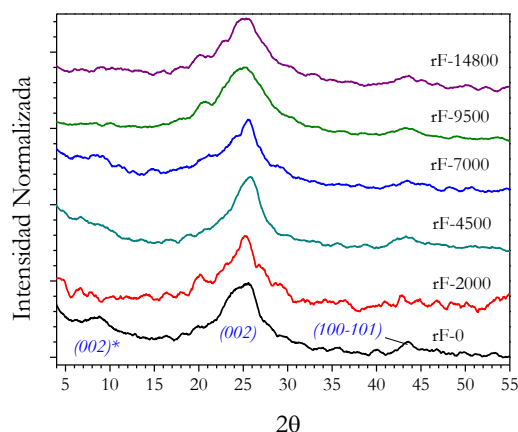


Figura 4-24 Difractogramas normalizados de las fracciones de la centrifugación diferencial tras reducción hidrotérmica: rF-0, rF-2000, rF-4500, rF-7000, rF-9500 y rF-14800.

Tabla 4-12 Parámetros estructurales determinados por XRD del pico (002) en las CNF de partida y sus fracciones reducidas: posición (2θ), distancia interplanar (d), tamaño de cristal (L_c) y número de capas (n).

	Fracción	2θ (°)	d (nm)	L_c (nm)	n
CNF	-	26.18	0.3402	6.45	20.0
Fracciones basadas en rGO	rF-0	25.45	0.3497	1.60	5.6
	rF-2000	25.40	0.3504	1.40	5.0
	rF-4500	25.51	0.3489	1.45	5.2
	rF-7000	25.50	0.3490	1.41	5.0
	rF-9500	25.19	0.3533	1.27	4.6
	rF-14800	25.05	0.3552	1.20	4.4

Observando los resultados de los análisis XPS de las fracciones tras RH resumidos en la **Tabla 4-13**, y el cambio registrado en la región C1s de alguna fracciones seleccionadas antes y después de la reducción mostrados en **Figura 4-25**, se puede detectar un aumento

en el ratio C/O hasta 4.4-7.8 debido a la pérdida de grupos funcionales oxigenados. Estos valores están dentro de los parámetros logrados en reducción hidrotérmal [81]. El grado de reducción depende del tipo de grupo oxigenado de partida y de la concentración de oxígeno en el material de GO de partida, como se muestra en la **Figura 4-26: a**. Según Bagri *et al.*, [83] el oxígeno que queda en el rGO depende de la proximidad de los grupos oxigenados en el plano de grafeno, siendo más difícil la desorción de hidroxilos y epóxidos a concentraciones más altas que su transformación a carbonilos y grupos éter, que son termodinámicamente muy estables. Por otro lado, la RH dio como resultado la precipitación de los sobrenadantes basados en GO centrifugados a 7000 rpm y velocidades superiores (círculos rellenos en la **Figura 4-26: a**), lo que se atribuyó a la formación de la estructura membranosa de gran tamaño observada anteriormente por TEM (**Figura 4-21: d-f**). Como ejemplo, en la **Figura 4-26: b** se muestran las fotografías de F- y RF-7000, antes y después de la precipitación a causa de la RH. Sin embargo, estas membranas se pueden romper mediante sonicación restaurándose la suspensión estable en agua. Por lo tanto, la reducción tuvo influencia en la estabilidad de algunas suspensiones pero pudo ser restaurada debido a grupos oxigenados remanentes como grupos hidroxilo, epóxido y carboxilo involucrados en la hidrofiliidad de los materiales basados en GO [84, 85].

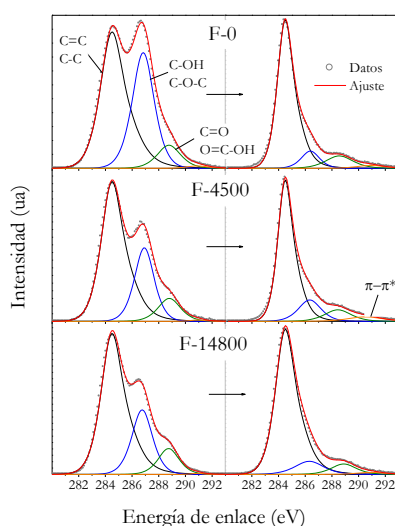


Figura 4-25 Región C1s deconvolucionada de los espectros de XPS de algunas fracciones seleccionadas, antes (izquierda) y después (derecha) de la reducción hidrotérmal.

Tabla 4-13 Componentes del análisis superficial XPS de las fracciones basadas en rGO.

	Fracción	C/O	O1s (%, at.)	Componentes de C1s (%, at.)			
				C=C/C-C	C-O	C=O	π - π^*
Fracciones basadas en rGO	rF-0	6.2	12.4	76.3	10.2	10.9	2.6
	rF-2000	5.6	13.4	74.7	12.8	10.2	2.4
	rF-4500	4.4	15.8	71.0	16.0	10.4	2.7
	rF-7000	4.6	16.7	69.9	18.8	8.8	2.5
	rF-9500	5.7	13.1	70.7	18.3	8.5	2.5
	rF-14800	7.8	10.1	78.0	11.7	8.1	2.2

La cristalinidad de las nanohojas de rFLGO (rF-7000), con dimensiones laterales < 100 nm [86], y de los rGOQD (rF-9500 y rF-14800) puede apreciarse en las imágenes TEM de las fracciones reducidas en la **Figura 4-27**: pequeños dominios de carbono sp^2 se solapan conformando agregados de mayor tamaño. Por otra parte, las fracciones con partículas más grandes (rF-0, rF-2000 y rF-4500) no mostraron diferencias significativas después de la reducción (imágenes no mostradas). Los rGOQD son partículas de carbono sp^2 bien definidas de alrededor de 25-40 nm de diámetro (véase la **Figura 4-27: c-f**), similares a los observados anteriormente para GOQD por AFM (**Figura 4-23**). El parámetro de red es de alrededor de 0.24 nm consistente con las franjas (1120) de la red de grafeno [87], lo que confirma la estructura hexagonal y la alta cristalinidad del dominio de grafeno como se muestra en las imágenes de HRTEM de la **Figura 4-27: f-g**, y por el patrón de la transformada rápida de Fourier (FFT) de los GOQD mostrado en la **Figura 4-27: f**.

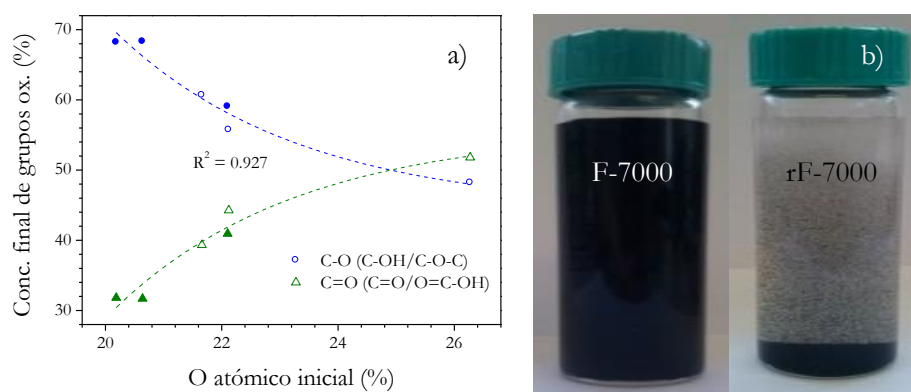


Figura 4-26 a) concentración relativa de los grupos oxigenados en las fracciones basadas en rGO frente a la concentración inicial de oxígeno (los círculos rellenos indican las fracciones que precipitaron tras la reducción); b) fotografías de F- y rF-7000 antes y después de la reducción hidrotérmica, respectivamente.

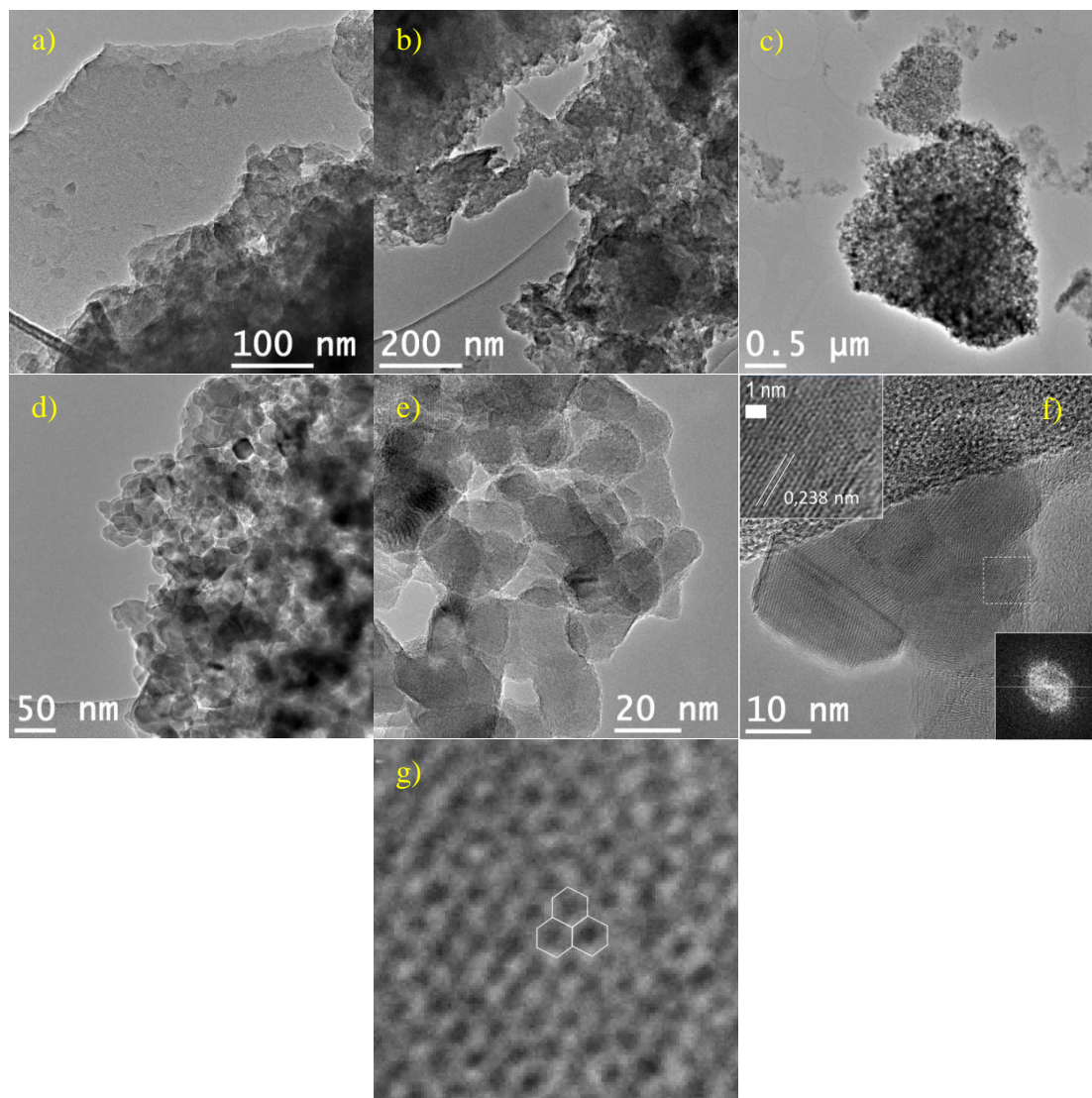


Figura 4-27 Imágenes TEM de a) rF-7000, b) rF-9500 y c-f) rF-14800 tras RH. Recuadros en f) HRTEM y patrón FFT de la región marcada; g) HRTEM de la red de grafeno de la región marcada en f).

4.2.2.3. Propiedades ópticas

Las fracciones obtenidas de las CNF basadas en GO y sus variantes reducidas o basadas en rGO exhiben diferentes propiedades ópticas en función del tamaño y el estado de oxidación de sus componentes. En la **Figura 4-28** se muestran los espectros de absorción UV-Vis y de fotoluminiscencia (PL) de las fracciones basadas en GO antes y después de la reducción hidrotermal. Las fracciones basadas en GO y rGO presentan máximos de absorbancia a 232-245 nm y 254-260 nm, respectivamente (véase la **Figura 4-28: a y b**), relacionados con la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los dominios aromáticos sp^2 [88]. Este pico se desplaza hacia el azul hasta 232 nm conforme se reduce el tamaño de las fracciones basadas en GO (recuadro en la **Figura 4-28: a**), y hacia el rojo hasta

254-260 nm tras la reducción hidrotermal (recuadro en la **Figura 4-28: b**). En las fracciones basadas en GO se observa además un hombro alrededor de 300 nm (rectángulo de trazos) atribuido a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O [89]. Este hombro desaparece después de la RH debido a la disminución de la concentración de grupos carboxilo.

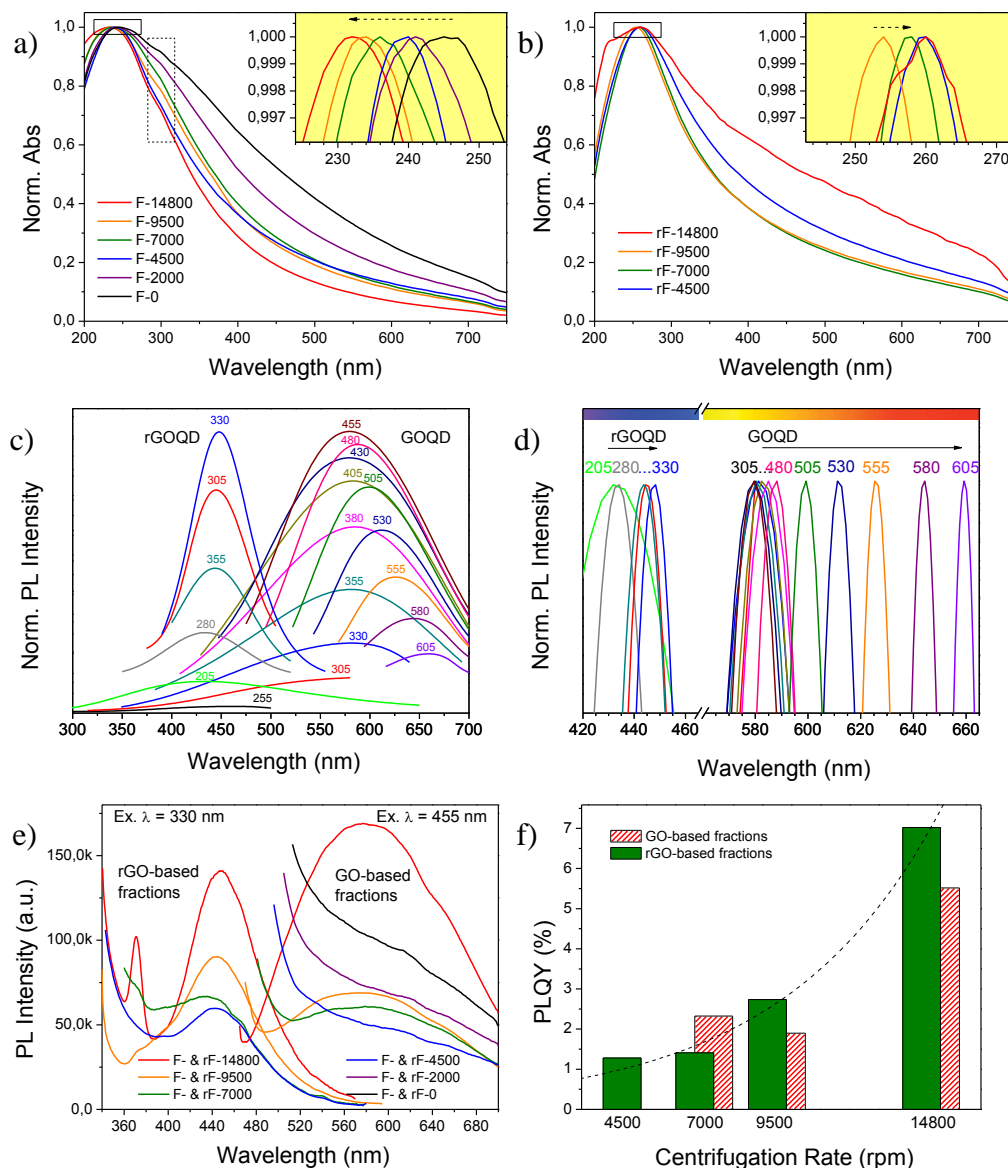


Figura 4-28 Absorción UV/Vis de a) fracciones basadas en GO; y b) rGO; los recuadros muestran los máximos de absorbancia normalizados; c) espectros de fotoluminiscencia de GOQD y rGOQD (fracciones F- y rF-14800) a longitudes de onda de excitación desde 205 hasta 605 nm; d) máximos de fotoluminiscencia normalizados de GOQD y rGOQD de la Figura c); e) emisiones de fotoluminiscencia de las fracciones basadas en GO y rGO excitadas a 455 y 330 nm, respectivamente; f) rendimientos cuánticos de las fracciones de GO y rGO.

Las fracciones GOQD y rGOQD se sometieron a un amplio rango de longitudes de onda de excitación cuyas emisiones fotoluminiscentes se recogen en la **Figura 4-28: c y d**, y corresponden principalmente a las luces amarilla (580-588 nm) y violeta (443-448 nm) con máximos de emisión tras excitación a 455 y 330 nm, respectivamente. La longitud de onda de máxima emisión de los GOQD depende de la longitud de onda de excitación, pasando de una zona de fotoluminiscencia independiente de la excitación ca. 584 nm (donde se encuentra el máximo de emisión para una longitud de onda de excitación de 455 nm) hasta los 660 nm, cuando la excitación se incrementó gradualmente desde 480 hasta 605 nm. Por lo tanto, los GOQD exhibieron emisiones de diferentes colores incluyendo amarillo (en la zona de fotoluminiscencia independiente de la excitación), naranja y rojo cuando fueron excitados por diferentes longitudes de onda de excitación. La dependencia de la fotoluminiscencia con la excitación se ha atribuido a la selección óptica de los GQD con polidispersidad de tamaño, sitios de *zigzag* libres o a estructuras electrónicas conjugadas [80, 90, 91]. Además, estudios anteriores también indican que la posición de la fotoluminiscencia depende del tamaño de los *clusters* de carbono sp^2 aislados por oxidación o defectos [89], que generan propiedades luminiscentes en GQD y GO [92]. Las correspondientes imágenes de microscopia confocal de fluorescencia de los GOQD (**Figura 4-29**) demostraron que se recogen emisiones de luz verde y luz roja a la excitación de 473 nm. Por el contrario, en los rGOQD la fotoluminiscencia fue independiente de la excitación y se desplazó hacia el azul hasta 443-448 nm, lo que indica que tanto el tamaño como el estado de la superficie de los *clusters* de carbono sp^2 eran uniformes, como ya se observó por TEM en la **Figura 4-27**. Todas las fracciones basadas en rGO también mostraron similitudes entre ellos en relación con el tamaño de cristal y el estado de oxidación como se vio anteriormente por XRD (**Figura 4-24**) y XPS (**Figura 4-25**), respectivamente. En consecuencia, las fracciones basadas GO y rGO mostraron respuestas fotoluminiscentes que no dependen del tamaño de partícula como se muestra en la **Figura 4-28: e**, estando los picos centrados en posiciones cercanas, pero con intensidades decrecientes: los productos fotoluminiscentes se componen de dominios de carbono sp^2 con tamaños de cristal y contenido en grupos oxigenados similares. La reducción promovió la aparición de un segundo pico de emisión que aparece a 370 nm en la muestra rF-14800 (**Figura 4-28: e**) que se ha atribuido a la transición $\sigma^* \rightarrow n$ que se produce en alcoholes, aminas y éteres [93].

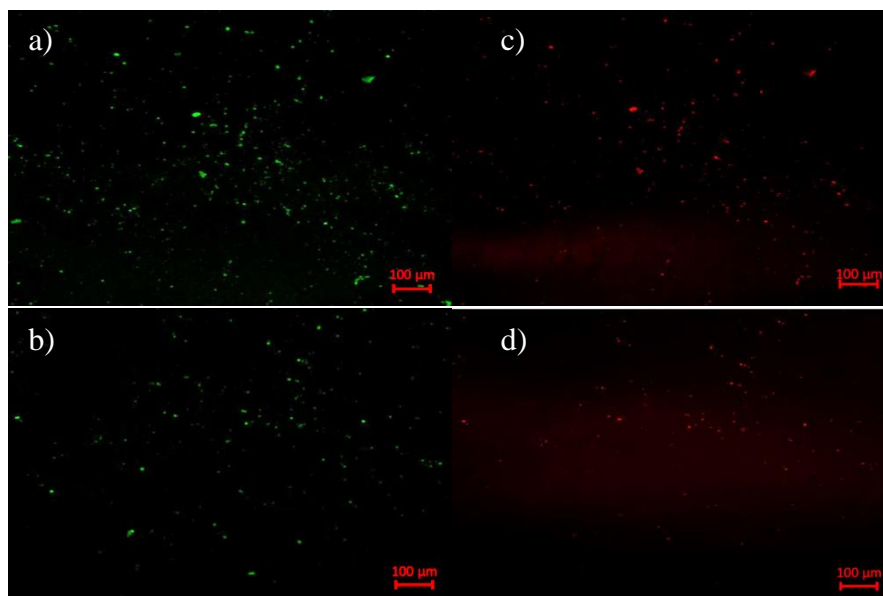


Figura 4-29 Imágenes FCM de los GOQD. Fluorescencia tomada entre (a-b) 490 y 590 nm, y (c-d) 570 y 670 nm, para una excitación de 473 nm.

El rendimiento cuántico (PLQY) medido mediante el uso de sulfato de quinina como estándar ($\Phi_r = 0.54$) varió en función de la fracción y su estado de reducción como puede extraerse de la **Figura 4-28: e y f**. Para las fracciones basadas en GO y rGO obtenidos por debajo de 9500 rpm, compuestos principalmente por grandes *clusters* de carbon sp^2 , los PLQY estaban por debajo de 2.3 y 2.7 %, respectivamente. Los sobrenadantes a bajas velocidades de centrifugación (por debajo de 4500 rpm) mostraron respuestas fotoluminiscentes que son difíciles de integrar o con muy baja PLQY. Estos valores de rendimiento cuántico de las suspensiones tanto basadas en GO como en rGO son similares a los publicados en la literatura: 0-2.2 y 3.9 %, respectivamente [91, 94, 95]. Las muestras de GOQD y rGOQD (fracciones F- y rF-14800, respectivamente) mostraron un PLQY de 5.5 y 7.0 % cuando fueron excitadas a 355 y 330 nm, respectivamente. Es interesante destacar que el máximo de emisión fotoluminiscente de los GOQD se obtuvo para una excitación de 455 nm, pero ésta se encuentra fuera del rango de excitación para la comparación válida con sulfato de quinina (280-380 nm) [96]; sin embargo, como se señaló anteriormente, la medición se realizó en la zona de fotoluminiscencia independiente de la excitación (*i. e.*, 355 nm).

De acuerdo con el diferente comportamiento fotoluminiscente observado en las fracciones, se puede concluir que existen diferentes mecanismos de luminiscencia o diferentes centros de emisión en los GOQD y los rGOQD. Se ha publicado que la

fotoluminiscencia deriva del efecto de tamaño cuántico, de los sitios *zigzag* y del efecto de los defectos [77, 80, 92]. El efecto del tamaño cuántico y los sitios *zigzag* han sido clasificados como de emisión de estados intrínsecos mientras que el efecto de los defectos como de emisión de estados de defectos, siendo la emisión final fotoluminiscente una combinación de ambas [97]. La emisión de los estados de defectos comprende la presencia de grupos oxigenados superficiales presentes tanto en GOQD y rGOQD y son responsables del desplazamiento hacia el rojo de la respuesta PL. Por el contrario, la formación del estado intrínseco en rGOQD conduce a la emisión de fotoluminiscente azul [97-99]. Por lo tanto, los GOQD y las fracciones basadas en GO contienen desórdenes inducidos por estados de defectos dentro de la banda prohibida π - π^* y exhiben una amplia fotoluminiscencia a longitudes de onda más largas (máximas por encima de 570 nm). Después de la reducción, el número de estos estados de defectos disminuye, mientras que el de estados intrínsecos aumenta mediante la formación de dominios aislados de carbono sp^2 , los cuales presentan una estrecha fotoluminiscencia azul a longitudes de onda más cortas (máximas por debajo de 460 nm).

Referencias

- [1] Rourke JP, Pandey PA, Moore JJ, Bates M, Kinloch IA, Young RJ, et al. *Angew Chem Int Edit.* 2011;50:3173-7.
- [2] Huh SH. Thermal Reduction of Graphene Oxide. In: Mikhailov S, editor. *Physics and Applications of Graphene - Experiments: InTech*; 2011. p. 73-90.
- [3] Franklin R. *Acta Crystallogr.* 1951;4:253-61.
- [4] Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y, Luo Z. *Carbon.* 2007;45:1686-95.
- [5] Ferrari A, Basko D. *Nat Nanotechnol.* 2013;8:235-46.
- [6] Malard LM, Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Phys Rep.* 2009;473:51-87.
- [7] Lespade P, Al-Jishi R, Dresselhaus MS. *Carbon.* 1982;20:427-31.
- [8] Antunes EF, Lobo AO, Corat EJ, Trava-Airoldi VJ, Martin AA, Veríssimo C. *Carbon.* 2006;44:2202-11.
- [9] Hawaldar R, Merino P, Correia MR, Bdikin I, Grácio J, Méndez J, et al. *Sci Rep.* 2012;2.
- [10] Kaplas T, Svirko Y. *J Nanophotonics.* 2012;6:061703-.
- [11] Wang P, Wang Z, Jia L, Xiao Z. *Phys Chem Chem Phys.* 2009;11:2730-40.
- [12] Kaniyoor A, Ramaprabhu S. *AIP Adv.* 2012;2:1-13.
- [13] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. *Carbon.* 2005;43:1731-42.
- [14] Saito R, Hofmann M, Dresselhaus G, Jorio A, Dresselhaus MS. *Adv Phys.* 2011;60:413-550.
- [15] Ferrari AC, Robertson J. *Phys Rev B.* 2000;61:14095-107.
- [16] Schwan J, Ulrich S, Batori V, Ehrhardt H, Silva SRP. *J Appl Phys.* 1996;80:440-7.
- [17] Tuinstra F, Koenig JL. *J Chem Phys.* 1970;53:1126-30.
- [18] Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cancado LG, Jorio A, Saito R. *Phys Chem Chem Phys.* 2007;9:1276-90.
- [19] Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. *Carbon.* 1994;32:1523-32.
- [20] Dresselhaus MS, Dresselhaus G. *Adv Phys.* 1981;30:139-326.
- [21] Nakamizo M, Tamai K. *Carbon.* 1984;22:197-8.
- [22] Beny-Bassez C, Rouzaud JN. *Scan Electron Microsc.* 1985;1:119-32.
- [23] Jawhari T, Roid A, Casado J. *Carbon.* 1995;33:1561-5.
- [24] Cançado LG, Jorio A, Ferreira EHM, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, et al. *Nano Lett.* 2011;11:3190-6.
- [25] Maciel IO, Anderson N, Pimenta MA, Hartschuh A, Qian H, Terrones M, et al. *Nat Mater.* 2008;7:878-83.
- [26] Knight DS, White WB. *J Mater Res.* 1989;4:385-93.
- [27] Rocha RP, Silva AMT, Romero SMM, Pereira MFR, Figueiredo JL. *Appl Catal, B.* 2014;147:314-21.
- [28] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. *Carbon.* 2007;45:1558-65.
- [29] Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. *Nature.* 2009;458:872-6.
- [30] Dash S, Patel S, Mishra BK. *Tetrahedron.* 2009;65:707-39.
- [31] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D, et al. *Chem Mater.* 2006;18:2740-9.
- [32] Shao G, Lu Y, Wu F, Yang C, Zeng F, Wu Q. *J Mater Sci.* 2012;47:4400-9.
- [33] Lerf A, Buchsteiner A, Pieper J, Schöttl S, Dekany I, Szabo T, et al. *J Phys Chem Solids.* 2006;67:1106-10.
- [34] Higginbotham AL, Kosynkin DV, Sinitskii A, Sun Z, Tour JM. *ACS Nano.* 2010;4:2059-69.

- [35] Biscoe J. *J Appl Phys.* 1942;13:364-71.
- [36] Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. *Pure Appl Chem.* 2015;87:1051-69.
- [37] Luque GL, Rojas MI, Leiva EPM. *J Solid State Electrochem.* 2013;17:1189-200.
- [38] Johnson DT, Taconi KA. *Environ Prog.* 2007;26:338-48.
- [39] Xu X, Matsumura Y, Stenberg J, Antal Jr MJ. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 1996;35:2522-30.
- [40] Bühler W, Dinjus E, Ederer HJ, Kruse A, Mas C. *The Journal of Supercritical Fluids.* 2002;22:37-53.
- [41] Ott L, Bicker M, Vogel H. *Green Chem.* 2006;8:214-20.
- [42] Byrd AJ, Pant KK, Gupta RB. *Fuel.* 2008;87:2956-60.
- [43] Chakinala AG, Brilman DWF, Van Swaaij WPM, Kersten SRA. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 2010;49:1113-22.
- [44] May A, Salvadó J, Torras C, Montané D. *Chem Eng J (Lausanne).* 2010;160:751-9.
- [45] Van Bennekom JG, Venderbosch RH, Assink D, Heeres HJ. *J Supercrit Fluids.* 2011;58:99-113.
- [46] Guo S, Guo L, Cao C, Yin J, Lu Y, Zhang X. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37:5559-68.
- [47] Guo S, Guo L, Yin J, Jin H. *The Journal of Supercritical Fluids.* 2013;78:95-102.
- [48] Pairojpiriyakul T, Croiset E, Kiatkittipong W, Kiatkittipong K, Arpornwichanop A, Assabumrungrat S. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38:4368-79.
- [49] Gutiérrez Ortiz FJ, Campanario FJ, Aguilera PG, Ollero P. *Energy.* 2015;84:634-42.
- [50] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. *Nature.* 2006;442:282-6.
- [51] Li X, Zhang G, Bai X, Sun X, Wang X, Wang E, et al. *Nat Nano.* 2008;3:538-42.
- [52] Srinivas G, Zhu Y, Piner R, Skipper N, Ellerby M, Ruoff R. *Carbon.* 2010;48:630-5.
- [53] Feret FR. *Analyst.* 1998;123:595-600.
- [54] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. *Chem Soc Rev.* 2010;39:228-40.
- [55] Acik M, Mattevi C, Gong C, Lee G, Cho K, Chhowalla M, et al. *ACS Nano.* 2010;4:5861-8.
- [56] Lee JH, Park N, Kim BG, Jung DS, Im K, Hur J, et al. *ACS Nano.* 2013;7:9366-74.
- [57] Fasolino A, Los JH, Katsnelson MI. *Nat Mater.* 2007;6:858-61.
- [58] Wang Z-l, Xu D, Huang Y, Wu Z, Wang L-m, Zhang X-b. *Chem Commun (Cambridge, U K).* 2012;48:976-8.
- [59] Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonson M, Adamson DH, et al. *J Phys Chem B.* 2006;110:8535-9.
- [60] Huang PY, Ruiz-Vargas CS, van der Zande AM, Whitney WS, Levendorf MP, Kevek JW, et al. *Nature.* 2011;469:389-92.
- [61] Jeong H-K, Lee YP, Lahaye RJWE, Park M-H, An KH, Kim IJ, et al. *J Am Chem Soc.* 2008;130:1362-6.
- [62] Estrade-Szwarckopf H. *Carbon.* 2004;42:1713-21.
- [63] Cheng L, Zhang R, Bi J. *Fuel Process Technol.* 2004;85:921-32.
- [64] Vostrikov AA, Psarov SA, Dubov DY, Fedyaeva ON, Sokol MY. *Solid Fuel Chemistry.* 2007;41:216-24.
- [65] Aunkor MTH, Mahbulul IM, Saidur R, Metselaar HSC. *RSC Advances.* 2016;6:27807-28.
- [66] Thakur S, Karak N. *Carbon.* 2015;94:224-42.
- [67] Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G. *ACS Nano.* 2010;4:4324-30.
- [68] Shi JL, Du WC, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *Journal of Materials Chemistry A.* 2014;2:10830-4.

- [69] Diez N, Sliwak A, Gryglewicz S, Grzyb B, Gryglewicz G. *RSC Advances*. 2015;5:81831-7.
- [70] Chua CK, Pumera M. *Chem Soc Rev*. 2014;43:291-312.
- [71] Hoang TQ, Zhu X, Danuthai T, Lobban LL, Resasco DE, Mallinson RG. *Energy and Fuels*. 2010;24:3804-9.
- [72] Jang H-S, Bae K, Shin M, Kim SM, Kim C-U, Suh Y-W. *Fuel*. 2014;134:439-47.
- [73] Jin C, Lan H, Peng L, Suenaga K, Iijima S. *Phys Rev Lett*. 2009;102:205501.
- [74] Botas C, Pérez-Mas AM, Álvarez P, Santamaría R, Granda M, Blanco C, et al. *Carbon*. 2013;63:576-8.
- [75] Rasuli R, Irajizad A. *Appl Surf Sci*. 2010;256:7596-9.
- [76] Lahaye RJWE, Jeong HK, Park CY, Lee YH. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2009;79.
- [77] Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M. *Adv Mater (Weinheim, Ger)*. 2010;22:734-8.
- [78] Li L-L, Ji J, Fei R, Wang C-Z, Lu Q, Zhang J-R, et al. *Adv Funct Mater*. 2012;22:2971-9.
- [79] Lin L, Zhang S. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 2012;48:10177-9.
- [80] Zhu S, Zhang J, Qiao C, Tang S, Li Y, Yuan W, et al. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 2011;47:6858-60.
- [81] Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, Zhong Y, Loh KP. *Chem Mater*. 2009;21:2950-6.
- [82] Ju H-M, Huh SH, Choi S-H, Lee H-L. *Mater Lett*. 2010;64:357-60.
- [83] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal YJ, Chhowalla M, Shenoy VB. *Nature Chem*. 2010;2:581-7.
- [84] Lerf A, He H, Riedl T, Forster M, Klinowski J. *Solid State Ionics*. 1997;101-103, Part 2:857-62.
- [85] Kim J, Cote LJ, Huang J. *Acc Chem Res*. 2012;45:1356-64.
- [86] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B. *Nat Mater*. 2015;14:271-9.
- [87] Peng J, Gao W, Gupta BK, Liu Z, Romero-Aburto R, Ge L, et al. *Nano Lett*. 2012;12:844-9.
- [88] Tang L, Ji R, Cao X, Lin J, Jiang H, Li X, et al. *ACS Nano*. 2012;6:5102-10.
- [89] Eda G, Lin Y-Y, Mattevi C, Yamaguchi H, Chen H-A, Chen IS, et al. *Adv Mater (Weinheim, Ger)*. 2010;22:505-9.
- [90] Baker SN, Baker GA. *Angew Chem Int Edit*. 2010;49:6726-44.
- [91] Dong Y, Shao J, Chen C, Li H, Wang R, Chi Y, et al. *Carbon*. 2012;50:4738-43.
- [92] Loh KP, Bao Q, Eda G, Chhowalla M. *Nat Chem*. 2010;2:1015-24.
- [93] Li M, Cushing SK, Zhou X, Guo S, Wu N. *J Mater Chem*. 2012;22:23374-9.
- [94] Jiang F, Chen D, Li R, Wang Y, Zhang G, Li S, et al. *Nanoscale*. 2013;5:1137-42.
- [95] Mei Q, Zhang K, Guan G, Liu B, Wang S, Zhang Z. *Chem Commun (Cambridge, U K)*. 2010;46:7319-21.
- [96] Brouwer AM. *Pure Appl Chem*. 2011;83:2213-28.
- [97] Zhu S, Zhang J, Tang S, Qiao C, Wang L, Wang H, et al. *Adv Funct Mater*. 2012;22:4732-40.
- [98] Chien C-T, Li S-S, Lai W-J, Yeh Y-C, Chen H-A, Chen IS, et al. *Angew Chem Int Edit*. 2012;51:6662-6.
- [99] Liu F, Jang M-H, Ha HD, Kim J-H, Cho Y-H, Seo TS. *Adv Mater (Weinheim, Ger)*. 2013;25:3657-62.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES	164
5.1. SOBRE LA OBTENCIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO	164
5.2. SOBRE LA OBTENCIÓN DE MATERIALES DE GRAFENO	166

5. CONCLUSIONES

El trabajo de investigación desarrollado a lo largo de la presente Tesis Doctoral se ha centrado en la obtención de nanofilamentos de carbono con unas características y propiedades controladas, a partir de la descomposición catalítica de corrientes ricas en metano, y su aplicación posterior como precursores para la obtención de materiales de grafeno mediante rutas de oxidación/exfoliación. Tanto los nanofilamentos de carbono como los productos de grafeno obtenidos podrían asegurar la viabilidad económica del proceso de producción de hidrógeno o gas de síntesis. Todos los materiales de carbono han sido caracterizados físico-químicamente en todas las fases de esta investigación. Las principales conclusiones de este trabajo se destacan a continuación, enmarcadas en los diferentes apartados abordados en la Tesis Doctoral: la “obtención de nanofilamentos de carbono” y la “obtención de materiales de grafeno”.

5.1. SOBRE LA OBTENCIÓN DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO

- Se han obtenido nanotubos de carbono de pared múltiple mediante DCM, utilizando **catalizadores basados en Fe**. Los catalizadores masivos de Fe y Fe-Mo con Al_2O_3 y MgO como promotor texturales fueron desarrollados y probados en ensayos en **termobalanza**, donde el **modo rampa de temperatura** se confirmó como una herramienta fiable para la selección rápida de catalizadores en la reacción de DCM: se puede determinar fácilmente la formulación óptima del catalizador, incluyendo el efecto de la adición de dopante (Mo en ese caso), y su rango de temperaturas de operación. El **modo isoterma** permitió estudiar el rango de temperaturas determinado en modo rampa, donde en ensayos a 750 °C se obtuvieron los mayores valores de deposición de carbono.
- La **adición de molibdeno** aumentó la cantidad de carbono depositado y la velocidad de deposición de carbono, obteniéndose valores máximos para un contenido en Mo en torno al 3.4-5.1 % molar, dependiente del promotor textural del catalizador, lo que se atribuyó a una diferente interacción metal/promotor textural. El Mo favoreció la dispersión de pequeñas partículas de Fe_2O_3 en el catalizador fresco, que en etapas posteriores de reducción y reacción de DCM se convierten a Fe y Fe_3C , respectivamente, favoreciendo la difusión de carbono en la partícula de catalizador durante el crecimiento de los nanotubos de carbono.

- El **escalado del proceso** en escala semi-piloto se ha llevado a cabo en instalaciones con **reactor de lecho rotatorio** y **reactor de lecho fluidizado** utilizando catalizadores masivos de Fe. La producción de H₂ alcanzó valores próximos a los termodinámicamente posibles en los instantes iniciales de la reacción. El comportamiento de los catalizadores en termobalanza se reprodujo a mayor escala, obteniéndose producciones de carbono de 0.53 g_C g_{cat}⁻¹ h⁻¹ con el catalizador Fe-Mo/Al₂O₃ a 750 °C en reactor de lecho rotatorio, y de 0.60-0.80 g_C g_{cat}⁻¹ h⁻¹ con Fe/Al₂O₃ a 800 °C en reactor de lecho fluidizado. Del estudio de la fluidización en reactor de lecho fluidizado se determinó que un aumento en la temperatura de operación o una disminución en la WHSV, mejoran la conversión de metano a costa de la aceleración de la desactivación del catalizador.
- Respecto de la **caracterización de los nanofilamentos de carbono** producidos, los catalizadores de Fe y Fe-Mo forman nanofilamentos de carbono, principalmente MWCNT rectos y de tipo *bamboo* con un alto grado de grafitización con espaciados interplanares próximos a los del grafito, y áreas superficiales en torno a 70 y 120 m² g⁻¹, las cuales se ven influenciadas principalmente por el tipo de promotor textural utilizado en la preparación del catalizador. Durante la DCM, tiene lugar la fragmentación de las partículas metálicas activas del catalizador dando lugar a estructuras de tipo *bamboo* y a la desactivación de las mismas mediante encapsulación.

En cuanto al efecto del escalado, no se observan diferencias significativas en las características de los nanotubos de carbono obtenidos sino en la extensión de la reacción de DCM que influye en el contenido porcentual de catalizador en el producto carbonoso final.

Se obtiene una diferente distribución de diámetros en los nanofilamentos de carbono en función de los promotores texturales utilizados y del ratio Fe/Mo en la composición del catalizador, siendo esta última determinante en la **distribución de diámetros** de los nanotubos de carbono generados: un mayor ratio Fe/Mo da lugar a nanotubos de carbono más estrechos.

5.2. SOBRE LA OBTENCIÓN DE MATERIALES DE GRAFENO

- La oxidación/exfoliación de MWCNT dio lugar a dispersiones homogéneas de hojas de FLGO con una alta relación de bordes/planos basales. La caracterización de los materiales obtenidos tras **diferentes grados de oxidación** mostró claramente la evolución de los grupos funcionales superficiales durante la oxidación y los cambios estructurales y morfológicos producidos. El proceso de la exfoliación de una capa de grafeno en un MWCNT tiene lugar a partir de la formación de grupos fenol y epóxido, con la apertura posterior de las paredes exteriores del mismo y la formación de grupos carbonilo. De esta manera quedan expuestos los planos interiores a una posterior oxidación. A partir de un ratio de oxidación mínimo de $\text{KMnO}_4/\text{Muestra} = 6$ se obtuvo la apertura completa del nanotubo obteniéndose hojas de FLGO que se acortaron y aglomeraron para mayores ratios de oxidación.
- Se ha verificado el **efecto de la distribución de diámetros de los MWCNT** en la obtención de hojas de FLGO mediante oxidación/exfoliación. Los MWCNT de mayor diámetro mostraron un mayor contenido en oxígeno, el cual modifica la red de carbono sp^2 de las capas de grafeno exteriores. Por el contrario, los nanotubos más estrechos ($\text{Ø} = 8.6 \pm 3.3$ nm) son más grafiticos y rectos que los grandes ($\text{Ø} = 17.7 \pm 11.9$ nm), y dieron lugar a hojas de FLGO que presentaban apilamientos de grafito sin oxidar, menor área superficial específica BET y mayor estabilidad térmica. Conforme se amplía la distribución de diámetros en los MWCNT de partida se observaron un mayor número de puntos de ataque (incluyendo grupos oxigenados superficiales y defectos estructurales) para los iones permanganato y la intercalación de especies hacia las capas interiores de los nanotubos. Por esta razón, los nanotubos de mayor diámetro fueron más fáciles de abrir que los más estrechos.
- Se ha desarrollado un método hidrotermal sostenible y eficiente para reducir hojas de FLGO mediante la **gasificación de glicerina en agua supercrítica**. De esta manera, se logró conjuntamente la reducción de FLGO y la valorización de la glicerina, obteniéndose rFLGO a 400 °C con un ratio C/O de 29.1, muy por encima de los obtenidos en métodos tradicionales basados en hidracina

(C/O ~ 10.3-11.5). Se demostró además la restauración de la red conjugada de carbono sp^2 a través de la eliminación de los grupos oxigenados basales. Por otro lado, se recuperaron gases: H_2 , CH_4 , CO_2 y CO , y productos líquidos valiosos tras la reacción. El H_2 producido por la gasificación de glicerina mejoró la reducción de FLGO en agua supercrítica, alcanzándose una eliminación de oxígeno mayor que en procesos en agua o fluidos supercríticos recientemente publicados. El exceso de H_2 obtenido tras la reacción de reducción puede reducir mayores cantidades de FLGO, lo que aumenta la capacidad de procesamiento en una producción continua de GO reducido con la producción simultánea de H_2 , CO y CH_4 e hidrocarburos valiosos.

- Se han obtenido y caracterizado **quantum dots de GO** a partir de la exfoliación de CNF de tipo *fishbone* y separación posterior por centrifugación diferencial degresiva. Se observó respuesta fotoluminiscente para una fracción de producto con un rendimiento del 42 % en peso, incluyendo a GOQD y a fracciones basadas en GO con dominios de carbono sp^2 activos. También se separaron eficientemente otros productos grafénicos: **nanofibras de óxido de grafeno** y hojas de FLGO. Los GOQD aislados mostraron una emisión fotoluminiscente dependiente de excitación con un máximo a 578 nm (amarillo) para una excitación de 455 nm. La reducción hidrotérmal desplazó hacia el azul la respuesta fotoluminiscente hasta la región del violeta (448 nm a una excitación de 330 nm) tras la eliminación parcial de los grupos hidroxilo y epóxido de los planos basales y la recuperación de la red de grafeno. Asimismo, el **rendimiento cuántico** fotoluminiscente fue dependiente del tamaño y el estado de oxidación, encontrándose los máximos: 5.5 y 7.0 % para GOQD y rGOQD, respectivamente, en los sobrenadantes a 14.800 rpm.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONS	170
6.1. ABOUT CARBON NANOFILAMENTS OBTENTION	170
6.2. ABOUT GRAPHENE-BASED MATERIALS OBTENTION	171

6. CONCLUSIONS

The research work developed along this Thesis has focused on the carbon nanofilament obtention with controlled characteristics and properties via the catalytic decomposition of methane-rich streams, and its subsequent use as precursors for obtaining graphene materials through oxidation/exfoliation routes. Both carbon nanofilaments and graphene products could ensure the economic viability of hydrogen or syngas production processes. All carbon materials have been physico-chemically characterized in all stages of this research. The main conclusions of this work are highlighted below, framed in the different sections of the Thesis: “Carbon nanofilaments obtention” and “Graphene-based materials obtention”.

6.1. ABOUT CARBON NANOFILAMENTS OBTENTION

- Multi-wall carbon nanotubes were obtained by catalytic decomposition of methane using **Fe-based catalysts**. Fe and Fe-Mo massive catalysts with Al₂O₃ or MgO as textural promoter were developed and tested in **thermobalance** where the **temperature ramp-mode** was stated as a reliable tool for the rapid selection of catalysts in the catalytic decomposition of methane, as the optimum formulation of a catalyst, including the effect of the dopant addition (Mo in this case), and its operating temperature range, can be easily determined. The **isothermal mode** allowed studying the range of temperatures determined in ramp mode, where the highest values of carbon deposition were obtained at 750 °C.
- **Mo addition** enhanced carbon formation and carbon deposition rate, showing different optimum contents (3.4-5.1 mol. %), depending on the catalyst promoter used, which was attributed to a different metal/promoter interaction. Mo doping favored the dispersion of small Fe₂O₃ particles in the fresh catalyst, which in subsequent stages of reduction and catalytic decomposition of methane were converted to Fe and Fe₃C, favoring the carbon diffusion into the catalyst particle during the carbon nanofilament growth.
- The **scaling-up** has been carried out in semi-pilot installations with **rotary and fluidized bed reactors** using massive Fe-based catalysts. H₂ production was close to the thermodynamic limits in the initial instants of the reaction. The behavior of

the catalysts in thermobalance was reproduced on this scale, reaching carbon yields of $0.53 \text{ g}_C \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for Fe-Mo/Al₂O₃ at 750 °C in the rotary bed reactor, and 0.60 to $0.80 \text{ g}_C \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for Fe/Al₂O₃ at 800 °C in the fluidized bed reactor, in which an increase in operating temperature or a decrease in WHSV improved methane conversion at the expense of an accelerated catalyst deactivation.

- Regarding the **carbon nanofilaments characterization**, use of Fe and Fe-Mo catalysts mainly promotes the formation of straight and bamboo type MWCNT, with a high degree of graphitization, showing interplanar spacings close to graphite and specific surface areas around $70\text{-}120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, which are influenced by the type of textural promoter used in the catalyst preparation. Fragmentation of the active metal particles takes place during the catalytic decomposition of methane resulting in bamboo type structures and the deactivation of the catalyst by encapsulation.

Regarding the **scaling effect**, no significant differences are observed in the characteristics of carbon nanotubes produced; however, the catalyst content in the final carbonaceous product was influenced by the extent of catalytic decomposition of methane.

Textural promoters and Fe/Mo ratio have an influence on morphology and **diameter distribution** of the carbon nanofilaments: a higher Fe/Mo ratio resulted in narrower carbon nanotubes.

6.2. ABOUT GRAPHENE-BASED MATERIALS OBTENTION

- Homogeneous dispersions of FLGO with a high edge/basal planes ratio were obtained by oxidation/exfoliation of unpurified MWCNT. Characterization of the materials produced with **different oxidation degrees** clearly showed surface functional groups evolution during oxidation and structural and morphological changes. The stepwise process of oxidation and exfoliation of a graphene layer from MWCNT was found to proceed via the formation of phenol and ether groups, with the subsequent opening of the outer walls and the formation of carbonyl groups. Subsequent exfoliation of graphene planes exposed new planes to further oxidation. The full opening of the MWCNT resulted in FLGO sheets from

a $\text{KMnO}_4/\text{MWCNT}$ ratio of 6. Higher oxidation ratio resulted in the shortening in size of these fragments.

- The **effect of the MWCNT diameter distribution** on FLGO obtention by oxidation/exfoliation has been proven. Larger diameter MWCNT showed higher oxygen content, with disrupts the sp^2 -carbon network of exposed graphene layers. On the contrary, narrower nanotubes ($\text{Ø} = 8.6 \pm 3.3$ nm) were more graphitic and straighter than larger ones ($\text{Ø} = 17.7 \pm 11.9$ nm), and led to FLGO sheets presenting non-oxidized graphite stacking, lower specific surface area and higher thermostability. It was concluded that there are more effective points of attack (including oxygen-containing functionalities and structural defects) for permanganate ions and intercalation of species towards the inner layers of the nanotube as the diameter distribution enlarged. For this reason, larger diameter nanotubes were easier to open completely than the narrower ones due to the defects content.
- A green and efficient hydrothermal method to reduce FLGO sheets based on the **supercritical water gasification of glycerol** was developed. In this manner, reduction of FLGO and valorization of glycerol had been jointly achieved, obtaining rFLGO at 400 °C with a C/O ratio of 29.1, well above those of the traditionally hazardous hydrazine-based methods (C/O \sim 10.3-11.5). It was demonstrated that the sp^2 conjugated graphene network was restored through the removal of basal oxygenated groups. In addition, H_2 , CH_4 , CO_2 and CO gases and valuable liquids products were recovered. The H_2 produced by glycerol gasification enhanced the FLGO reduction in supercritical water, achieving larger oxygen removal than the recently reported process of reduction by water or fluids in supercritical conditions. The H_2 surplus could reduce larger amounts of FLGO, which increases the processing capacity in a feasible continuous production for reducing GO with the simultaneous production of H_2 , CO and CH_4 , and valuable hydrocarbons.
- **GOQD** were obtained by oxidation/exfoliation of fishbone carbon nanofibers and separated by degressive differential centrifugation. A fraction with a yield as high as 42 wt. % led to photoluminescence response, including GOQD or

GO-based fractions with active sp^2 domains. Other valuable products were effectively separated, namely: **graphene oxide nanofibers** and FLGO sheets. Isolated GOQD showed an excitation-dependent photoluminescent emission with a maximum at 578 nm (yellow) for an excitation of 455 nm. Hydrothermal reduction blue shifted the photoluminescence response to the violet light region (448 nm at an excitation of 330 nm) after partial removal of hydroxyl and epoxide groups from basal planes and recovering of graphene network. The **photoluminescence quantum yield** was dependent on the size and the oxidation state, being the maxima at 5.5 and 7.0 % for GOQD and rGOQD, respectively, in supernatants at 14800 rpm.

NOTACIÓN EMPLEADA

NOTACIÓN EMPLEADA

Las siglas utilizadas a lo largo de la Tesis han sido formadas por las iniciales de los términos que integran una denominación más compleja, y se han utilizado para referirse de forma abreviada a técnicas de análisis, materiales o compuestos, métodos, procesos, etc. Para el plural, género u ortografía de las mismas se han seguido las recomendaciones y normas establecidas por la *Real Academia de la Lengua* en el *Diccionario panhispánico de dudas* (2005). En general, se utilizaron las siglas de la denominación en inglés que ya están asentadas en el uso del castellano. Por otro lado, se procedió a la hispanización de aquellas que no lo están siempre que fuese de fácil traducción y uso, según recomienda la RAE.

Siglas

ATC – Acumulación Total de Carbono	FS – <i>Fluorescence Spectroscopy</i> : Espectroscopia de Fluorescencia
bcc – <i>Body Centered Cubic</i> : Cúbico Centrado en el Cuerpo	FTIR – <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> : Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
BET – <i>Brunauer–Emmett–Teller</i>	FWHM – <i>Full Width at Half Maximum</i> : Anchura a Media Altura
BJH – <i>Barrett–Joyner–Halenda</i>	GC – <i>Gas Chromatography</i> : Cromatografía de Gases
BLG – <i>Bilayer Graphene</i> : Grafeno bicapa	GC-MS – <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> : Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas
CNF – <i>Carbon Nanofiber</i> : Nanofibra de Carbono	GC-TCD – <i>Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector</i> : Cromatografía de Gases-Detector de Conductividad Térmica
CNT – <i>Carbon Nanotube</i> : Nanotubo de Carbono	GNR – <i>Graphene Nanoribbon</i> : Nanocinta de Grafeno
CVD – <i>Chemical Vapor Deposition</i> : Deposición Química de Vapor	GO – <i>Graphene Oxide</i> : Óxido de Grafeno
DCB – Descomposición Catalítica de Biogás	GONF – <i>Graphene Oxide Nanofiber</i> : Nanofibra de Óxido de Grafeno (o Nanofibra Expandida)
DCM – Descomposición Catalítica de Metano	GOQD – <i>Graphene Oxide Quantum Dots</i> : Puntos Cuánticos de Óxido de Grafeno
DGS – <i>Defective Graphene Sheets</i> : hojas de grafeno defectuoso	GQD – <i>Graphene Quantum Dots</i> : Puntos Cuánticos de Grafeno
DTG – <i>Derivative Thermogravimetry</i> : Termogravimetría Derivada	G-rFLGO – <i>Glycerol Reduced Few-Layer Graphene Oxide</i> : Óxido de Grafeno de Pocas Capas Reducido con Glicerina
DWCNT - <i>Double-Wall Carbon Nanotube</i> : Nanotubo de Carbono de Pared Doble.	hcp – <i>Hexagonal Close-Packed</i> : Hexagonal Compacto
EDX – <i>Energy Dispersive X-ray</i> : Energía Dispersiva de Rayos-X	HRTEM – <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> : Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
fcc – <i>Face Centered Cubic</i> : Cúbico Centrado en las Caras	
FCM – <i>Fluorescence Confocal Microscopy</i> : Microscopía Confocal de Fluorescencia	
FFT – <i>Fast Fourier Transform</i> : Transformada Rápida de Fourier	
FLG – <i>Few-Layer Graphene</i> : Grafeno de Pocas Capas	
FLGO – <i>Few-Layer Graphene Oxide</i> : Óxido de Grafeno de Pocas Capas	

MLG – <i>Multi-Layer Graphene</i> : Grafeno Multicapa	SCW – <i>Supercritical Water</i> : Agua Supercrítica
MWCNT – <i>Multi-Wall Carbon Nanotube</i> : Nanotubo de Carbono de Pared Múltiple	SCWG – <i>Supercritical Water Gasification</i> : Gasificación en Agua Supercrítica
NLDFT – <i>Non-Local-Density Functional Theory</i> : Teoría del Funcional de la Densidad No Local	SEM – <i>Scanning Electron Microscope</i> : Microscopio Electrónico de Barrido
PAH – <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i> : Hidrocarburo Aromático Policíclico	SPV – <i>Split Pseudo-Voigt</i>
ph – <i>Primitive Hexagonal</i> : Hexagonal Primitivo	SWCNT – <i>Single-Wall Carbon Nanotube</i> : Nanotubo de Carbono de Pared Única
PL – <i>Photoluminescent</i> : Fotoluminiscente	TEM – <i>Transmission Electron Microscopy</i> : Microscopio Electrónico de Transmisión
PLQY – <i>Photoluminescence Quantum Yield</i> : Rendimiento Cuántico de Fotoluminiscencia	TFC – Tasa de Formación de Carbono
po – <i>Primitive Orthorhombic</i> : Ortorrómbico Primitivo	TOS – Time On Stream: Tiempo en Operación
PV – <i>Pseudo-Voigt</i>	TPR – <i>Temperature-Programmed Reduction</i> : Reducción a Temperatura Programada
rFLGO – <i>Reduced Few-Layer Graphene Oxide</i> : Óxido de Grafeno de Pocas Capas Reducido	UV-VIS – Ultravioleta-Visible
rGO – <i>Reduced Graphene Oxide</i> : Óxido de Grafeno Reducido	WGS - Water Gas Shift: Desplazamiento Agua- Gas
rGONF – <i>Reduced Graphene Oxide Nanofiber</i> : Nanofibra de Óxido de Grafeno Reducido	WHSV - <i>Weight Hourly Space Velocity</i> : Velocidad Espacial Horaria por Peso
rGOQD – <i>Reduce Graphene Oxide Quantum Dots</i> : Puntos Cuánticos de Óxido de Grafeno Reducido	W-rFLGO: <i>Water Reduced Few-Layer Graphene Oxide</i> : Óxido de Grafeno de Pocas Capas Reducido con Agua
RH – Reducción Hidrotermal	XPS: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> : Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X
SAED – <i>Selected Area Electron Diffraction</i> : Difracción Electrónica de Área Selecta	XRD: <i>X-ray diffraction</i> : Difracción de Rayos-X
SCF – <i>Supercritical Fluid</i> : Fluido Supercrítico	

Abreviaturas y símbolos

A – Área (nm²)

A_L – Área lateral (nm²)

$\beta_{1/2}$ – Anchura a media altura (radianes)

d – Espaciado interplanar (nm)

d_{002} – Espaciado interplanar del pico del grafito (002) (nm)	R_C – Carbono depositado por gramo de catalizador fresco ($\text{g}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Δp – Pérdida de carga (mbar)	ρ_g – Densidad del gas (kg m^{-3})
Δp_{max} – Pérdida de carga máxima (mbar)	ρ_s – Densidad del sólido (kg m^{-3})
d_p – Diámetro de partícula (nm)	R_{OX} – Ratio de Oxidación
Φ_f – Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia	S – Sección transversal al paso de gas (m^2)
g – Grado de grafitización	S_{BET} – Área superficial específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
I_{002} – Intensidad Integrada del pico del grafito (002)	S_{mic} – Área superficial específica microporosa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
I_{002^*} – Intensidad Integrada del pico desplazado del grafito (002)	θ – Ángulo de difracción ($^\circ$)
L_a – Tamaño de cristal en la dirección cristalográfica a (nm)	u_{mf} – velocidad mínima de fluidización (cm s^{-1})
L_c – Tamaño de cristal en la dirección cristalográfica c (nm)	u_{mf-CH_4} – velocidad mínima de fluidización con CH_4 (cm s^{-1})
μ – Viscosidad del gas ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	u_{mf-eb} – Velocidad mínima de fluidización para la totalidad del lecho (cm s^{-1})
n – Número de capas de grafeno	u_{mf-N_2} – Velocidad mínima de fluidización con N_2 (cm s^{-1})
p – Presión parcial (mmHg)	u_{mf-pb} – Velocidad mínima de fluidización del lecho parcial (cm s^{-1})
p_0 – Presión de saturación (mmHg)	$u-N_2$ – Velocidad superficial de N_2 (cm s^{-1})
p/p_0 – presión relativa	V_t – Volumen total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Q_{mf} – Caudal mínimo de fluidización ($\text{l}_N \text{h}^{-1}$)	W – Peso del solido en el lecho (kg)
Q_{mf-CH_4} – Caudal mínimo de fluidización con CH_4 ($\text{l}_N \text{h}^{-1}$)	z – Altura (nm)
Q_{mf-N_2} – Caudal mínimo de fluidización con N_2 ($\text{l}_N \text{h}^{-1}$)	

ARTÍCULOS DEL COMPENDIO

-Publicados y Enviados-

Esta tesis doctoral se presenta en la **modalidad de compendio de publicaciones**. En cada revista se ha indicado el factor de impacto, obtenido del “Journal of Citation Reports” (JCR), así como el correspondiente al más actual (2015) como año de referencia para todas las publicaciones.

La relación de artículos ordenados por fecha de publicación es la siguiente:

1) [III] Torres, D., De Llobet, S., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Suelves, I., Moliner, R. **Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor.** [Journal of Natural Gas Chemistry](#). 2012. 21 (4): 367-373.

Factor Impacto 2012: 1.405. Área temática 2012: chemistry, applied (Q2); chemistry, physical (Q3); energy & fuels (Q3); engineering, chemical (Q2).

Factor Impacto 2015 (Journal of Energy Chemistry): 2.322. Área temática 2015 (Journal of Energy Chemistry): chemistry, applied (Q2); chemistry, physical (Q2); energy & fuels (Q2); engineering, chemical (Q2).

2) [II] Torres, D., Pinilla, J.L., Lázaro, M.J., Moliner, R., Suelves, I. **Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts.** [International Journal of Hydrogen Energy](#). 2014. 39 (8): 3698-3709.

Factor Impacto 2014: 3.313. Área temática 2014: chemistry, physical (Q2); electrochemistry (Q1); energy & fuels (Q2).

Factor Impacto 2015: 3.205. Área temática 2015: chemistry, physical (Q2); electrochemistry (Q2); energy & fuels (Q2).

3) [IV] Torres, D., Pinilla, J.L., Moliner, R., Suelves, I. **On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes.** [Carbon](#). 2015. 81 (1): 405-417.

Factor Impacto 2015: 6.198. Área temática 2015: chemistry, physical (Q1); materials science, multidisciplinary (Q1).

4) [VII] Torres, D., Pinilla, J.L., Gálvez, E.M., Suelves, I. **Graphene quantum dots from fishbone carbon nanofibers.** *RSC Advances*. 2016. 6 (54): 48504-48514.

Factor Impacto 2015: 3.289. Área temática 2015: chemistry, multidisciplinary (Q2).

La contribución del doctorando en estos trabajos, en los que aparece como primer autor, ha sido la realización del trabajo experimental, el análisis y tratamiento de los datos resultantes y la redacción de los artículos.

Además de los artículos ya publicados, se anexiona el artículo enviado a la revista *Microporous and Mesoporous Materials*, indexada en el JCR.

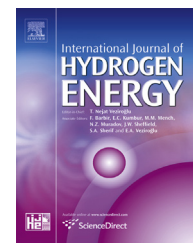
5) [III] Torres, D., Pinilla, J.L., Suelves, I. **Unzipping of MWCNT with different diameter distributions: effect on few-layer graphene oxide obtention.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Enviado.

Factor Impacto 2015: 3.349. Área temática 2015: chemistry, applied (Q1); chemistry, physical (Q2); nanoscience & nanotechnology (Q2); materials science, multidisciplinary (Q1).

Los artículos mencionados se incluyen a continuación siguiendo el orden de la estructura de la Tesis (numeración romana).

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ije

Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe–Mo catalysts

D. Torres, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves*

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 September 2013

Received in revised form

13 December 2013

Accepted 21 December 2013

Available online 18 January 2014

Keywords:

Multiwall carbon nanotubes

Bamboo carbon nanotubes

Fe catalysts

Bimetallic catalysts

Hydrogen

ABSTRACT

Fe-based catalysts doped with Mo were prepared and tested in the catalytic decomposition of methane (CDM), which aims for the co-production of CO₂-free hydrogen and carbon filaments (CFs). Catalysts performance were tested in a thermobalance operating either at isothermal or temperature programmed mode by monitoring the weight changes with time or temperature, respectively, as a result of CF growth on the metal particles. Maximum performance of Fe–Mo catalysts was found at the temperature range of 700–900 °C. The addition of Mo as dopant resulted in an increase in the rate and amount of deposited carbon, reaching an optimum in the range 1.7–5.1% (mol) of Mo for Fe–Mo/Al₂O₃ catalysts, whereas for Fe–Mo/MgO catalyst an optimum at 5.1% Mo loading was obtained. XRD study revealed the effect of the Mo addition on the Fe₂O₃/Fe crystal domain size in the fresh and reduced catalysts. Tubular carbon nanostructures with high structural order were obtained using Fe–Mo catalysts, mainly as multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) and bamboo carbon nanotubes. Fe–Mo catalysts showing best results in thermobalance were tested in a rotary bed reactor leading to high conversions of methane (70%) and formation of MWCNTs (5.3 g/h).

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon filaments (CFs) has attracted the attention of numerous researchers since the discovery of the carbon nanotubes (CNTs) by Iijima in 1991 [1]. CNTs consist of one or more rolled graphene layers resulting in many tubular structures, differing in length, thickness, type of helicity and number of layers or walls, from single wall (SWCNTs) and double (DWCNTs) to multiwall carbon nanotubes (MWCNTs).

CNTs are typically produced by chemical vapor deposition (CVD) from decomposition of various hydrocarbons (mainly CH₄ or C₂H₂) or CO using as catalysts transition metals supported on different metal oxides [2]. One interesting approach to the production of such carbon nanofilaments is the so-called catalytic decomposition of methane (CDM). CDM is an endothermic reaction that produces in one single step free-CO₂ hydrogen and carbon nanostructures with various textural and structural properties [3]. Co- and Ni-based catalysts are widely used in CDM due to their high activity and the

* Corresponding author. Tel.: +34 976733977; fax: +34 976733318.
E-mail address: isuelves@icb.csic.es (I. Suelves).

formation of CF as reviewed in Ref. [4]. However, Ni and Co-based catalysts suffered from rapid deactivation when used at temperatures higher than ca. 650 °C due to metal particle encapsulation by carbon. Fe-based catalysts can operate at higher temperatures than Co or Ni based catalysts without suffering from deactivation [5–8]. Beside this, Fe based catalysts are cheaper and more environmental friendly than Co and Ni based catalysts.

Our group has recently synthesized high loaded iron oxide based catalysts with Al₂O₃ and MgO as textural promoters (Fe/MgO and Fe/Al₂O₃) [8–10]. These catalysts showed high methane conversion values along with the production of MWCNTs and bamboo MWCNTs (also named as chain-like type [11]). Iron catalysts, however, exhibited lower catalytic activity than the nickel ones [8,12,13].

In order to improve Fe-based catalysts performance, several transition metals (Co, Ni, Mo, Pd, Mn and Cu) have been used as catalyst additives [4]. Bimetallic Fe-based catalysts such as Fe–Co [14–16] or Fe–Mo [17–25] resulted in higher CNT yield compared to undoped catalysts, besides preventing catalyst particle aggregation. It is known that an increase in Mo content in bimetallic catalysts led to narrower nanotubes, i.e. less graphene layers, at the expense of carbon yield in the hydrocarbon decomposition process [21–26].

Stable oxides (Al₂O₃, MgO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, etc.) are the supports most commonly used for CF formation by CDM in high-loaded metal catalysts [14,27]. In Fe catalysts, the support acts like textural promoter affecting both the carbon yields and the structure and morphology of the CFs produced [27].

In this work, massive Fe catalyst doped with different Mo loadings were prepared using either MgO or Al₂O₃ as textural promoters. CDM performance was evaluated firstly in a thermobalance in isothermal and ramp mode. Catalysts showing better performance were subsequently scaled up in a rotary bed reactor. CF quality, which is of utmost importance for its future application, has been determined by structural, textural and morphological characterization.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

In order to study the CF formation in CDM reaction, the following Fe-based catalysts were prepared: Fe/Al₂O₃ (molar ratio: 2:1) and Fe/MgO (2:1), where Fe acts as active phase in the CDM process and Al₂O₃ and MgO as textural promoters. Fresh catalysts were synthesized by the fusion method from mixture of the respective salts and subsequent calcination in air at 450 °C during 2 h [10]. The molar ratio of the components (2:1) was selected according to prior work conducted by our research group [10]. Catalysts were doped with Mo in different loadings: 1.7, 3.4, 5.1 and 6.9% (molar), maintaining the Fe/Al₂O₃ and Fe/MgO molar ratios (2:1). These final compositions resulted in Fe/Mo ratios of 39.0, 19.0, 12.3 and 9.0, respectively. Catalysts are hereafter denoted as FeMo(X)/Al₂O₃ or FeMo(X)/MgO, where X refers to the Mo amount in molar percentage. The fresh-catalyst powder were then grounded and sieved to select particles with sizes in 100–200 μm range.

2.2. Experimental configurations and CDM tests

The performance of the catalyst synthesized in the methane decomposition reaction was preliminarily studied in a thermobalance (CAHN TG-2151) at different operating temperatures. The evolution of the catalyst activity was recorded gravimetrically via the observed weight changes of the sample due to progressive carbon deposition as a reaction product of the CDM, as previously reported in Ref. [28]. Two temperatures modes were used: temperature programmed mode (using a heating rate of 10 °C/min) from 400 °C to 900 °C and isothermal mode (at 700, 750 and 800 °C) for 10 h. In a typical run, 10 mg of fresh catalyst was used and a methane flow rate (expressed as liter normal per minute) of 1 L_N/min. Under these conditions, maximum carbon deposition and subsequent deactivation of the catalyst is assured [4,26,27]. Additionally, mass transfer phenomena are avoided thus assuring the kinetic regime. Prior to CDM tests, fresh catalyst was reduced using a heating ramp of 10 °C/min from room temperature to 750 °C with a H₂ flow rate of 1 L_N/h and then maintained at this temperature until complete reduction of catalyst.

A rotary bed reactor (RBR) set-up consisted of a cylindrical drum made of Kanthal rotating around its horizontal axis was used to evaluate at higher scale magnitude the best catalysts synthesized. The diameter and length of the cylinder were 0.065 and 0.80 m, respectively, and the rotational speed can be varied from 1 to 20 rpm. Additional details of the experimental apparatus can be found elsewhere [29]. Prior to CDM tests, fresh catalysts were subjected to a reduction treatment using a heating ramp of 10 °C/min from room temperature to 750 °C with a H₂ flow rate of 70 L_N/h and then maintained at this temperature for 1 h. Next, CDM reaction temperature was set at 750 °C. The feed consisted of pure methane (99.99%) adjusted to a weight hourly space velocity (WHSV, defined here as the methane flow rate at normal conditions per gram of catalyst initially loaded) of 1.5 L_N/h⁻¹ g_{cat}⁻¹. This WHSV was selected according to previous works carried out by our research group [10]. A micro GC (Varian CP4900) equipped with two packed columns and a Thermal conductivity detector (TCD) was used to quantify the reactants and products of the outlet gas and to determine methane conversion. Carbon produced, *g_C*, was calculated from the mass balance, corresponding satisfactorily with the carbon measured by weight difference after the run, within an error of less than 5%, and it is expressed as the carbon deposited with respect the amount of active phase in the catalysts: Fe or Fe + Mo (when Mo is present in the catalyst formulation).

2.3. Characterization techniques

The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR), while the CF quality obtained in CDM tests was determined using structural (XRD), textural (N₂ adsorption) and morphology characterization (SEM and TEM).

XRD patterns of catalysts and obtained CFs were acquired in a Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer. The angle range scanned was 10°–80° using a counting step of 0.05° and a counting time per step of 3 s. A suitable sample holder with a very low noise level was used, allowing for pattern

acquisitions from a small amount of sample with high resolution. The powder XRD patterns were further processed using the accompanying DIFRAC PLUS EVA 8.0 to obtain refined structural parameters of crystal domain sizes of iron (metal, oxide or carbide) and deposited carbon through the application of Rietveld methods. The interlayer spacing, d_{002} , the mean crystallite size along c axis, L_c , and graphitization degree, g , are used in this study to assess the degree of structural order of the materials. The mean interlayer spacing, d_{002} , was evaluated from the position of the (002) peak applying Bragg's equation [30]. The mean crystallite size, L_c , was calculated from the (002) peak using the Scherrer formula, with a values of $K = 0.9$ [30]. The graphitization degree, g , was calculated from the Mering and Maire equation (validity range: $0.3354 \leq d_{002} \leq 0.3440$ nm) [27,31].

The reducibility of the fresh catalysts was studied by TPR. The respective reduction profiles were obtained in an AutoChem Analyzer II 2920 (Micromeritics) provided with a TCD from a sample amount of 10 mg and using a heat rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ within a temperature range from room temperature to 1050°C under a flow rate of 50 ml/min of a H_2 (10%)/Ar mixture.

The textural properties of the CFs were measured by N_2 adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP2020 apparatus. The specific surface areas and pore volumes were calculated by applying the BET method to the respective N_2 adsorption isotherms.

The morphological appearance of the CFs was studied with a scanning electron microscope (Hitachi S-3400) coupled to a Si/Li detector for energy dispersive X-ray (EDX) analysis, and a transmission electron microscope (Tecnai F30), equipped with a cannon of 300 KeV, EDX/EELS analyzers and a maximum resolution of 1.5 Å.

3. Results and discussion

3.1. Fresh catalysts characterization

XRD diffraction patterns of the fresh catalysts for different Mo loading ranging from 0 to 6.9% and textural promoters, namely Al_2O_3 and MgO, are shown in Fig. 1(a) and (b), respectively. In both cases, undoped catalysts showed typical reflexions assigned to Fe_2O_3 . Fig. 1(a) did not show Al_2O_3 reflections, revealing its amorphous nature [26], whereas two reflexions were observed in Fig. 1(b) assigned to MgO. Doping of the Al_2O_3 catalysts with Mo resulted in the disappearance of the Fe_2O_3 reflexions, regardless of the Mo loading, and the presence of very broad signals typically assigned to γ - Al_2O_3 can be distinguished [16]. The disappearance of Fe_2O_3 reflexions as a result of Mo addition may be attributed to a good dispersion of the Fe_2O_3 phase, since Mo promotes the formation of small metal particles [26,32] with crystal domain size below the detection limit of the XRD technique. In catalysts prepared with MgO, diffractions assigned to MgO and Fe_2O_3 can be observed. A reduction in the crystallinity of Fe_2O_3 and MgO is also observed with increasing Mo content [21]. On further inspection, catalysts doped with Mo amount higher than 3.4% showed weak reflexions around 20 – 35° (2θ) that could be assigned to MoO_3 most representative planes [33].

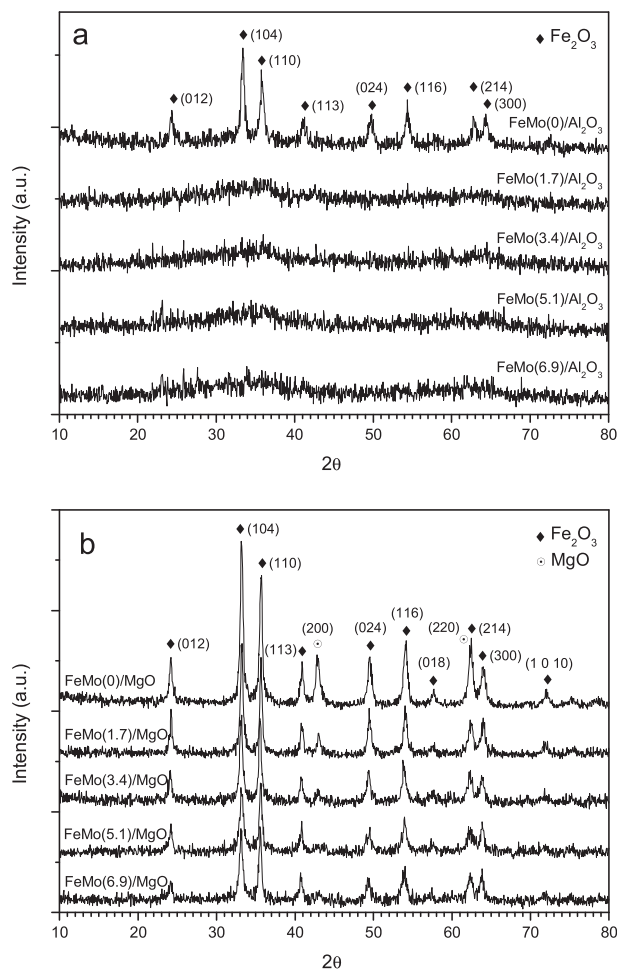


Fig. 1 – Powder XRD patterns of fresh calcined catalysts: (a) $\text{FeMo}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{FeMo}(X)/\text{MgO}$.

Furthermore, other species, formed upon interaction between Fe and/or Mo with textural promoters such as MgFe_2O_4 , MgFe_3O_4 , FeMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MgMoO_4 and MgMo_2O_7 may be present in this narrow 2θ range, although the identification of these peaks is not straightforward [21,22,24]. These phases are originated in the calcination process by interaction between metal and promoter precursors; MgFe_2O_4 and FeMoO_4 were detected in a high temperature calcination (900°C) [24], where iron is well-dispersed in a $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ or $\text{FeMoO}_4/\text{MgO}$ solid solution formed by the interdiffusion between FeO_x and MgO [34]. MgMoO_4 is formed by interaction between Mo and MgO forming a solid solution [21,22]. Fe_2O_3 and MoO_3 (or Mo like heterometaloxanes) may be well dispersed in small sizes in a low concentration in a solid solution in the support lattice [32].

Table 1 shows the Fe_2O_3 crystal domain size in the fresh catalyst obtained by XRD. Undoped catalysts prepared with Al_2O_3 had a crystal domain size of 17.7 nm, lower than the one prepared with MgO (24.5 nm). Mo effect on the Fe_2O_3 crystal domain size can be evaluated for the $\text{FeMo}(X)/\text{MgO}$ catalyst. Thus, a gradual reduction in the Fe_2O_3 crystal domain size is observed as the Mo content increased up to 5.1%. Thus, Fe_2O_3 crystal domain size was 24.5 nm for the undoped catalyst, whereas for $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts was 18.4. However,

Table 1 – Crystal sizes of Fe₂O₃ and Fe of the fresh and reduced catalysts, respectively.

Catalyst	Fe ₂ O ₃ crystal size (nm)	Fe crystal size (nm)
FeMo(0)/Al ₂ O ₃	17.7	34.2
FeMo(1.7)/Al ₂ O ₃	–	18.7
FeMo(3.4)/Al ₂ O ₃	–	18.5
FeMo(5.1)/Al ₂ O ₃	–	20.1
FeMo(6.9)/Al ₂ O ₃	–	19.2
FeMo(0)/MgO	24.5	89.7
FeMo(1.7)/MgO	25.9	65.8
FeMo(3.4)/MgO	23.3	58.0
FeMo(5.1)/MgO	18.4	54.6
FeMo(6.9)/MgO	21.0	50.2

further increase in Mo loading provoked a slight increase in Fe₂O₃ crystal domain size. In all cases, crystal domain size is within the range 18.4–25.9 nm. Fe₂O₃ sizes below 30 nm promotes the formation of α -Fe and Fe₃C (cementite) during methane decomposition [11]. These species are catalytically active in the process allowing a gradual carbon accumulation during nanofilament growth. By contrast, larger Fe₂O₃ particles favor its transformation into non-catalytic γ -Fe saturated with carbon atoms (austenite). For FeMo(X)/Al₂O₃ catalysts, Fe₂O₃ crystal domain size cannot be calculated due to the low crystalline nature of these samples.

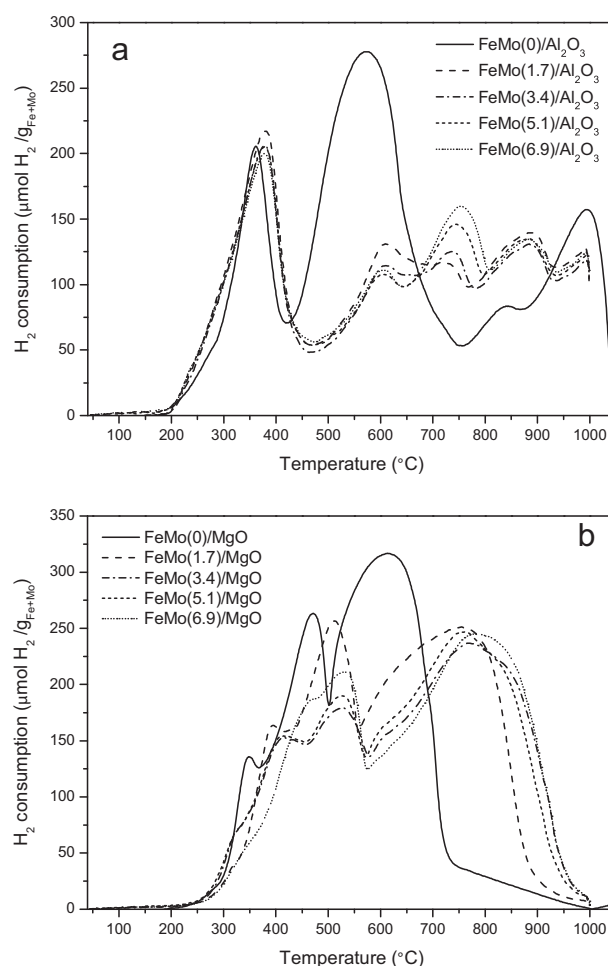
The study of the reducibility of the fresh catalysts carried out by TPR is shown in Fig. 2. The TPR profiles of FeMo(0)/Al₂O₃ catalysts showed the presence of three well differentiated reduction regions, indicating a stepwise reduction process. The first region was composed by a H₂ consumption peak centered at temperatures around 350 °C, which reflected the first stage of the reduction of hematite, bulk principally [35], to magnetite: Fe₂O₃ → Fe₃O₄. The second broad reduction peak found at temperatures between 420 and 750 °C represented the reduction of magnetite to metallic iron: Fe₃O₄ → α -Fe. This intermediate temperature region is assigned to the two-step magnetite reduction sequence, Fe₃O₄ → FeO → α -Fe [36]. The appearance of broad reduction region in the high temperature range (750–950 °C) indicated the presence of different mixed oxides whose chemical nature and degree of crystallinity cannot be assessed surely. These species can be assigned to Fe (III) aluminates reduced in successive stages to form Fe (II) aluminates and α -Fe [35]. Mo addition induced significant changes in the Al₂O₃ catalysts TPR profiles. The peak in the first reduction region presented a similar shape as the undoped catalyst, although it was slightly shifted to higher temperatures. The H₂ consumption in the second region diminished dramatically. A new reduction peak appeared centered at ca. 750 °C, being larger as the Mo content increased. Therefore, this peak is ascribable to the reduction of Mo species (MoO₃ or Mo ferrites) to an oxide with a lower chemical valence, that is, MoO₂, in accordance with literature data [37,38]. The two peaks observed in the third region did not change as the Mo content increased.

The TPR profiles of the MgO catalysts showed two H₂ consumption regions: in the first region, between 300 °C and 550 °C, a shoulder and a peak centered at 350 and 470 °C, respectively, were observed. Both H₂ consumption regions can be assigned to the reduction of bulk Fe₂O₃ species with different interactions with MgO. The appearance of the

shoulder can be attributed to the higher Fe content of the MgO catalysts as compared to the Al₂O₃ based catalysts. The second region between 500 °C and 700 °C was related to the stepwise reduction of Fe₃O₄ to FeO and Fe. No H₂ consumption in the high temperature domain was detected, which may imply that weaker interaction takes place between Fe and MgO, as compared to the Al₂O₃ based catalysts. Mo addition to MgO based catalysts shifted the peaks in both regions to higher temperatures. The intensity of the peak observed in the first reduction region diminished as the Mo content increased. The broad peak observed centered at ca. 750–800 °C corresponded to the reduction of FeO and MoO₃ [37].

In both cases, Mo doping shifted the reduction peaks toward higher temperatures, indicating that it promoted a decrease in the reducibility of catalysts. This fact can be ascribed to a stronger metal particles and textural promoter interaction, probably due to the small size of metal particles, as indicated in the XRD discussion.

XRD of catalysts reduced at 750 °C are shown in Fig. 3(a) and (b) for the Al₂O₃ and MgO based catalysts, respectively. Al₂O₃ present typical reflections related to 110 and 200 planes of Fe [39], whereas MgO based catalysts presented a better developed crystallinity resulting in the appearance of Fe reflections assigned to 110 and 200 planes, and MgO assigned to

**Fig. 2 – TPR profiles of the fresh calcined catalysts: (a) FeMo(X)/Al₂O₃; (b) FeMo(X)/MgO.**

200 and 220 planes [40]. Fe crystal domain size in the reduced catalysts was calculated and the results are shown in Table 1. It is observed in all cases that the reduction of Fe_2O_3 to metallic Fe in the reduction pre-treatment affected the Fe crystal domain size by enlarging it, probably due to sintering upon the catalyst reduction stage. For instance, the Fe crystal domain size in the reduced catalysts is 89.7 and 50.2 nm for the $\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{FeMo}(6.9)/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectively. Fe crystal domain size in $\text{FeMo}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts is lower than in $\text{FeMo}(X)/\text{MgO}$ catalyst. An increase in Mo loading had no effect in the Fe crystal domain size of the Al_2O_3 based catalysts, whereas it promoted a decrease of the Fe domain size in the MgO based catalysts. Regarding Mo content, the trend in Fe crystal sizes was similar to that of Fe_2O_3 in fresh catalysts. Mo presence is known to form heteropolymolybdates or ferrites type structures in fresh catalyst which favor formation and stabilization of metallic particles of smaller size in the reduction step. It also hinders the sintering of the active nanosize metal clusters into coarse poorly active particles [32].

3.2. CDM thermogravimetric analysis of Fe-based catalysts

3.2.1. Temperature-ramp tests

As previously commented, CDM reaction was studied by monitoring the mass gained as the temperature was increased

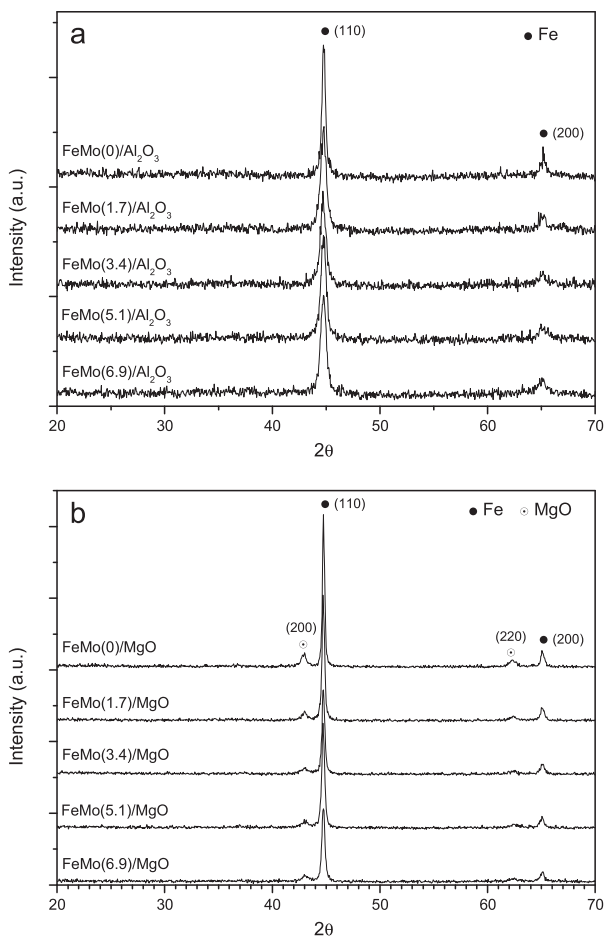


Fig. 3 – Powder XRD patterns of fresh reduced catalysts: (a) $\text{FeMo}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{FeMo}(X)/\text{MgO}$.

from 500 °C to 900 °C with a heating rate of 10 °C min^{-1} . TGA results obtained with Fe and FeMo catalysts prepared with Al_2O_3 and MgO as textural promoters are shown in Fig. 4(a) and (b), respectively. Insets in Fig. 4 show the carbon formation rate (CFR) for the catalyst prepared with Al_2O_3 and MgO as textural promoter, respectively, calculated from the numerical derivative of the carbon accumulated vs. time curves.

For both textural promoters used, Mo addition improved catalyst performance as compared to the undoped catalysts, as previously reported [21–26]. This fact can be confirmed attending to the higher amount of carbon accumulated (Fig. 4(a) and (b)) and the higher CFR in the ramp tests (insets). This improvement in catalyst performance was observed up to a certain amount of Mo loading. Thus, maximum carbon accumulation capacity was found to be 3.4% and 5.1% of Mo for the catalysts prepared with Al_2O_3 and MgO, respectively. Comparing with other results in literature, Mo optimum loading in Al_2O_3 supported catalysts varies from 4.1% (mol) in a 44% (wt.) Fe content catalyst [26] to 11.1% (mol) in very low Fe loaded catalyst (3.5 wt.%) [25]. Similarly, CFR was higher for catalyst prepared with 5.1% Mo loading for the case of MgO

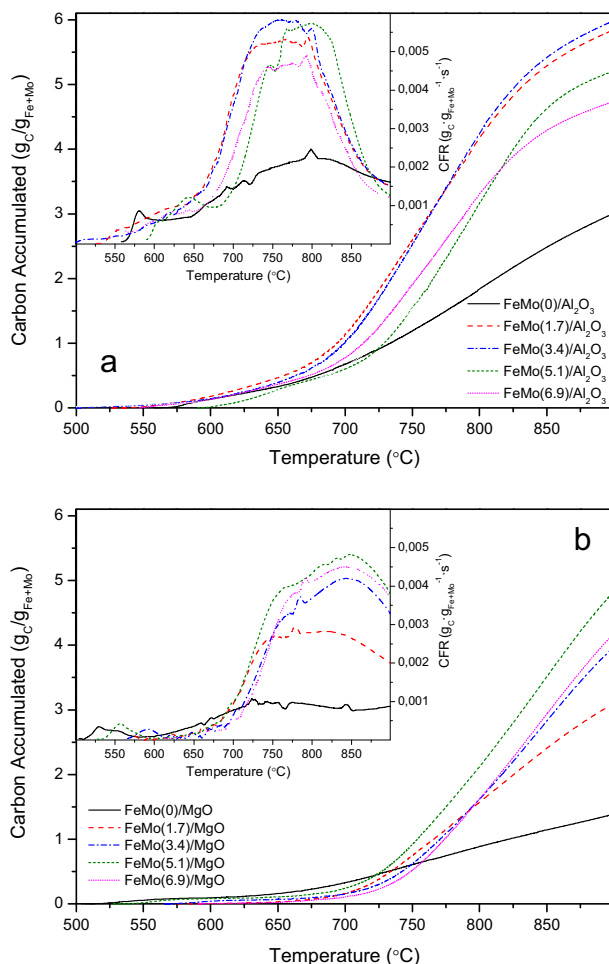
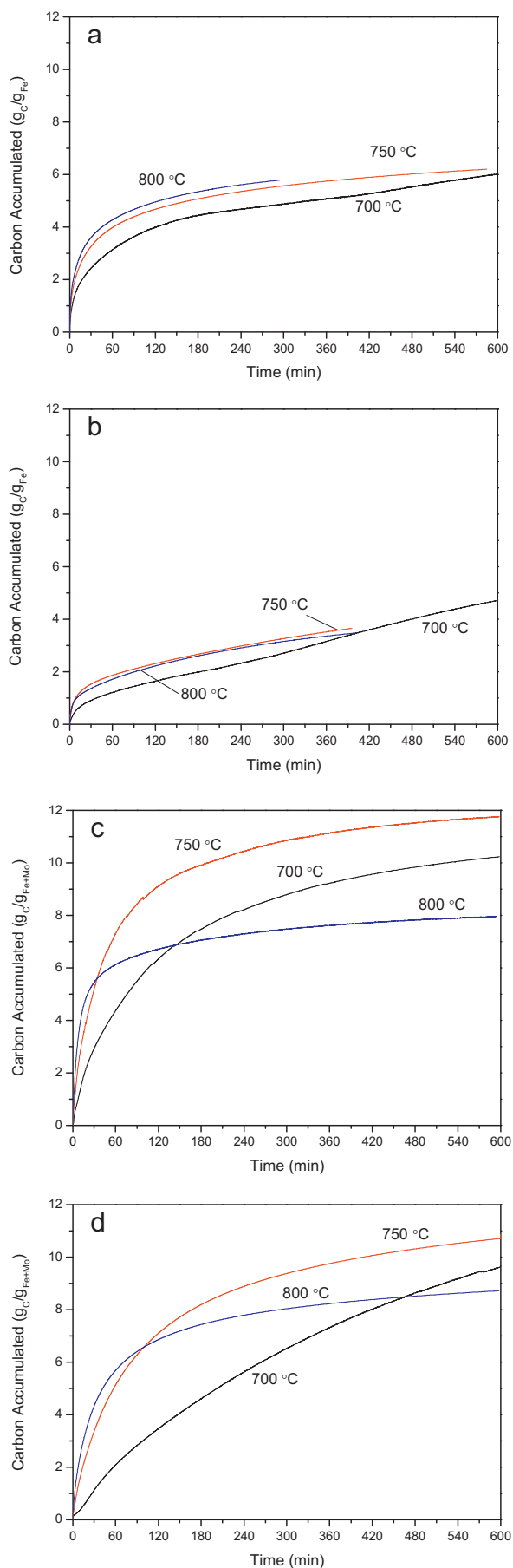


Fig. 4 – Evolution of carbon accumulated for catalysts during thermobalance ramp-mode CDM tests. Insets: evolution of the carbon formation rate with time: CFR ($\text{g}_C \text{g}_{\text{Fe} + \text{Mo}}^{-1} \text{s}^{-1}$) vs temperature (°C). (a) $\text{FeMo}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{FeMo}(X)/\text{MgO}$.



catalyst, whereas optimum results were obtained for catalyst prepared with 3.4 and 5.1% when Al_2O_3 was used as textural promoter. The evaluation of the textural promoter used revealed that better results, both in terms of carbon accumulation capacity and CFR, were obtained for catalysts prepared with Al_2O_3 .

Ramp temperature tests can also provide valuable information about the optimum window temperature to carry out the CDM avoiding catalyst deactivation, highlighting the differences upon the textural promoter used.

CFR curves of Al_2O_3 catalysts show almost negligible values up to temperatures of 650°C , and from this temperature and onwards, a sharp increase in the CFR was observed. The curves ended with a dramatic decrease of CFR, possibly due to catalyst deactivation at high temperature. CFR curves obtained with MgO catalysts revealed a different shape. CFR was very low at temperatures lower than 700°C . A sharp increment occurred at $700\text{--}750^\circ$, followed by a progressive increment up to a maximum (850°C) and then a progressive deactivation. In this case, by the time that the ramp ended, the catalysts maintained a relative high CFR, therefore total deactivation was not attained during the course of these tests. For Mo doped catalyst, a constant CFR temperature range appeared. Thus, Mo doped Al_2O_3 based catalysts had a temperature window in which CFR was maximum between ca. $700\text{--}850^\circ\text{C}$, whereas Mo-doped MgO catalysts this window is shifted to higher temperatures, between 750 and 900°C .

It can be concluded that Mo addition improved catalyst performed in the catalysts prepared with Al_2O_3 and MgO as textural promoter. Catalyst prepared with Al_2O_3 yielded higher carbon accumulation capacities and carbon formation rates than MgO catalyst in the tests carried out in isothermal tests. These results can be tentatively explained according to the characterization results presented in Section 3.1. Thus, maximum carbon accumulation was obtained for catalysts with smallest Fe crystal domain size (Table 1), related to a stronger metal-promoter interaction, as discussed in Section 3.1.

Taking into account both carbon accumulation capacities and CFR, optimum Mo loading was in the range $1.7\text{--}5.1\%$ for Al_2O_3 catalysts, whereas for MgO based catalyst an optimum at 5.1% Mo loading was obtained. Catalysts with 5.1% Mo content prepared with both textural promoters were selected for next studies carried out at isothermal conditions.

3.2.2. Isothermal tests

CDM was carried out in isothermal mode at three different temperatures, namely 700 , 750 and 800°C . Fig. 5 shows the carbon accumulated with time for $\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5(a)), $\text{FeMo}(0)/\text{MgO}$ (Fig. 5(b)), $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5(c)) and $\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$ (Fig. 5(d)) catalysts. Runs were carried out until the mass gain was almost negligible.

Fig. 5 – Evolution of carbon accumulated with time at different reaction temperatures for catalysts: (a) $\text{FeMo}(0)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{FeMo}(0)/\text{MgO}$; (c) $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (d) $\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$.

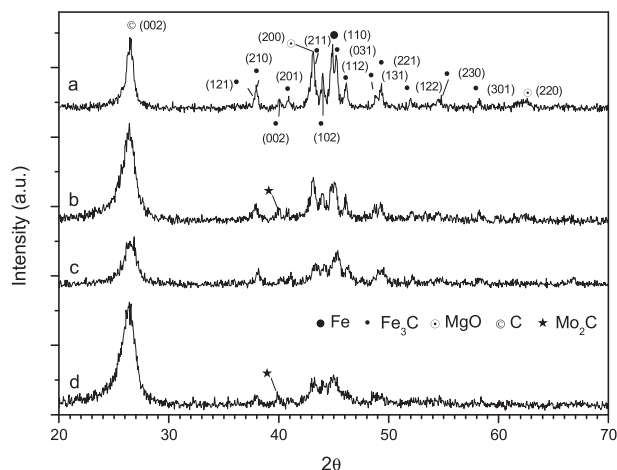


Fig. 6 – Powder XRD patterns of spent catalysts after isothermal test carried out in thermobalance at 750 °C: (a) FeMo(0)/MgO; (b) FeMo(5.1)/MgO; (c) FeMo(0)/Al₂O₃; (d) FeMo(5.1)/Al₂O₃.

In both cases, Mo addition improved significantly the catalyst performance, indicated by the higher ultimate carbon accumulation, (UCA), i.e., the amount of carbon accumulated until deactivation occurred. It was observed that temperature did not affect catalyst performance on non-doped catalysts, whereas it had a great impact on the Mo doped catalysts. For both catalyst tested, tests carried out a 700 °C resulted in a relative slow initial carbon deposition rate, as revealed the curve slopes. At 800 °C, TGA curves were characterized by a sharp increase in the amount of carbon accumulated in the initial stage of the reaction followed by a rapid deactivation after ca. 50–100 min time on stream (TOS). Catalyst performance at 750 °C presented an intermediate behavior, achieving larger value of UCA for both catalysts. Therefore, it can be concluded that optimum operation temperature for these catalysts in the CDM reaction is 750 °C. It is known that temperatures above 680 °C guarantee the Fe₃C transformation into its metastable state and the formation of the α -Fe phase in a considerable amount, the latter being active to CDM [27].

Isothermal tests revealed that the UCA obtained for the catalyst doped with 5.1% Mo was slightly larger for Al₂O₃ based catalysts, although the main impact on the textural promoter used was observed in the time needed to reach this value. This implies that catalyst prepared with Al₂O₃ had higher kinetics in the CDM reaction.

At isothermal conditions, CFR decreased dramatically with time, as deduced from the curve slopes. This indicates that a large fraction of the carbon accumulated is obtained during the initial stage of the runs. UCA values obtained at 750 °C with FeMo(5.1)/Al₂O₃ and FeMo(5.1)/MgO were 13.4 and 12.4 gC/gFe, respectively. Comparing the UCA values of this work with others Fe–Mo catalysts employed in literature for CNTs synthesis, large differences depending on WHSV, reaction temperature, pressure, feed or Fe/Mo ratio in the catalyst were observed, therefore the comparison is not straightforward. As an example, UCA values ranging from 8.6 to 46.2 gC/gFe for Fe–Mo catalysts were reported [22,25].

3.2.3. Characterization of spent catalysts

Fig. 6 shows the diffractograms of the catalysts after isothermal tests at 750 °C. In all cases, besides the Fe reflection at ca. 44.9° of Fe (110), new reflections as compared to the fresh reduced catalysts appeared: a prominent reflection at ca. 26°, assigned to the 002 plane of the graphitic structure of deposited carbon, several reflections identified as Fe₃C and the presence of Mo₂C at ca. 39.9°. Rietvel analysis revealed some distinct features in the crystal domain size of Fe and Fe₃C on the spent catalysts, as shown in Table 2. Thus, Fe crystal domain size diminished in all cases as compared to the fresh reduced catalysts. This can be attributed to a fragmentation of Fe particles after the initial stage of carbon filaments formation [27].

Fe₃C crystal domain size on the spent catalysts tested at 750 °C varied considerably as a function of the textural promoter used. Thus, MgO based catalysts had a relative large Fe₃C crystals (ca. 40 nm), and Mo addition had no impact. On the other hand, Al₂O₃ catalysts showed smaller Fe₃C crystals as compared to MgO catalysts. Additionally, it was observed that Mo addition led to Mo₂C formation, which prevents the enlargement of Fe₃C crystal and improve the dispersion and catalytic activity of Fe [32]. Thus, Fe₃C crystal domain size was 21.5 and 12.6 nm in the spent FeMo(0)/Al₂O₃ and FeMo(5.1)/Al₂O₃, respectively. Mo addition avoids the crystallization of Fe₃C inhibiting the catalytic activity of metal due to the slower diffusion of carbon in Fe₃C, compared with solutions of carbon in α -Fe [32,41].

It is known that the eutectic mixture of Mo and Fe, and their carbides, has a lower melting point which would favor the diffusion of dissolved carbon during formation of carbon nanofilaments [32]. The presence of Fe₃C, Mo₂C and active Fe particles in the spent catalysts, as shown in Fig. 6, supports the carbide cycle mechanism [27]: Fe₃C is formed by methane

Table 2 – Properties of spent catalysts after isotherm CDM tests at 750 °C. Textural parameters determined by N₂ adsorption: BET surface area (S_{BET}), pore volume (V_{p}) and average pore size. Structural parameters determined by XRD for graphite (interplanar distance (d_{002}), crystallite size (L_{c}) and graphitization degree (g)) and Fe and Fe₃C (crystal sizes).

Catalyst	Textural properties			Structural properties				
	S_{BET} (m ² /g)	V_{p} (cm ³ /g)	Pore size (Å)	d_{002} (nm)	g (%)	L_{c} (nm)	Fe (nm)	Fe ₃ C (nm)
FeMo(0)/Al ₂ O ₃	82	0.29	143.2	0.3385	64	7.2	30.0	21.5
FeMo(5.1)/Al ₂ O ₃	118	0.31	105.4	0.3373	78	5.3	19.2	12.6
FeMo(0)/MgO	35	0.15	169.1	0.3362	91	11.3	82.0	42.0
FeMo(5.1)/MgO	123	0.42	135.4	0.3372	79	6.0	33.9	39.2

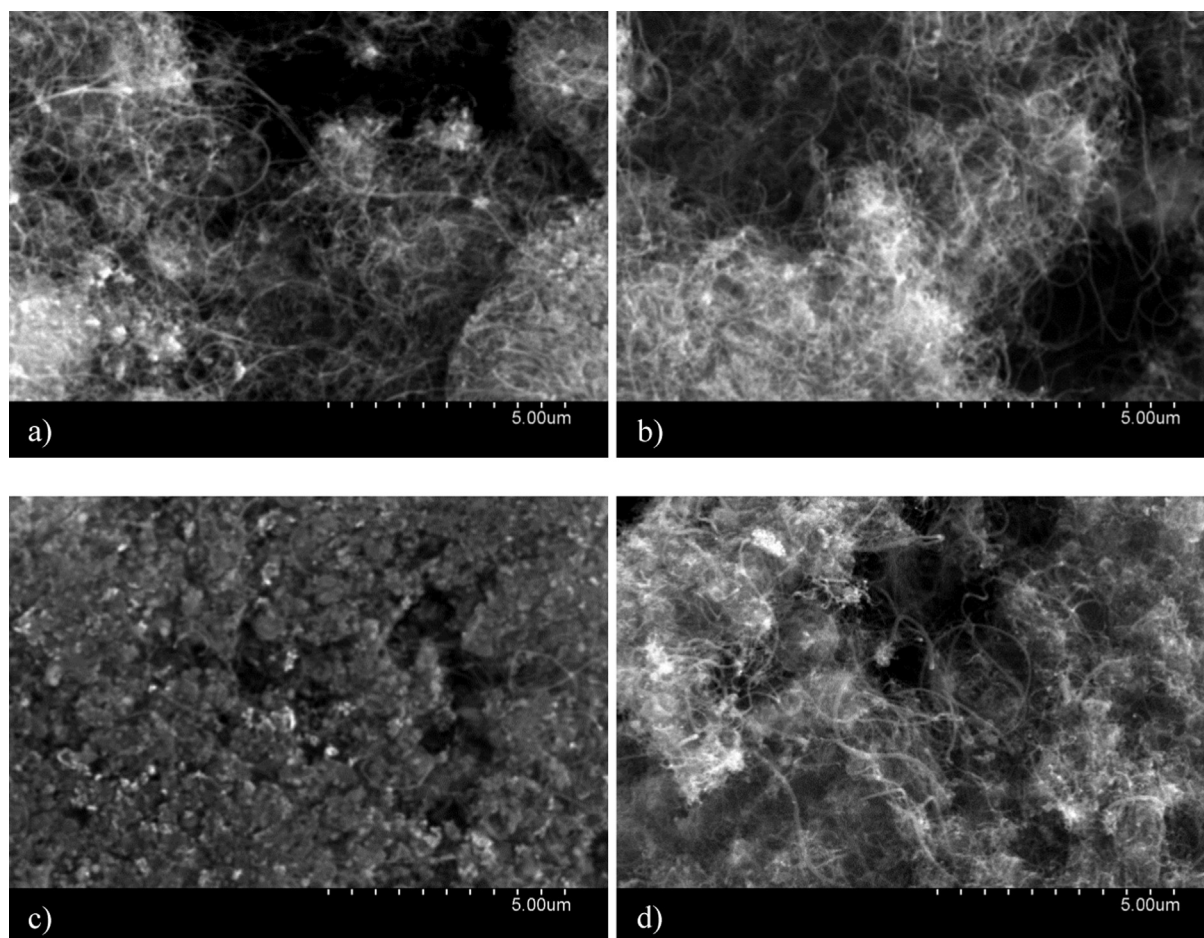


Fig. 7 – SEM micrographs of spent catalysts after isothermal test carried out in thermobalance at 750 °C for catalysts: (a) FeMo(0)/Al₂O₃; (b) FeMo(5.1)/Al₂O₃; (c) FeMo(0)/MgO; (d) FeMo(5.1)/MgO.

decomposition on the free surface fragment of the catalytic particle. Since Fe₃C is metastable under certain conditions, it is decomposed to form graphitized carbon in form of filamentous carbon and α -Fe, the latter being active to hydrocarbons decomposition. Thus, the presence of α -Fe and Fe₃C in the catalytic particle is necessary for oriented carbon growth. Finally, deactivation may be due to the fragmentary dispersion of Fe particles, which is accompanied by encapsulation of residual particles by growing carbon nanofilament. This fact is in agreement with a reduction Fe crystal size as compared to the reduced catalysts shown in Table 2, as discussed above.

SEM study shown in Fig. 7 provides more insight about the morphological differences of the carbon deposited on the different catalysts used, which clearly appeared as nanofilaments emerging from Fe–Mo particles. Al₂O₃ catalysts (Fig. 7(a) and (b)) led to more homogeneous filaments and higher aspect ratio than those produced with MgO catalysts (Fig. 7(c) and (d)). Mo doping affects the final appearance of the CFs depending on the textural promoter: Al₂O₃ spent catalysts exhibited no significant topographic differences influenced by Mo doping (Fig. 7(b)), whereas MgO Mo-doped catalysts improved the formation of carbon nanofilaments with a higher aspect ratio (Fig. 7(d)).

Product quality is determined as a function of textural and structural parameters of CFs. Surface area of products (CFs + catalyst) depends on the extent of CDM reaction as seen in Table 2. Mo addition enhanced carbon formation resulting

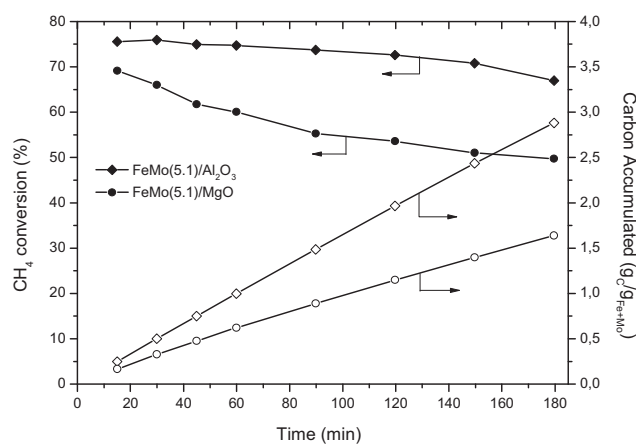


Fig. 8 – Methane conversion (closed symbols, left axis) and carbon formation per gram of metal (Fe + Mo) (open symbols, right axis). CDM reaction performed in RBR, T: 750 °C and WHSV: 1.5 l_N g_{Cat}⁻¹ h⁻¹.

in a spent catalyst with larger surface area values (118–123 m^2/g for $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$, respectively), than the analogous spent undoped catalysts (82–35 m^2/g), larger pore volumes and lower pore sizes. The high graphitic nature of nanofilaments is reflected by the structural parameter of graphitic carbon (see Table 2) such as the graphitization degree, g , the interplanar distance, d_{002} , or crystallite size, L_c , which are close to those of graphite.

3.3. Scaling-up in a rotary bed reactor installation

In this section, the scaling up of the CDM using the Mo doped catalysts selected in previous section was carried out using an RBR. This set up has been previously used as an alternative to other types of moving bed reactors (fluidized bed) and to study

of Fe- and Ni-based catalysts in CDM [8,29]. Fig. 8 shows conversion and carbon accumulation data for $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{FeMo}(5.1)/\text{MgO}$ catalysts tested in 180 min duration tests in the RBR at 750 °C and a WHSV of $1.5 \text{ l}_\text{N} \text{ g}_\text{Cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Al_2O_3 yielded higher CH_4 conversion during the course of the tests, as compare to the MgO catalysts, with initial CH_4 conversions of 75 and 69%, respectively. Both catalysts suffered from slight deactivation as the TOS increased. This deactivation was more dramatic for the catalysts prepared with MgO as textural promoter. Comparing the carbon accumulated during the TOS (180 min) at both experimental set-ups (thermobalance and RBR), same trends in terms of carbon accumulation capacity were observed. Thus, after 180 min TOS, the amount of carbon accumulated in RBR was 2.88 and 1.64 $\text{g}_\text{C}/\text{g}_{\text{Fe+Mo}}$ for $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{FeMo}(5.1)/$

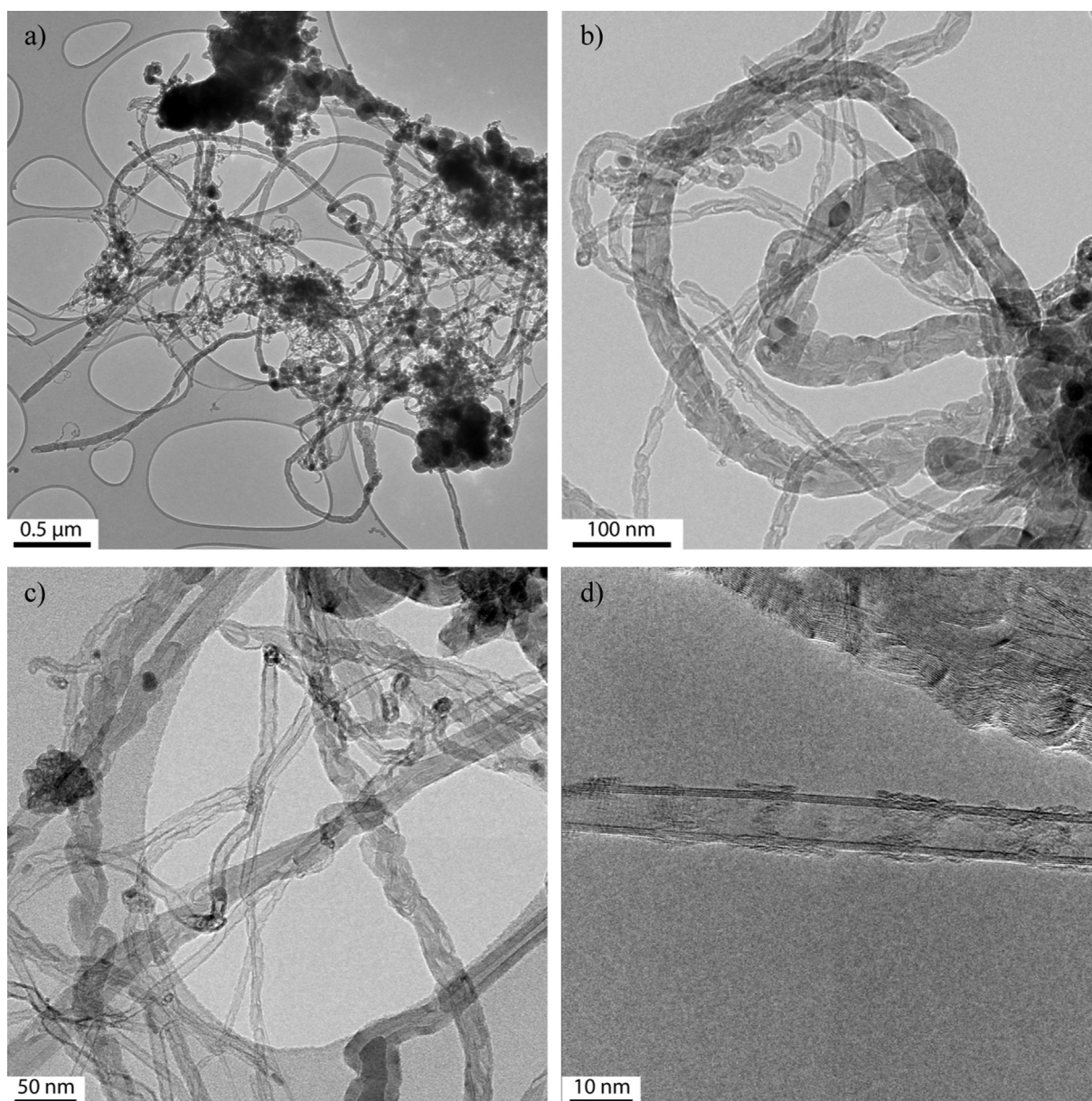


Fig. 9 – TEM micrographs of spent $\text{FeMo}(5.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts after tests carried out in RBR, T: 750 °C and WHSV: $1.5 \text{ l}_\text{N} \text{ g}_\text{Cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

MgO, respectively. On the other hand, TB obtained 9.92 and 8.19 gC/g_{Fe+Mo} (on 180 min), respectively. Therefore, TB at isothermal mode represents a valuable tool for rapid testing of catalysts, although RBR is needed in order to obtain larger CF productions. However, the ultimate mass gained per gram of metal (Fe + Mo) by these catalysts is lower due to less forced operation: TB works at much higher WHSV to exhaust catalyst activity until its deactivation as compared to RBR.

3.3.1. Carbon filaments characterization

Some TEM micrographs of the CFs produced in RBR by CDM are shown in Fig. 9 (spent FeMo(5.1)/Al₂O₃) and Fig. 10 (FeMo(5.1)/MgO). In Figs. 9a and 10a are shown some representative overviews of spent catalysts, revealing certain heterogeneity in diameters and the presence of nanofilaments of

several sizes and structures, mainly carbon nanotubes. Spent FeMo(5.1)/Al₂O₃ showed tubular structures with a relative narrow diameter distribution (Fig. 9(a) and (b)), while spent FeMo(5.1)/MgO presented a wider diameter distribution (Fig. 10(a)) showing some tubular structures up to 100 nm in diameter grown from coarse particles (Fig. 10(b)). The diameter of the carbon filaments obtained is in agreement with the Fe crystal size obtained by XRD (Table 2). Both samples showed coarse catalyst particles with deposits of carbon and, probably, inactive crystalline Fe₃C [41].

Carbon nanofilaments are formed from Fe crystals of different sizes, resulting in different graphitic carbon structures. In Fig. 9(b) and (c), and Fig. 10(c) and (d) several metal particles can be observed, varying in size (from 10 to 60 nm) and morphology, with common characteristics as enlarged

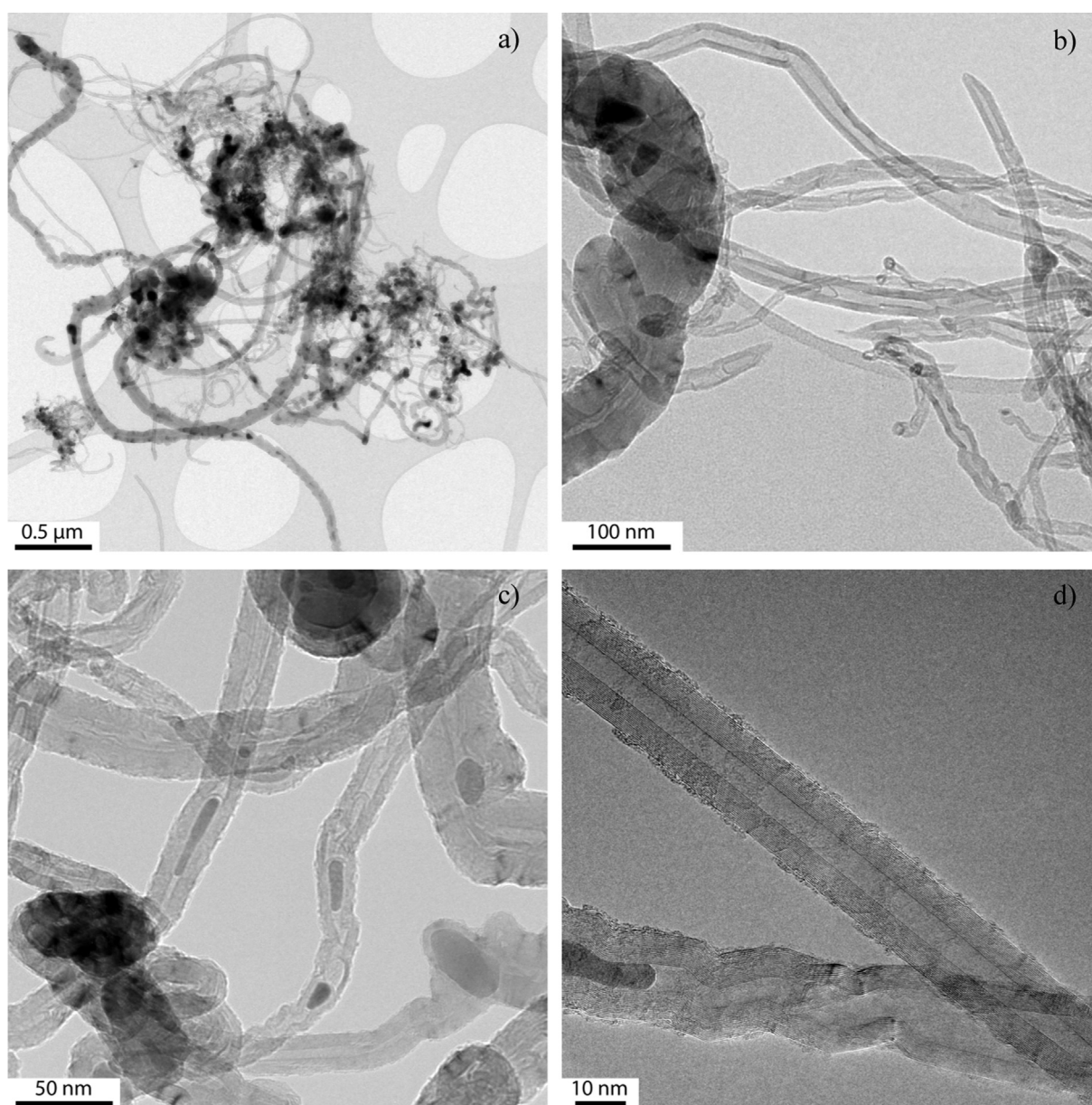


Fig. 10 – TEM micrographs of spent FeMo(5.1)/MgO catalysts after tests carried out in RBR, T: 750 °C and WHSV: 1.5 l_N g_{Cat}⁻¹ h⁻¹.

and rounded appearance. Graphene parallel planes are generated from carbon diffusion through Fe–Mo particles to the longitudinal sides, thereof emerging different carbon nanofilaments. This process occurs until eventual catalyst deactivation once metal particles are fully covered by carbon and as a result of catalyst particles segregation (Fig. 10(c)) [10,27].

As discussed, CNTs production consist of bamboo MWCNTs (Fig. 9(b) and (c) and Fig. 10(b) and (c)), nanotubes with a few layers, known as thin multiwalled carbon nanotubes (t-MWCNTs) (Fig. 9(d)), and MWCNTs of 10–20 nm in diameter (Fig. 10(d)). These carbon nanostructures are characterized by the parallel arrangement of graphene layers to nanotube axis forming a continuous hollow core (5–10 nm); except for the bamboo type that presented internal nodes that disrupt the hollow core. Bamboo nanotubes appeared after the segregation of catalytic particles evidencing the high fluidity of Fe particles during CF growth. Metal particle segregation accounts for the formation of bamboo nanotubes [27]. Regarding carbon quality, structural and textural parameters were similar to carbons obtained in TB, characterized by having high graphitic order and slightly low surface areas.

4. Conclusions

On the basis of the results described above, we concluded as follows:

- Ramp mode thermobalance was stated as a reliable tool for rapid catalysts screening in the CDM reaction. Catalyst performances were evaluated in carbon formation terms where optimum catalyst formulation and its operation temperature range can be easily determined.
- Carbon formation by CDM started from 500 °C and accelerate between 650 and 700 °C for iron catalysts due to the formation of metastable Fe₃C, resulting in carbon growth. Maximum CFRs were obtained at temperatures in the range of 700–900 °C depending on textural promoter used.
- Mo addition enhanced carbon formation showing different optimum contents depending on the catalyst promoter used. This was attributed to a different metal/support interaction, as TPR study revealed. Mo doping favored the dispersion of small Fe₂O₃ particles in the fresh catalyst, which in subsequent stages of reduction and CDM reaction were converted to Fe and Fe₃C, favoring the carbon diffusion into the catalyst particle during the carbon nanofilament growth.
- Fe–Mo catalysts formed carbon nanofilaments, mainly MWCNTs and bamboo nanotubes with high grade of graphitization and interesting textural properties. During CDM, the fragmentation of the active metal particles took place leading to bamboo structures and the deactivation by encapsulation. Morphological differences as a function of the textural promoters used resulted in different diameter distribution in tubular carbon nanostructures.
- A rotary bed reactor is shown as an efficient and scalable set-up for free-CO₂ hydrogen production and carbon nanofilaments, obtaining high methane conversions (70%) and formation of MWCNTs (5.3 g_c/h).

Acknowledgments

Work partially supported by FEDER and the Spanish Science and Innovation Ministry (ENE2008-06516-C03-01) and by the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (ENE2011-28318-C03-01).

REFERENCES

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991;354:56–8.
- [2] Kumar M, Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10:3739–58.
- [3] Abbas HF, Wan Daud WMA. Hydrogen production by methane decomposition: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:1160–90.
- [4] Li Y, Li D, Wang G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: a review. *Catal Today* 2011;162:1–48.
- [5] Ahmed S, Aitani A, Rahman F, Al-Dawood A, Al-Muhaish F. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. *Appl Catal A Gen* 2009;359:1–24.
- [6] Cunha AF, Órfão JJM, Figueiredo JL. Methane decomposition on Ni–Cu alloyed Raney-type catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:4763–72.
- [7] Ichi-oka Ha, Higashi No, Yamada Y, Miyake T, Suzuki T. Carbon nanotube and nanofiber syntheses by the decomposition of methane on group 8-10 metal-loaded MgO catalysts. *Diam Relat Mater* 2007;16:1121–5.
- [8] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I, García AB. Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor. *Fuel Process Technol* 2011;92:1480–8.
- [9] Torres D, de Llobet S, Pinilla JL, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor. *J Nat Gas Chem* 2012;21:367–73.
- [10] Pinilla JL, Utrilla R, Karn RK, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, et al. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7832–43.
- [11] Takenaka S, Serizawa M, Otsuka K. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. *J Catal* 2004;222:520–31.
- [12] Ermakova MA, Ermakov DY. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. *Catal Today* 2002;77:225–35.
- [13] Martin-Gullon I, Vera J, Conesa JA, González JL, Merino C. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon* 2006;44:1572–80.
- [14] Avdeeva LB, Reshetenko TV, Ismagilov ZR, Likhobolov VA. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. *Appl Catal A Gen* 2002;228:53–63.
- [15] Reshetenko TV, Avdeeva LB, Ushakov VA, Moroz EM, Shmakov AN, Kriventsov VV, et al. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe–Al₂O₃, Fe–Co–Al₂O₃, Fe–Ni–Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures: part II. Evolution of the catalysts in reaction. *Appl Catal A Gen* 2004;270:87–99.
- [16] Tran KY, Heinrichs B, Colomer JF, Pirard JP, Lambert S. Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical

- catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe-Co/Al₂O₃ sol-gel catalysts. *Appl Catal A Gen* 2007;318:63–9.
- [17] Li Y, Liu J, Wang Y, Zhong Lin W. Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes. *Chem Mater* 2001;13:1008–14.
- [18] Jeong HJ, Kim KK, Jeong SY, Park MH, Yang CW, Lee YH. High-yield catalytic synthesis of thin multiwalled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 2004;108:17695–8.
- [19] Xiong GY, Suda Y, Wang DZ, Huang JY, Ren ZF. Effect of temperature, pressure, and gas ratio of methane to hydrogen on the synthesis of double-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition. *Nanotechnology* 2005;16:532–5.
- [20] Labunov VA, Basaev AS, Shulitski BG, Shaman YP, Komissarov I, Prudnikava AL, et al. Growth of few-wall carbon nanotubes with narrow diameter distribution over fe-mo-mgo catalyst by methane/acetylene catalytic decomposition. *Nanoscale Res Lett* 2012;7:1–20.
- [21] Xu X, Huang S, Yang Z, Zou C, Jiang J, Shang Z. Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe-Mo/MgO catalyst. *Mater Chem Phys* 2011;127:379–84.
- [22] Dubey P, Choi SK, Kim B, Lee CJ. Synthesis of thin-multiwalled carbon nanotubes by Fe-Mo/MgO catalyst using sol-gel method. *Carbon Lett* 2012;13:99–108.
- [23] Shah N, Panjala D, Huffman GP. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Energy Fuels* 2001;15:1528–34.
- [24] Wen Q, Qian W, Wei F. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution by calcination of a Mo-modified Fe/MgO catalyst. *Chin J Catal* 2008;29:617–23.
- [25] Lamouroux E, Serp P, Kihn Y, Kalck P. Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al₂O₃ CVD catalysts. *Appl Catal A Gen* 2007;323:162–73.
- [26] Chesnokov VV, Zaikovskii VI, Chichkan AS, Buyanov RA. The role of molybdenum in Fe-Mo-Al₂O₃ catalyst for synthesis of multiwalled carbon nanotubes from butadiene-1,3. *Appl Catal A Gen* 2009;363:86–92.
- [27] Ermakova M. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *J Catal* 2001;201:183–97.
- [28] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2515–24.
- [29] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8016–22.
- [30] Biscoe J. An X-ray study of carbon black. *J Appl Phys* 1942;13:364.
- [31] Maire J, Mering J. Graphitization of soft carbons. *Chem Phys Carbon* 1970;6:125–89.
- [32] Melezhik AV, Romantsova IV, D'Yachkova TP, Bychkov ON, Shlykova AA, Smykov MA, et al. Effect of the matrix composition on the activity of metal oxide catalysts in CVD synthesis of carbon nanotubes. *Russ J Appl Chem* 2012;85:782–7.
- [33] Sitepu H. Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate (MoO₃) and calcite (CaCO₃) powders and a Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.30} alloy. *Powder Diffr* 2009;24:315–26.
- [34] Ago H, Nakamura K, Uehara N, Tsuji M. Roles of metal-support interaction in growth of single- and double-walled carbon nanotubes studied with diameter-controlled iron particles supported on MgO. *J Phys Chem B* 2004;108:18908–15.
- [35] Ren-Yuan T, Su Z, Chengyu W, Dongbai L, Liwu L. An in situ combined temperature-programmed reduction-Mössbauer spectroscopy of alumina-supported iron catalysts. *J Catal* 1987;106:440–8.
- [36] Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl Catal A Gen* 2007;326:17–27.
- [37] Kumar M, Aberuagba F, Gupta JK, Rawat KS, Sharma LD, Murali Dhar G. Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO-Al₂O₃ and their correlation with catalytic activity. *J Mol Catal A Chem* 2004;213:217–23.
- [38] Feng L, Li X, Dadyburjor DB, Kugler EL. A temperature-programmed-reduction study on alkali-promoted, carbon-supported molybdenum catalysts. *J Catal* 2000;190:1–13.
- [39] Fjellvag H, Hauback BC, Vogt T, Stolen S. Monoclinic nearly stoichiometric wüstite at low temperatures. *Am Mineral* 2002;87:347–9.
- [40] Hazen RM. Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase. *Am Mineral* 1976;61:266–71.
- [41] Mordkovich VZ, Dolgova EA, Karaeva AR, Kharitonov DN, Maslov IA, Kamenev AA, et al. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic conversion of methane: competition between active components of catalyst. *Carbon* 2007;45:62–9.

Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor

D. Torres, S. de Llobet, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, I. Suelves*, R. Moliner

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

[Manuscript received March 7, 2012; revised March 30, 2012]

Abstract

Catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst for hydrogen production has been studied in this work. A Fe/Al₂O₃ catalyst previously developed by our research group has been tested in a fluidized bed reactor (FBR). A parametric study of the effects of some process variables, including reaction temperature and space velocity, is undertaken. The operating conditions strongly affect the catalyst performance. Methane conversion was increased by increasing the temperature and lowering the space velocity. Using temperatures between 700 and 900 °C and space velocities between 3 and 6 L_N/(g_{cat}·h), a methane conversion in the range of 25%–40% for the gas exiting the reactor could be obtained during a 6 h run. In addition, carbon was deposited in the form of nanofilaments (chain like nanofibers and multiwall nanotubes) with similar properties to those obtained in a fixed bed reactor.

Key words

hydrogen production; fluidized bed reactor; metal catalysts

1. Introduction

Large-scale hydrogen production is currently based on the well-known steam methane reforming (SMR) process. However, this process involves the production of CO₂ as a by-product. The catalytic decomposition of methane (CDM) allows for CO₂-free hydrogen production because carbon is obtained in the solid state [1]. Moreover, this carbon is deposited, forming interesting nanostructures such as carbon nanofibers (CNF), which could play an important role in the economic feasibility of the process [2].

The catalysts traditionally used in the CDM are transition metals belonging to groups 8–10 (Ni, Fe, Co) supported over different metal oxides (Al₂O₃, MgO) [3]. These catalysts promote the formation of carbon nanostructures (carbon nanofibers or carbon nanotubes) with textural and structural properties that vary as a function of the catalyst composition and the operational conditions [4,5].

Lately, increasing attention has been devoted to the development of iron-based catalysts for the CDM process because they perform better at higher operating temperatures than Ni catalysts [6–9]. Thus, it is possible to obtain higher methane conversions with Fe catalysts than with Ni catalysts due to

the higher temperatures at which they can be used (above 700 °C), resulting in a positive shift in the equilibrium. In a previous work, hydrogen and carbon nanofilaments were produced by methane decomposition with Fe catalysts in a fixed bed reactor [10]. It was concluded that optimized operating conditions allowed methane conversions close to the thermodynamic equilibrium and that at temperatures higher than 700 °C, carbon was mainly deposited as multiwall carbon nanotubes. However, problems associated with the blocking of the reactor arose after a few hours operation. Reactor blockage has been well addressed in the literature for the CDM using fixed bed reactors. To overcome this problem, the carbon must be removed from the reactor in order to maintain the catalytic activity. Different types of reactors have been evaluated in the literature [2] to scale up the CDM, with the fluidized bed reactor (FBR) being one of the most promising reactor for large-scale operations [11]. According to Vahlas et al. [12], the main advantages of using an FBR for the catalytic decomposition of hydrocarbons are: (i) efficient mixing of the grains in the bed and efficient mass transfer through the large exchange surfaces between the gaseous carbon source and the catalyst grains, (ii) an almost uniform temperature in the reaction zone and (iii) the possibility for continuous operation.

* Corresponding author. Tel: +34-97-6733977; Fax: +34-97-6733318; E-mail: isuelves@icb.csic.es (I. Suelves)

This work was supported by the Spanish Science and Innovation Ministry for the financial support of Project ENE2008-06516-C03-01.

Additionally, FBRs have been shown to overcome the plugging problems commonly associated with fixed bed reactor operation, in which the rapid carbon growth leads to blocking of the reactant gas in the flow path.

In general, most published works using Fe catalysts in a fluidized bed reactor focus on the production of high-quality carbon by decomposition of higher hydrogen content hydrocarbons but not methane [13–15]. Fluidization characteristics of carbon nanotubes like minimum fluidization velocity, solids distributions and gas mixing behaviour were studied by Yu et al. [16] comparing the results with those of traditional particles. Other aspects of the fluidization of this type of catalysts have also been studied by Shah et al. [17] that used a 0.5%Mo-5%Fe catalyst at temperatures in the range of 650–700 °C, showing that hydrogen production is most efficient in a fixed bed reactor only at low methane flow rates. Also Jang et al. [18] compared the behavior of a Fe/Al₂O₃ catalyst (with a Fe content between 5–20 wt%) in a fluidized bed reactor and a packed bed reactor, showing that the hydrogen yield increased with increasing temperature and decreased with increasing superficial velocity.

Previously, the feasibility of co-producing CNF and H₂ on a multigram-scale using a semi-continuous FBR [19,20] was studied by our research group using Ni-based catalysts. In this work, the behavior of a Fe/Al₂O₃ catalyst has been studied at temperatures above 700 °C using the FBR setup. The work includes an investigation of the effects of operating temperature and space velocity as well as a characterization of the resulting nanostructured carbons.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

A Fe/Al₂O₃ catalyst was prepared by a previously de-

scribed fusion method [4,10,21]. The molar ratio of the components (67 : 33) was selected according to prior work conducted by our research group [21] and prepared by fusing the nitrates of iron and aluminium, followed by calcination at 350 °C for decomposition of the respective nitrates and subsequent calcination at 450 °C. The powder samples were then ground and sieved to select particles with sizes in 100–200 μm range. Moreover, fresh catalyst was characterized by N₂ adsorption and X-ray diffraction (XRD). These characterizations showed a surface area of approximate 143 m²/g and the presence of Fe₂O₃ as the only crystal phase, respectively.

2.2. Experimental setup

CDM experiments were performed on the experimental setup shown in Figure 1. The fluidized bed reactor (FBR) was made of Kanthal, which is very stable at high temperatures, and has an i.d. of 0.065 m and a height of 0.8 m. A horizontal perforated plate with holes of 1 mm diameter was used to divide the reactor into two chambers.

All of the variables affecting the process, including pressure, temperature and gas flow rate, were recorded continuously by an on-line PC. The gas entering the reaction zone was pre-heated by an electric furnace at 450 °C. The reactor was heated to the desired reaction temperature using an electric furnace (Watlow; maximum power 1775 W). Type K thermocouples (Thermocoax) were used for monitoring the pre-heater (by placing one thermocouple into the stainless steel tube) and the reactor temperatures (by two thermocouples, one fixed on the outer reactor wall and the other placed 3 cm above the perforated plate in the FBR). Hydrogen, methane and nitrogen flow rates in the feeding gas were controlled by mass flow controllers (Bronkhorst). The combined pressure drop across the distributor and the fluidized bed was measured with a differential pressure transducer.

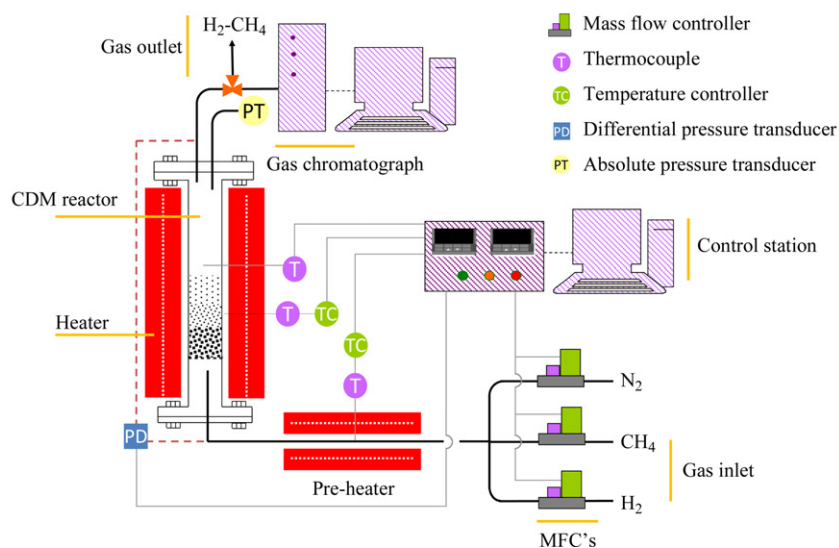


Figure 1. Pilot-scale installation for CDM

2.3. Operating procedure

All experiments were conducted at atmospheric pressure. Prior to activity tests, the catalysts were subjected to a reduction treatment using a heating ramp of 10 °C/min from room temperature to 750 °C with a H₂ flow rate of 70 L_N/h and then maintained at this temperature for 3 h. Next, pure methane (99.99%) was fed into the reactor to carry out the CDM at selected operating temperature. In a typical test, 20 g catalyst were placed in the reactor bed and the desired weight hourly space velocity (WHSV, defined here as the total flow rate at normal conditions per gram of catalyst initially loaded) was achieved by selecting the flow rate of pure methane to be in the range of 30–240 L_N/h. The composition of the outlet gas was determined by micro GC. Methane conversion was calculated from the following expression:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\text{H}_2(\%)}{200 - \text{H}_2(\%)} \quad (1)$$

The minimum fluidization velocity (u_{mf}) has been theoretically determined for the fresh catalyst and the carbonaceous product (carbon nanofilaments+used catalyst) generated during CDM using Wen and Yu equation [22] for small particles and small specific weight when sphericity and porosity are unknown:

$$u_{\text{mf}} = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{1650 \cdot \mu} \quad (2)$$

where, d_p is the particle diameter, ρ_s and ρ_g are the gas and solid densities, respectively, g is the acceleration due to gravity, and μ is the viscosity of the gas.

At the same time, u_{mf} has been calculated experimentally using nitrogen gas at the reaction temperature (800 °C) by measuring the pressure drop caused by a known mass of carbonaceous product (95 g) generated during the CDM. An inert gas (N₂) was used to avoid changes and agglomeration problems. To calculate u_{mf} , the linear part of the curve of pressure drop (Δp) versus gas velocity was extrapolated up to the value corresponding to the maximum theoretical pressure drop ($\Delta p_{\text{max}} = W/S$, where W is the mass of carbon product in gram and S is the cross-sectional area in m²).

The experimental u_{mf} value obtained has been corrected to account for the effect of using CH₄ instead of N₂. To that aim, the ratio between the theoretical u_{mf} for CH₄ and for N₂ calculated by the method proposed by Wen and Yu [22] has been calculated under the reaction conditions ($u_{\text{mf-CH}_4}/u_{\text{mf-N}_2} = 1.4$). The mean particle diameter of the carbon product obtained by CDM was determined by hand sieving a representative sample and recording the weight fraction retained on each sieve, and this value was used for the determination of the minimum fluidization velocity. The particle mean diameter was calculated from the sieve results using the following equation:

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_{\text{all}} \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (3)$$

where, x_i is the weight fraction in the interval and d_{pi} is the mean particle diameter in the interval.

2.4. Characterization techniques

The textural properties of the carbon nanofilaments were measured by N₂ adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. The specific surface areas and pore volumes were calculated by applying the BET method to the respective N₂ adsorption isotherms.

XRD patterns of fresh and used samples were acquired in a Bruker D8 Advance diffractometer. The angle range scanned was 20°–80° using a counting step of 0.05° and a counting time per step of 3 s. A suitable sample holder with a very low noise level was used, allowing for pattern acquisitions from a small amount of sample with high resolution. The powder XRD patterns were further processed using the accompanying DIFRAC PLUS EVA 8.0 to obtain refined structural parameters for the desired compounds through the application of Rietveld methods.

The morphological appearance of the deposited carbon was studied with scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi S-3400) coupled to a Si/Li detector for energy dispersive X-ray (EDX) analysis. Furthermore, transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Jeol 2011 microscope equipped with a LaB₆ gun and operating at 200 kV.

3. Results and discussion

3.1. Fluid dynamics study

In CDM, carbon is deposited mainly as nanofilaments emerging from the catalyst particles. As a result, the density and shape of the particles in the reactor, and thus their fluid dynamical behavior, dramatically change as the carbon nanofilaments grow. It was shown in a previous work (using a Ni catalyst) that particles agglomeration in the FBR occurs during early stages of a CDM test, as indicated by the exponential increase of the measured pressure drop [20]. To gain information about the fluid dynamical behavior of the system, a set of fluidization experiments were conducted.

First, the minimum fluidization velocity (u_{mf}) was calculated theoretically for the fresh catalyst and the carbonaceous product using Wen and Yu equation [22] for small particles (Equation 2). As shown in Table 1, the values of u_{mf} and thus the Q_{mf} (minimum fluidization flow rate), for the fresh catalyst were higher than those obtained for the carbonaceous product generated after 6 h CDM experiments.

Table 1. Theoretical u_{mf} calculated for CH₄ and N₂ under the operating conditions of 800 °C and 1 atm for the fresh catalyst and the carbonaceous product expressed in normal conditions

	Catalyst		Carbonaceous product	
	u_{mf} (cm/s)	Q_{mf} (L _N /h)	u_{mf} (cm/s)	Q_{mf} (L _N /h)
N ₂	0.074	8.78	0.029	3.39
CH ₄	0.109	12.95	0.042	5.00

Theoretical values of u_{mf} for the fresh catalyst are expected to be similar to those obtained experimentally because it is a homogeneous material that fluidized easily. By contrast, the carbonaceous material is heterogeneous and agglomeration is expected. For that reason, to make an accurate approximation of the fluidization that occurs during the CDM reaction, u_{mf} of the generated carbon product was determined experimentally. The carbon product generated in experiments performed at 800 °C and 6 L_N/(g_{cat}·h) was selected as a model compound for the determination of the experimental u_{mf} . Carbon was sieved and the mean particle diameter was determined from Equation (3). The mean particle diameter from the particle size distribution obtained from sieve analysis was found to be 235 μm. The carbon product particles belong mainly to the Geldart group A, although their classification is close to the A-C limit due to the presence of a significant fraction of very fine powder. These solids fluidize easily, with smooth fluidization at low gas velocities and controlled bubbling with small bubbles at high gas velocities. However, due to their very fine powders, the normal fluidization is more difficult because the inter-particle forces for small particles are greater than those resulting from the action of the gas [23].

Figure 2 shows the pressure drop across the bed vs. the superficial fluidization velocity. The behavior shown was typical of systems of non-uniformly sized particles, which indicates that a partial fluidization phenomenon occurs, giving an intermediate pressure drop Δp [24].

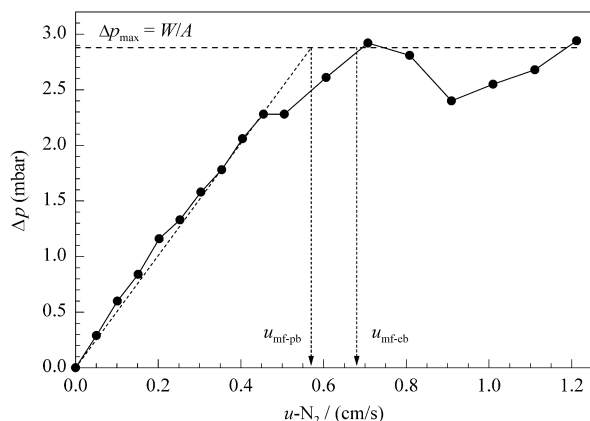


Figure 2. Pressure drop Δp across the bed vs. superficial fluidization velocity u . Fluidization gas N₂, $T = 800$ °C

With increasing gas velocity, Δp approaches W/S , indicating that all the solids are eventually fluidized. The fluidizing gas velocity resulting from the extrapolation of the linear part of the Δp versus gas velocity plot to the value corresponding to the maximum theoretical pressure drop is referred to as the minimum fluidization velocity for the partial bed (u_{mf-pb}). This value corresponded to a nitrogen gas velocity of 0.57 cm/s. At this Δp , the bed was partially fluidized. As the fluidizing gas velocity was further increased, the pressure drop again increased and a greater fraction of the bed was fluidized. For gas velocities of 0.68 cm/s and greater, the pressure drop became almost constant and did not change with fur-

ther increase of the gas velocity. At this stage, the entire bed was fluidized. The nitrogen gas velocity at which $\Delta p = W/S$ is referred to here as the minimum fluidization velocity for the entire bed (u_{mf-bp}). Table 2 shows the experimental u_{mf} with N₂, the u_{mf} corrected to account for the effect of using CH₄ and the methane flow rate necessary to operate at the two fluidization velocities selected. Experimentally obtained u_{mf} values for the carbonaceous material were higher than theoretical ones due to the aggregation of solids during the CDM reaction.

Table 2. Gas velocity (u_{mf}) and flow rate (Q_{mf}) expressed in normal conditions for the different fluidization velocities tested calculated experimentally

	u_{mf-N_2} (cm/s)	u_{mf-CH_4} (cm/s)	Q_{mf-CH_4} (L _N /h)
u_{mf-bp}	0.57	0.8	94
u_{mf-eb}	0.68	0.96	114

As mentioned in the experimental section, the values for u_{mf} under the reaction conditions have been calculated theoretically for CH₄ and N₂ by the method proposed by Wen and Yu [22]. The experimental u_{mf} value obtained with N₂ has been corrected to account for the effect of using CH₄, using the ratio between the theoretical u_{mf} values for CH₄ and N₂ ($u_{mf-CH_4}/u_{mf-N_2} = 1.4$). The theoretical u_{mf} values calculated for CH₄ and N₂ are summarized in Table 1.

3.2. Influence of reaction temperature

Figure 3 shows the methane conversion in the outlet gas using a methane flow rate close to the minimum fluidization velocity for the entire bed u_{mf-eb} (WHSV of 6 L_N/(g_{cat}·h)) at different reaction temperatures (in 700–900 °C range). Also a summary of the main results obtained is shown in Table 3.

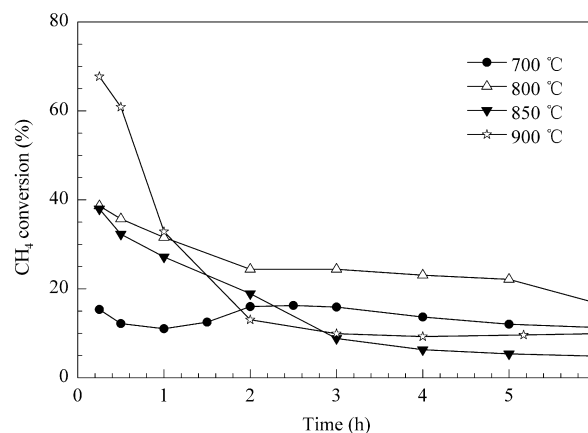


Figure 3. Influence of temperature on the evolution of methane conversion at WHSV = 6 L_N/(g_{cat}·h)

At a low reaction temperature of 700 °C, low methane conversions of 15% were observed. The catalyst deactivation was slow, although there was a long induction period of two hours that was not present at higher temperatures. This effect was previously observed in a fixed bed reactor [10] and could

be attributed to the fact that initially, even though the catalyst is not completely reduced, the active reduced iron species are fresh and since no carbon is being deposited yet, they show a high activity. As the reaction progresses, two phenomena may take place simultaneously: first, these active species suffer from deactivation as the carbon is deposited; second, the non-reduced FeO_x species initially present are progressively reduced by the in situ action of the hydrogen generated and the methane fed, thus explaining this inflexion point.

Table 3. Hydrogen production (H_2) and grams of carbon deposited per gram of fresh catalyst (R_C) after 6 h runs

$T/^\circ\text{C}$	WHSV ($\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$)	H_2 ($\text{L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$)	R_C ($\text{gC}/\text{g}_{\text{cat}}$)
700	6	1.55	2.28
800	6	2.89	4.25
850	6	1.57	2.30
900	6	2.05	3.02
800	3	2.45	3.60
800	8	3.26	4.80

As the temperature was increased, the initial methane conversion was increased, as is expected from thermal activation. For instance, for the run carried out at 900°C , the initial methane conversion measured after 15 min on stream was 68%. However, the catalyst deactivation was much more pronounced. At 850°C , a decrease in the methane conversion from that for the run performed at 800°C was observed. This can be explained by the encapsulation of the catalyst metal particles at high temperatures due to the deposition of carbon, as was previously observed [10]. The same phenomenon was observed by other authors at lower temperatures [25].

In short, taking into account the methane conversion curves shown in Figure 3, the best catalyst performance was obtained at 800°C . At this temperature, the methane conversion and, consequently, the average carbon deposition rate were higher (up to $4.25 \text{ gC}/\text{g}_{\text{cat}}$ after a 6 h run). The operating temperature at 800°C is optimal due to a compromise between a relatively high initial reaction rate and a high sustainability factor.

3.3. Influence of space velocity

Figure 4 shows the evolution of the methane conversion for tests performed at 3, 6 and $8 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ and 800°C . Also in Table 3 the data of hydrogen production and the amount of deposited carbon are shown. The behavior of the reactor bed under $3 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ (a space velocity lower than the minimum fluidization velocity) was used to simulate the behavior of a fixed bed reactor. The methane conversion obtained (ca. 25%) did not change to a great extent for the runs performed at WHSV in the range of $6\text{--}8 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. However, a further decrease in WHSV down to $3 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ caused a substantial increase in the methane conversion. In all cases, the curves showed a gradual decrease in the methane conversion, indicating a progressive catalyst deactivation. Thus, it is clear that space velocity, which is a key parameter in bed fluidization, also has a principal role in the CH_4 decomposition reaction

through its effect on the gas-solid contact [26]. Good mixing conditions occurring in fluidized beds enable all catalyst particles to be exposed to the fed gases, leading to higher yields when compared with fixed bed reactors [27]. However, a further increase in WHSV ($6\text{--}8 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$) had a detrimental effect on the catalyst bed behavior: unlike in the fixed bed operation, in a fluidized bed operation, it is assumed that of all the gas in excess of that required for the minimum fluidization passes through the bed as bubbles. Therefore, an excessive gas velocity increases the number of bubbles and their size, and these bubbles may exit the reactor without effectively contacting the catalyst [26].

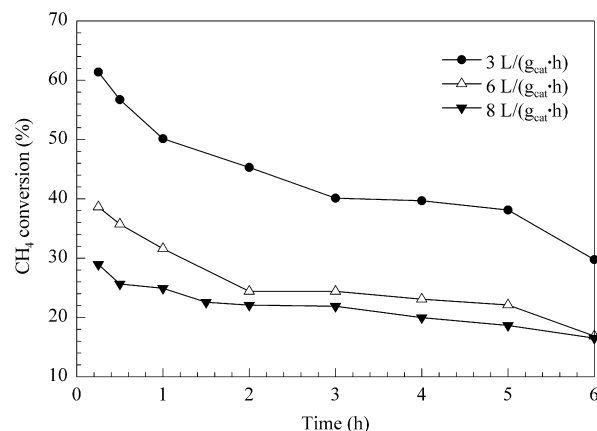


Figure 4. Influence of WHSV on the evolution of methane conversion. $T = 800^\circ\text{C}$

The highest catalytic performance was obtained at a WHSV of $3 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$, as shown on the methane conversion curves (Figure 4), but a final lower amount of carbon and hydrogen were obtained as shown in Table 3. Regarding the pressure drop increment of the particle bed, the lowest values correspond to the experiments performed using $6 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. At the other WHSV values tested, higher pressure increases were obtained because of higher methane conversion ($3 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$) or a greater feed flow rate ($8 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$).

3.4. Characterization of carbon product

According to results shown in the previous sections, the optimal operation conditions for the catalyst in this FBR installation were: 800°C and $6 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. For these conditions, 80 g carbon were obtained. The characterization of this material has been accomplished by means of X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption, scanning electron microscopy (SEM) and transition electron microscopy (TEM). The surface area of the deposited carbon showed a value of $87 \text{ m}^2/\text{g}$, close to those obtained in previous studies of deposited carbons using Fe-based catalysts [10,28]. This value corresponds to a mesoporous material with mesopores that are mainly in the nucleus of the nanotube and in defective graphenes.

Figure 5 shows the diffraction patterns of fresh and used catalyst. After the CDM reaction, the crystalline phases de-

tected were graphitic carbon (C) and cohenite (Fe_3C). Figure 6 shows the SEM images obtained for the carbon deposited. Carbon was obtained mainly as long filaments emerging from Fe particles. According to the TEM images shown in Figure 7, these nanofilaments appeared as chain-like carbon nanofibers (Figure 7a) and multiwall carbon nanotubes (MWCNT, Figure 7b). The same results have been reported previously by several authors using Fe-based catalysts in different experimental setups [6,9,10,29,30].

The decomposition of metal carbides in the case of iron catalysts must be accounted for and is regarded as the crucial

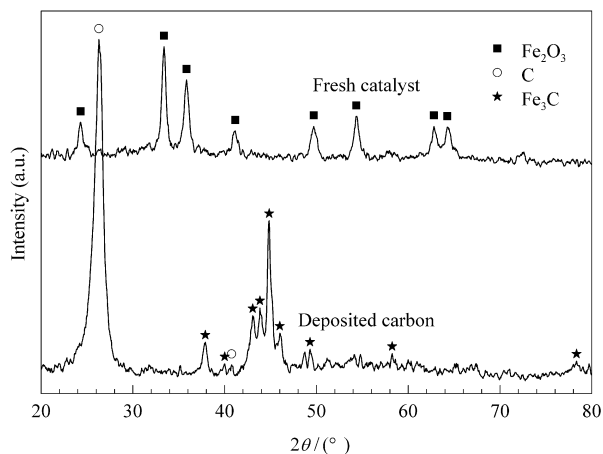


Figure 5. XRD patterns of fresh $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and catalyst after DCM test under 800°C and $6 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$

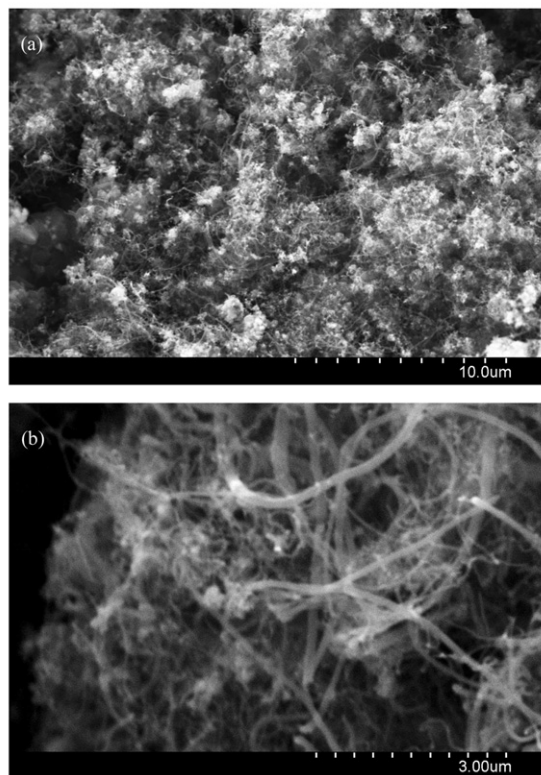


Figure 6. SEM images of carbon deposited under $T = 800^\circ\text{C}$ and $\text{VHSV} = 6 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$

step in the mechanism of carbon nanofilaments synthesis. It differs from the mechanism with a nickel-based catalyst, in which the adsorbed carbon atoms dissolve and subsequently diffuse through the metal, precipitating as carbon filaments at the backside of the metal particles [25]. The importance of metal carbide decomposition is supported by the presence of Fe_3C in the XRD study (Figure 5). This mechanism, in which Fe_3C is formed by hydrocarbon decomposition on the free surface fragment of the catalytic particle, is known as the carbide cycle [9]. Because Fe_3C is metastable under certain conditions, it is decomposed to form graphitized carbon in the form of filamentous carbon and $\alpha\text{-Fe}$, with the latter being active to hydrocarbon decomposition [9].

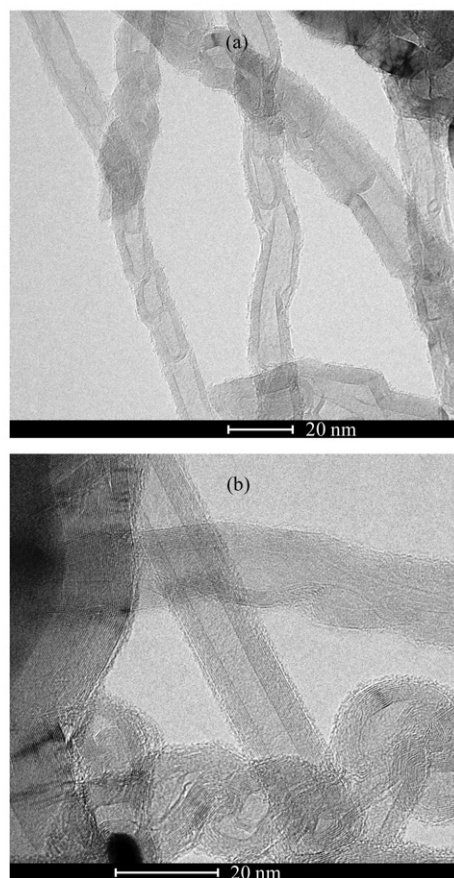


Figure 7. TEM images of carbon deposited under $T = 800^\circ\text{C}$ and $\text{VHSV} = 6 \text{ L}_\text{N}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. (a) Chain-like carbon nanofibers (CNF), (b) multiwall carbon nanotubes (MWCNT)

4. Conclusions

FBR technology can be envisaged as a promising reaction configuration for the CDM using a $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, allowing for the production of hydrogen and high quantities of carbon nanofilaments with interesting structural and textural properties. The operating conditions play an important role in the performance of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. An increase in the temperature or a decrease in the WHSV increases the methane conversion but also accelerates the deactivation of

the catalyst. High hydrogen production with relatively low catalyst deactivation is observed at a reaction temperature of 800 °C and space velocities in the range of 3–8 L_N/(g_{cat}·h). Under these operating conditions, carbon is deposited as long nanofilaments, mainly multiwall carbon nanotubes, and Fe-based catalysts show a relatively low decay deactivation pattern. The nanofilaments obtained in the FBR are analogous to the ones obtained in a fixed bed reactor at a production scale one order of magnitude lower.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Spanish Science and Innovation Ministry for the financial support of Project ENE2008-06516-C03-01.

References

- [1] Muradov N Z, Veziroğlu T N. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, 30(3): 225
- [2] Muradov N. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, 26(11): 1165
- [3] Abbas H F, Wan Daud W M A. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(3): 1160
- [4] Pinilla J L, Suelves I, Lázaro M J, Moliner R, Palacios J M. *Appl Catal A*, 2009, 363(1-2): 199
- [5] Martin-Gullon I, Vera J, Conesa J A, González J L, Merino C. *Carbon*, 2006, 44(8): 1572
- [6] Takenaka S, Serizawa M, Otsuka K. *J Catal*, 2004, 222(2): 520
- [7] Ahmed S, Aitani A, Rahman F, Al-Dawood A, Al-Muhaish F. *Appl Catal A*, 2009, 359(1-2): 1
- [8] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, Dydo P. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(1): 264
- [9] Ermakova M A, Ermakov D Y, Chuvilin A L, Kuvshinov G G. *J Catal*, 2001, 201(2): 183
- [10] Pinilla J L, Utrilla R, Karn R K, Suelves I, Lázaro M J, Moliner R, García A B, Rouzaud J N. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(13): 7832
- [11] Ammendola P, Chirone R, Ruoppolo G, Russo G, Solimene R. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(11): 2679
- [12] Vahlas C, Caussat B, Serp P, Angelopoulos G N. *Mater Sci Eng R*, 2006, 53(1-2): 1
- [13] Corrias M, Caussat B, Ayrat A, Durand J, Kihn Y, Kalck P, Serp P. *Chem Eng Sci*, 2003, 58(19): 4475
- [14] Mauron P, Emmenegger C, Sudan P, Wenger P, Rentsch S, Züttel A. *Diamond Relat Mater*, 2003, 12(3-7): 780
- [15] Qian W Z, Wei F, Wang Z W, Liu T, Yu H, Luo G H, Xiang L, Deng X Y. *AICHE J*, 2003, 49(3): 619
- [16] Yu H, Zhang Q F, Gu G S, Wang Y, Luo G H, Wei F. *AICHE J*, 2006, 52(12): 4110
- [17] Shah N, Ma S K, Wang Y G, Huffman G P. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32(15): 3315
- [18] Jang H T, Cha W S. *Korean J Chem Eng*, 2007, 24(2): 374
- [19] Pinilla J L, Suelves I, Lázaro M J, Moliner R, Palacios J M. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(18): 9801
- [20] Pinilla J L, Moliner R, Suelves I, Lázaro M J, Echegoyen Y, Palacios J M. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32(18): 4821
- [21] Suelves I, Pinilla J L, Utrilla R, Lázaro M J, Moliner R, Palacios J M. Spanish Patent 2 345 805. 2011
- [22] Wen C Y, Yu Y H. *AICHE J*, 1966, 12(3): 610
- [23] Kunii D, Levenspiel O. *Fluidization Engineering*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. 77
- [24] Saxena S C, Vogel G J. *Chem Eng J*, 1977, 14(1): 59
- [25] Cunha A F, Órfão J J M, Figueiredo J L. *Appl Catal A*, 2008, 348(1): 103
- [26] Lee K K, Han G Y, Yoon K J, Lee B K. *Catal Today*, 2004, 93-95: 81
- [27] See C H, Harris A T. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(4): 997
- [28] Pinilla J L, Utrilla R, Lázaro M J, Moliner R, Suelves I, García A B. *Fuel Process Technol*, 2011, 92(8): 1480
- [29] Ermakova M A, Ermakov D Y. *Catal Today*, 2002, 77(3): 225
- [30] Reshetenko T V, Avdeeva L B, Ismagilov Z R, Pushkarev V V, Cherepanova S V, Chuvilin A L, Likhobolov V A. *Carbon*, 2003, 41(8): 1605

Manuscript Number:

Title: Unzipping of MWCNT with Different Diameter Distributions: Effect on Few-Layer Graphene Oxide Obtention

Article Type: Full length article

Keywords: Multi-wall carbon nanotubes; Fe-Mo catalysts; Nanotube diameter; Few layer graphene oxide; Catalytic decomposition of methane.

Corresponding Author: Dr. Jose Luis Pinilla, PhD

Corresponding Author's Institution: Instituto de Carboquímica (CSIC)

First Author: Daniel Torres

Order of Authors: Daniel Torres; Jose Luis Pinilla, PhD; Isabel Suelves, PhD

Abstract: Few-layer graphene oxide (FLGO) was obtained by chemical unzipping of multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) of different diameter distributions. MWCNT were synthesized by catalytic decomposition of methane using Fe Mo/MgO catalysts. The variation in the Fe/Mo ratio (1, 2 and 5) was very influential in MWCNT diameter distribution and type of MWCNT obtained, including textural, chemical, structural and morphological characteristics. MWCNT diameter distribution and surface defects content had a profound impact on the characteristics of the resulting FLGO. Thus, MWCNT obtained with the catalyst with a Fe/Mo: 5 and presenting a narrow diameter distribution centered at 8.6 ± 3.3 nm led to FLGO maintaining non-oxidized graphite stacking (according to XRD analysis), lower specific surface area and higher thermostability as compared to FLGO obtained from MWCNT showing wider diameter distributions. The presence of more oxygen-containing functionalities and structural defects in large diameter nanotubes promotes the intercalation of species towards the inner layers of the nanotube, resulting in an enhanced MWCNT oxidation and opening into FLGO, what improves both micro- and mesoporosity.

Unzipping of MWCNT with Different Diameter Distributions: Effect on Few-Layer Graphene Oxide

Obtention

D. Torres^a, J.L. Pinilla^{*a}, I. Suelves^a

Abstract

Few-layer graphene oxide (FLGO) was obtained by chemical unzipping of multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) of different diameter distributions. MWCNT were synthesized by catalytic decomposition of methane using Fe-Mo/MgO catalysts. The variation in the Fe/Mo ratio (1, 2 and 5) was very influential in MWCNT diameter distribution and type of MWCNT obtained, including textural, chemical, structural and morphological characteristics. MWCNT diameter distribution and surface defects content had a profound impact on the characteristics of the resulting FLGO. Thus, MWCNT obtained with the catalyst with a Fe/Mo: 5 and presenting a narrow diameter distribution centered at 8.6 ± 3.3 nm led to FLGO maintaining non-oxidized graphite stacking (according to XRD analysis), lower specific surface area and higher thermostability as compared to FLGO obtained from MWCNT showing wider diameter distributions. The presence of more oxygen-containing functionalities and structural defects in large diameter nanotubes promotes the intercalation of species towards the inner layers of the nanotube, resulting in an enhanced MWCNT oxidation and opening into FLGO, what improves both micro- and mesoporosity.

Key words:

multi-wall carbon nanotubes, Fe-Mo catalysts, nanotube diameter, few-layer graphene oxide, catalytic decomposition of methane

^a Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

* Corresponding author: (JLP) Tel. +34 976 733 977; Fax: +34 976 733 318; e-mail address: jlpinilla@icb.csic.es

1. INTRODUCTION

Last decades carbon nanotubes (CNT) have been positioned in a leading position in the field of nanotechnology since its staging by Iijima in 1991 [1]. CNT are a tubular-shape rolled graphene layers differing in length, diameter, helicity, and number of walls: from single wall (SWCNT) and double (DWCNT) to multiwall carbon nanotubes (MWCNT), giving them different structural, mechanical and electronic properties [2]. No less numerous, potential applications of nanotubes and related materials are widely developed: composites, coatings and films, biotechnology, microelectronics, energy storage and energy conversion devices, hydrogen storage, field emission devices and sensors, among others [3, 4]. A recent application as precursor of graphene-based materials by unzipping has also attracted the interest of the scientific community as a high yield alternative to wide extended graphite intercalation routes [5-7]. Leaving aside the high-quality production methods of arc discharge or laser ablation [8], CNT are mainly produced by chemical vapor deposition (CVD) with a production capacity that surpasses several thousand tons per year [4]. CVD allows the industrial production of CNT thanks to simplicity of operation, process control, energy efficiency, capability to scale up, high yield, selectivity and purity [4, 8]. In practice, CVD is carried out in fluidized type reactors enabling uniform gas diffusion and heat transfer to catalyst. Commonly used CNT precursors are hydrocarbons (mainly CH_4 or C_2H_2) or CO, while the catalysts are usually based on transition metals supported on different substrates [9].

The so-called catalytic decomposition of methane (CDM) depicts an interesting approach to the production of CNT [10, 11], achieving in one single step free- CO_2 hydrogen and nanostructured carbon with various textural and structural properties [12]. Fe-, Co- and Ni-based catalysts were effective in CNT growth by CDM due to the high solubility and diffusion capacity of the carbon atoms therethrough [9, 11, 13]; one potential advantage of Fe-based catalyst is that they can operate effectively at temperatures above 650 °C where the CDM is favoured thermodynamically, as opposite to Ni and Co-based catalysts which are temperature limited due to catalyst deactivation [14-16]. On the other hand, several transition metals such as Co, Ni, Mo, Pd, Mn or Cu have been used as

dopants for Fe-based catalysts improving the activity in the CDM reaction or the CNT yield [13]. Thereby, the most common bimetallic catalysts are based on Fe-Co [17-20] or Fe-Mo [21-30] species resulting in narrower or higher quality CNT compared to undoped catalysts. Recently, we reported a comprehensive thermogravimetric analysis on high-loading Fe-Mo catalysts (~ 68 %, mol) with different Fe/Mo molar ratio (39.0, 19.0, 12.3 and 9.0) and textural promoter (MgO and Al₂O₃) in CDM at 700-800 °C [31]. Mo addition enhanced the MWCNT yield by favoring the dispersion of small Fe₂O₃ particles in the fresh catalyst (before reduction), which in CDM reaction were converted to Fe₃C, favoring the carbon diffusion into the catalyst particle during the carbon nanotube growth. However, the resulting MWCNT presented very heterogeneous and uncontrollable diameter distributions. In an attempt to control the MWCNT morphology, in this work we address the synthesis of low-loading Fe-Mo/MgO catalysts with varying Fe/Mo molar ratio (1, 2 and 5), and subsequent MWCNT production with well differentiated diameter distribution, and textural, chemical, structural and morphological properties. Unzipping of MWCNT showing different diameters is anticipated to have a paramount role on the morphology of the resulting few-layer graphene oxide (FLGO). Thus, we carried out the unzipping of MWCNT using an optimized procedure reported in previous works [32, 33] probing the influence of the MWCNT diameter distribution as well as its surface chemistry on the resulting FLGO characteristics. For the best of our knowledge, this is the first time that the influence of MWCNT characteristics on the resulting FLGO characteristics is proven experimentally.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Catalyst preparation

Fe-Mo/MgO catalysts with a molar compositions of (4.5:4.5:91.0), (6.0:3.0:91.0) and (7.5:1.5:91.0) corresponding to the Fe/Mo ratios of 1, 2 and 5, respectively, were prepared by co-precipitation as follows: Fe and Mg nitrates (Mg(NO₃)₂·6H₂O and Fe(NO₃)₂·9H₂O) were dissolved in 200 ml of ethanol under stirring. To this solution were added dropwise and under vigorous stirring 40 ml of a (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O solution in NH₄OH. After 24 h of decantation, the precipitate was filtered and

washed with water to neutral pH. Fresh catalysts were obtained by drying at 150 °C for 2 h and subsequent calcination at 450 °C for 2 h. In a final step and prior to the CDM reaction, the stipulated amount of catalyst was placed into the CDM reactor and it was subjected to a reduction treatment using a heating ramp of 10 °C min⁻¹ from room temperature to 900 °C with a H₂ flow rate of 10 l_N h⁻¹ and then maintained at this temperature for 1 h. These reduced catalysts are hereafter denoted as Fe-Mo(X)/MgO, where X refers to the corresponding Fe/Mo ratio.

2.2 Multi-wall carbon nanotubes synthesis

MWCNT were synthesized via CDM in a Kanthal horizontal reactor whose set-up characteristics are summarized elsewhere [31, 32]. In a typical run, 2 g of fresh catalyst were placed and reduced in a ceramic crucible introduced into the reactor. After reduction, CDM reaction was carried out at 900 °C by feeding a stream consisting of H₂ (10 l_N h⁻¹), CH₄ (48 l_N h⁻¹) and N₂ (38 l_N h⁻¹) during 30 min. After reaction the reactor was cooled to room temperature with N₂. As-produced nanotubes were purified by acid treatment with concentrated HNO₃ during 30 min at boiling temperature to eliminate the catalyst metal particles. These purified nanotubes are identified as MWCNT-X, hereinafter; where X corresponds to the Fe/Mo ratio of the catalyst employed.

2.3 Exfoliation of MWCNT in graphene oxide flakes

GO suspensions were obtained using a modified Hummers method [34-36], followed by ultrasonic exfoliation. In a typical synthesis, 1.5 g of MWCNT, 1.5 g of NaNO₃ (99.0%), and 69 ml of H₂SO₄ (96%) were stirred together in an ice bath. KMnO₄ was slowly added to the mixture under vigorous stirring with an oxidation ratio (OR) of KMnO₄ to MWCNT equals to 10 (wt./wt.; mass of CNF excluding the catalyst content), previously optimized in a previous work [32]. After addition of KMnO₄, temperature was kept below 20 °C during mixing and then the solution was stirred at 30±5 °C for 2 hours and at room temperature overnight. Then, 120 ml of deionized water was slowly added while maintaining the temperature below 70 °C. Subsequently, the solution was stirred for 60 min and was

diluted with 300 ml of deionized water. 13 ml of H₂O₂ (33%) were added dropwise, turning the solution colour to yellowish brown. Resulting material exfoliation was carried out for 4 h by sonication. Product was washed by centrifugation at 9500 rpm with HCl (10%) and deionized water until neutral pH. The clean precipitate was redispersed in deionized water by sonication and centrifuged at 1000 rpm to remove coarse particles and unreacted MWCNT. Finally, the supernatant of water dispersed FLGO (4-16 mg ml⁻¹ concentration) are hereafter denoted as FLGO-X; where X corresponds to the Fe/Mo ratio of the catalyst employed.

2.4 Characterization techniques

XRD patterns were acquired in a Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer. The angle range scanned was 3°-70° using a counting step of 0.02° and a counting time per step of 4 s. The mean interlayer spacing (d_{002}) was evaluated from the position of the (002) peak applying Bragg's Law [37], while the mean crystallite sizes (L_c and L_a , crystal dimensions perpendicular and parallel to the graphene layer, respectively) were calculated using the Scherrer formula, with a values of $K = 0.89$ and 1.84 , respectively [37]. A estimation of the number of layers (n) was calculated as $(L_c/d_{002})+1$ [32]. The textural properties of the FLGO and RFLGO were measured by N₂ adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP2020 apparatus. The specific surface area was calculated by applying the BET method to the respective N₂ adsorption isotherms. Micropore area was obtained from t-plot method. The total pore volume was calculated at a relative pressure of $p/p_0 > 0.99$. Barrett–Joyner–Halenda (BJH) and non-local-density functional theory (NLDFT) pore-size distributions for MWCNT and FLGO, respectively, were obtained from the desorption branch of isotherms. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out in a NETZSCH TG 209 F1 Libra thermobalance. TGA profiles were obtained from a sample amount of 8±2 mg and using a heat rate of 5 °C min⁻¹ within a temperature range from room temperature to 1000 °C under a flow rate of 50 ml min⁻¹ of Air or N₂, for combustion behavior and ash content and thermal stability, respectively. XPS analyses were carried out with an ESCAPlus OMICROM system equipped with a hemispherical electron energy analyser.

The spectrometer was operated at 15 kV and 15 mA (225 W), using a non-monochromatized MgK α X-ray source ($h\nu = 1253.6$ eV) and under vacuum ($<5 \times 10^{-9}$ Torr). Adventitious carbon is removed by argon sputtering (200 eV, 25 mA, 10 min). A survey scan (1 sweep/200 ms dwell) was acquired between 1000 and 0 eV. Analyser pass energy of 50 eV was used for survey scans and 20 eV for C1s. Morphological appearance of samples were performed using a Tecnai F30 (FEI) transmission electron microscope, equipped with a cannon of 300 KeV and a maximum resolution of 1,5 Å.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Synthesis and characterization of multi-wall carbon nanotubes with different diameter distribution

XRD patterns of both Fe-Mo(X)/MgO and MWCNT-X are shown in Fig. 1. Fe-Mo(X)/MgO catalysts showed Mo (bcc), Fe (bcc), Fe₃Mo (hcp) and MgO (fcc) reflections in the XRD patterns (Fig. 1a). Regarding the effect of Mo content on the sizes of the catalytic metal crystals, Mo favors the dispersion of small particles of Fe and Mo oxides in the fresh catalyst (as previously reported [31]), which result in Fe, Mo and Fe₃Mo after reduction with smaller sizes as molybdenum content decreased (or Fe/Mo ratio increased). As inferred from MWCNT XRD patterns in Fig. 1b, these particles led to Fe₃C and Mo₂C formation, favoring carbon diffusion through the catalytic particles during carbon nanotube growth. The presence of Fe₃C, Mo₂C and active Fe particles accompanying the MWCNT supports the carbide cycle mechanism [38], which explains the CNT formation from the decomposition of the carbides formed after metal carburization in CDM conditions. It has been reported that Mo, Fe and their carbides form an eutectic mixture with a diminished melting point which would favor the diffusion of dissolved carbon during MWCNT growth [39]. Furthermore, it is known that Mo addition avoids Fe₃C crystallization, what hinders the carbon diffusion therethrough [31, 39, 40]. The characteristic diffraction peak of the basal plane (002) of graphite stacking in MWCNT appears centred at a scattering angle (2θ) of 26.2-26.3°. Structurally, the graphite staking in

the three MWCNT is similar with d-spacings ranging from 0.3395 to 0.3387 nm for MWCNT-1 and MWCNT-5, respectively, corresponding to L_c of 8.7 and 8.2 nm.

Both textural properties and thermal stability of the obtained MWCNT were determined by N_2 physisorption at 77 K and TGA, respectively, and collected in Fig 2. As shown in Fig. 2a, MWCNT exhibited IUPAC type IV isotherms, typical of mesoporous solids, and a type H3 hysteresis loop that closes at $p/p_0 \sim 0.4$, pertaining to non-rigid aggregates of plate-like particles, where condensation take place in capillary spaces between parallel plates or open slit-shaped capillaries [41]. The BET specific surface areas (listed in Table 1) increased as the diameter distribution narrowed: MWCNT-1 = $79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MWCNT-2 = $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and MWCNT-5 = $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, which is consistent with those reported by Peigney *et al.* [42] where the specific surface area of a CNT is inversely proportional to its diameter and number of layers. Fig. 2b shows the pore size distributions from the adsorption branch analyzed by BJH: a rough bimodal porosity was appreciated in all cases: a micropore peak ca. 2.8-3.4 nm, corresponding to the hollow inner of nanotube [43], which is in good agreement with the TEM observations (Fig. 4); and a mesopore region ranging between 5 and 100 nm due to nanotubes crosslinking. In addition, nanotubes presented ca. $22.3\text{-}27.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.48\text{-}0.55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ of micropore surface area (S_{mic} , calculated by t-plot method) and total pore volume (V_t), respectively (Table 1). Microporosity is attributed to surface defects in the graphene outer wall of the nanotube or stacking exposed areas.

Thermal stability and ash content of MWCNT were analyzed by TGA in inert (N_2) and in oxidant (air) flows, respectively, as shown in Fig. 2c. Derivative TGA (DTG) curves plotting the rates of change of mass are collected in Fig. 2d. Ash content determined by air TGA of MWCNT gave values of 6.2 % wt. for MWCNT-5, 8.2 % wt. for MWCNT-2 and 8.8 % wt. for MWCNT-1, consisting of metal oxides from the occluded catalyst in nanotubes [31]. In addition to a lower metal content, MWCNT-5 exhibited a slightly higher resistance to combustion (maximum rate of mass change at 520 °C) than MWCNT-2 (490 °C) and MWCNT-1 (488 °C). The purity of the three MWCNT samples is confirmed by the narrowness of the DTG peaks and the absence of an amorphous carbon peak typically appearing at

ca. 350 °C [44]. Similarly, thermal stability in N₂ increased as the Fe/Mo ratio did: the weight losses at 900 °C were MWCNT-1 = 5.2 % > MWCNT-2 = 4.5 % > MWCNT-5 = 3.0 %. This way, MWCNT-1 and MWCNT-2 weight loss began at 700 °C (zoom box in Fig. 2d). Quality of MWCNT enhances when their thermal stability does by means of higher content of graphitic carbon [44].

The surface atomic composition of MWCNT was analyzed by XPS as reflected in Fig. 3 and Table 2. Fig.3 shows the C1s high-resolution spectra deconvolution by Gaussian/Lorentzian (40:60) fitting of its components: sp² (C=C) and sp³ hybridized carbon (C-C) combined in an asymmetric peak at 284.5 eV [45], C-O bonds (C-O) in hydroxyls and epoxides at 285.8-286.7 eV, C=O bonds (C=O) in carbonyls and carboxyls at 287.9-288.8 eV, and the π-π* shake up satellite at 290.9 eV. This satellite is the result of the photoionization which takes place during XPS analysis and is associated with aromatic and unsaturated bonds. More details about C1s deconvolution can be found in our previous work [33]. As XPS survey spectra revealed, MWCNT from higher Fe/Mo ratios showed a higher carbon content: MWCNT-5 reached a C/O ratio of 65.2 as compared to 42.5 and 43.8 for MWCNT-2 and MWCNT-1, respectively. N content, probably formed during HNO₃ purification treatment, was very low (< 1.1 at. %) and could only be measured for MWCNT-1. Focusing on C1s, the oxygen-containing functionalities disrupting the MWCNT sp²-carbon sidewalls presented slight differences between MWCNT: both in-plane groups (C-O) as hydroxyls and epoxides and edge groups (C=O) as carbonyls and carboxyls increased as the Fe/Mo decreased (wider diameter nanotubes). According to a structure with fewer functionalities, MWCNT-5 showed a higher contribution of π-π* transitions.

TEM images of MWCNT-1, -2 and -5 and their diameter distributions are collected in Fig. 4. As reflected in the attached histograms of diameter normal distribution measured from randomly selected TEM images, MWCNT diameter distribution was narrower as the Fe/Mo ratio increased (or the Mo content decreased) in the corresponding catalyst. Gaussian fitting gave normal distributions with mean diameters of 17.7±11.9, 13.0±8.4 and 8.6±3.3 nm for MWCNT-1, -2 and -5, respectively. Visually, larger diameter nanotubes (MWCNT-1) showed larger proportion of bamboo-type structures than narrower and straighter ones, which also is accompanied by a larger number of

structural defects. As observed in Fig. 5, straight (Fig. 5a-b) and bamboo-type (Fig. 5c) nanotubes were distinguished in MWCNT samples. These nanofilaments are characterized by the parallel arrangement of graphene layers as respect to the nanotube axis forming a continuous hollow core (~ 10 nm), except for the bamboo type that presents internal nodes due to the segregation of catalytic particles [38]. Carbon nanotubes are formed from metal particles whose size is responsible of the inner diameter and the resulting nanofilament type. These enlarged and rounded metal particles can be observed in Fig. 4 and Fig. 5b. Graphene parallel planes are generated from carbon diffusion through particles to the longitudinal sides, thereof emerging the nanotube, and the process is exhausted once particles are fully covered by carbon and as a result of metal particles segregation (marked areas in Fig. 5b) [15, 31, 38] or the formation of inactive crystalline Fe_3C [40]. However, the deactivation was not observed due to the short reaction time (30 min) compared with previous works [15, 31].

3.2 Obtention of few-layer graphene oxide

As a result of oxidation/exfoliation of MWCNT, drastic changes were observed in thermostability, structural and textural properties of FLGO (Fig. 6). XRD patterns of FLGO are shown in Fig. 6a and structural parameters of FLGO peaks are summarized in Table 3. The characteristic graphite peak (002) observed in MWCNT samples at ca. $26.2\text{-}26.3^\circ$ (Fig. 1b) disappeared as expenses of the shifted peak of graphite (002)* at $11.6\text{-}11.7^\circ$ in FLGO samples. However, a small (002) peak still remained in FLGO-5, which presented a d_{002} value of ca. 0.339 nm related to a turbostratic arrangement [46, 47]. Expanded graphene layers had an interlayer spacing of ca. 0.76 nm related to oxygen-type functional groups inclusion between FLGO sheets. L_c slightly decreased as the diameter distribution of the starting MWCNT was wider: MWCNT-1 resulted in smaller stacking FLGO ($L_c = 2.8$), corresponding to the less number of layers ($n = 4.7$). On the other hand, the peak at 42.8° ($d = 0.21$ nm) corresponds to (100) lattice and it is related to in-plane structure of hexagonal graphite [47]. The latter permits the

graphene in-plane size (L_a) calculation from the Scherrer equation [37]. In contrast to L_c , L_a increased as the diameter distribution did: FLGO 1 > -2 > -5.

Thermal stability of FLGO was analyzed by N₂ TGA as shown in Fig. 6b. The weight losses at 900 °C were: FLGO-5 = 49.2 % < FLGO-2 = 50.7 % < FLGO-1 = 53.6 %. The thermal stability was inversely proportional to the oxygen content: water and labile oxygen-containing groups were removed at 100 and 200 °C, respectively, as it can be seen from DTG curve.

Fig. 6c-d show the N₂ sorption isotherms and pore distributions of obtained FLGO. Textural parameters such as BET surface area, micropore area and total pore volume are summarized in Table 4. The isotherms remain type IV but with a hysteresis loop type combining the original type H3 (exhibited in MWCNT in Fig. 2a) and the type H2. The latter shows a very steep desorption branch attributed to pore-blocking in a narrow range of pore necks [41]. Hence, the resulting hysteresis and the significant increase of microporosity (49-73 % of the BET area; Table 4) could be ascribed to the accessible cuneiform pore apparition formed by newly exposed graphene layers, making the inner interlayer stacking accessible to gas. As previously commented, the BET specific surface areas of FLGO increased as respect the starting MWCNT, and were 353, 236 and 209 m² g⁻¹ for FLGO-1, -2 and -5, respectively. FLGO-1 showed the highest BET surface area, in agreement with a more accessible structure as observed by XRD. Conversely, FLGO-5 presented the lower specific surface area and graphitic stacking. Furthermore, NLDFT pore distribution was similar in three samples, narrowing the mesoporosity (< 20 nm) associated with the cross-linking of the particles when compared to MWCNT (5-100 nm), what would explain the lower total pore volume in FLGO (0.15-0.21 cm³ g⁻¹).

Based on XPS results of FLGO collected in Fig. 7 and Table 5, it can be clearly seen that FLGO from unzipping of wider diameter distribution MWCNT showed higher oxygen content as revealed both XPS survey spectrum and C1s deconvoluted oxygen-containing groups. The FLGO C/O ratios from XPS survey spectra ranged from 4 to 5.3 for FGLO-1 and FLGO-5, respectively. A 0.6-0.8 at. % of S was found to be introduced by use of H₂SO₄ in the MWCNT oxidation. Regarding the oxygenated groups anchored in the graphene sp²-carbon network, both basal (C-O) and edge (C=O) groups increased as

the corresponding MWCNT diameter distribution enlarged. This O-intercalation separated and exposed more individual layers of graphene, hence the increase in surface area. The original carbon structure, including C=C and C-C, was broken by inclusion of oxygen functionalities to keep a 47.5, 53.3 and 57.3 at. % in FLGO-1, FLGO-2 and FLGO-5, respectively.

Regarding of the FLGO sheets morphology, as it can be seen in Fig. 8, flake-like shape entities with transparent and two-dimensional morphology can be observed, although the formation of straight graphene nanoribbons is difficult to distinguish. In any case, it has been reported that the formation of narrow graphene nanoribbons is difficult to assess due to entanglement thereof [5], besides being the Hummers method a not completely selective cutting process to the longitudinal MWCNT unzipping [48]. Apparently, the complete opening of the MWCNT was achieved, although FLGO-5 displayed a certain tubular heritage (Fig. 8e-f), which could be expected by the remaining graphitic arrangement previously detected by XRD. FLGO obtained presented a more widespread graphene layers as the MWCNT diameter enlarged as observed for MWCNT-1 and MWCNT-2 in Fig. 8a-b and Fig. 8c-d, respectively.

As previously reported [32], the stages of FLGO formation by chemical exfoliation of MWCNT evolves through different steps: 1) the oxidation and disruption of exposed planes of sp^2 -carbon by permanganate ions attack, promoting the separation and exfoliation of the outer graphene tubes by oxygen-containing groups (hydroxyls and epoxides) and water molecules intercalation, 2) opening of first exposed graphene planes, 3) further permanganate attack of new exposed graphene planes, 4) tubular shape disappearance after total oxidation of graphitic structure in the starting nanotube (including internal graphene nanotubes) and 5) graphene nanoribbons and FLGO sheets formation with high edge/basal planes ratio. Shortening in size and entanglement of these FLGO sheets were also observed as oxidation increased. According to this process just described, one would expect that more-layered nanotubes were more difficult to open completely; however, according to the results reported in this work, this is not the case. The total opening of carbon nanotubes appears to be related to the existence of oxygenated groups and structural defects on the nanotube surface. In any

case, both assumptions could be competitive, being the defects content the most influential as noted throughout the discussion. Although MWCNT-5 has a greater specific surface area ($125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), it exhibits a less defective structure and smaller basal and edge surfaces per nanotube exposed to permanganate oxidation. The exposition of larger external sidewalls of the larger diameter MWCNT, as in case of MWCNT-1, results in a greater area of defects per nanotube in the sp^2 -carbon network of graphene. These include surface oxygenated groups and defects inherent to the type of nanotube. This is confirmed by (1) more oxygen content measured by XPS and (2) lower thermal stability determined by TGA. Focusing on $O_{\text{survey}} (\text{at. \%})/S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ as example: MWCNT-1 = 0.028 > MWCNT-2 = 0.024 > MWCNT-5 = 0.012. This fact can be tentatively explained by the presence more effective points of attack for permanganate ions and intercalation of species towards the inner layers of the nanotube as the diameter distribution enlarged. For all the above, it can be concluded that larger diameter nanotubes were easier to open than the narrower ones due to the oxygen-promoted defects content.

4. CONCLUSIONS

MWCNT growth with a controllable diameter distribution by varying the Fe/Mo ratio (to 1, 2 and 5) in a Fe-Mo/MgO catalyst has been accomplished, in addition to verifying its profound effect on FLGO obtention by an oxidation/exfoliation method. Lower Fe/Mo ratios grew larger diameter MWCNT showing more oxygen content as revealed the XPS analysis, with disrupts the sp^2 -carbon network of exposed graphene layers. On the contrary, narrower nanotubes were more graphitic and straighter than larger ones. MWCNT-5 showed the narrower diameter distribution centered at $8.6 \pm 3.3 \text{ nm}$ and led to FLGO presenting non-oxidized graphite stacking (according to permanence of the graphite peak (002) observed by XRD analysis), lower specific surface area and higher thermostability. It was concluded that there are more effective points of attack (including oxygen-containing functionalities and structural defects) for permanganate ions and intercalation of species towards the inner layers

of the nanotube as the diameter distribution enlarged. For this reason, larger diameter nanotubes were easier to open completely than the narrower ones due to the defects content.

Acknowledgments

This work was funded by FEDER and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2011-28318-C03-01 and ENE2014-52189-C02-01-R). DT thanks for the award of his PhD under the frame of ENE2011-28318-C03-01 project. JLP thanks MINECO for his Ramon y Cajal research contract (RYC-2013-12494). The microscopy works have been conducted in the “Laboratorio de Microscopías Avanzadas” at “Instituto de Nanociencia de Aragón - Universidad de Zaragoza”. Authors acknowledge the LMA-INA for offering access to their instruments and expertise.

References

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [2] J. Hu, T.W. Odom, C.M. Lieber, Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 435-445.
- [3] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, *Science*, 297 (2002) 787-792.
- [4] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science*, 339 (2013) 535-539.
- [5] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature*, 458 (2009) 872-876.
- [6] M. Terrones, Nanotubes unzipped, *Nature*, 458 (2009) 845-846.
- [7] L. Lin, S. Zhang, Creating high yield water soluble luminescent graphene quantum dots via exfoliating and disintegrating carbon nanotubes and graphite flakes, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 48 (2012) 10177-10179.
- [8] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, Methods for carbon nanotubes synthesis-review, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 15872-15884.
- [9] M. Kumar, Y. Ando, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010) 3739-3758.
- [10] N. Muradov, Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 1165-1175.
- [11] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 1160-1190.
- [12] N. Muradov, T. Vezirolu, From hydrocarbon to hydrogen? carbon to hydrogen economy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 225-237.
- [13] Y. Li, D. Li, G. Wang, Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review, *Catal. Today*, 162 (2011) 1-48.

- [14] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish, Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon, *Appl. Catal., A*, 359 (2009) 1-24.
- [15] J.L. Pinilla, R. Utrilla, R.K. Karn, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, A.B. García, J.N. Rouzaud, High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7832-7843.
- [16] I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, S. De Llobet, R. Utrilla, D. Torres, R. Moliner, New developments in catalytic decomposition of methane to produce CO₂-free hydrogen and advanced carbon materials, in: D.R. Honnery, P. Moriarty (Eds.) *Hydrogen Production: Prospects and Processes*, Nova Science Publishers Inc., New York, 2012, pp. 141-173.
- [17] L.B. Avdeeva, T.V. Reshetenko, Z.R. Ismagilov, V.A. Likholobov, Iron-containing catalysts of methane decomposition: Accumulation of filamentous carbon, *Appl. Catal., A*, 228 (2002) 53-63.
- [18] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, A.N. Shmakov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, Y.T. Pavlyukhin, A.L. Chuvilin, Z.R. Ismagilov, Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures: Part II. Evolution of the catalysts in reaction, *Appl. Catal., A*, 270 (2004) 87-99.
- [19] K.Y. Tran, B. Heinrichs, J.F. Colomer, J.P. Pirard, S. Lambert, Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe-Co/Al₂O₃ sol-gel catalysts, *Appl. Catal., A*, 318 (2007) 63-69.
- [20] E. MacCallini, T. Tsoufis, A. Policicchio, S. La Rosa, T. Caruso, G. Chiarello, E. Colavita, V. Formoso, D. Gournis, R.G. Agostino, A spectro-microscopic investigation of Fe-Co bimetallic catalysts supported on MgO for the production of thin carbon nanotubes, *Carbon*, 48 (2010) 3434-3445.
- [21] Y. Li, J. Liu, Y. Wang, W. Zhong Lin, Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1008-1014.
- [22] N. Shah, D. Panjala, G.P. Huffman, Hydrogen production by catalytic decomposition of methane, *Energy Fuels*, 15 (2001) 1528-1534.
- [23] A. Punnoose, N. Shah, G.P. Huffman, M.S. Seehra, X-ray diffraction and electron magnetic resonance studies of M/Fe/Al₂O₃ (M=Ni, Mo and Pd) catalysts for CH₄ to H₂ conversion, *Fuel Process. Technol.*, 83 (2003) 263-273.
- [24] N. Shah, S. Pattanaik, F.E. Huggins, D. Panjala, G.P. Huffman, XAFS and Mössbauer spectroscopy characterization of supported binary catalysts for nonoxidative dehydrogenation of methane, *Fuel Process. Technol.*, 83 (2003) 163-173.
- [25] H.J. Jeong, K.K. Kim, S.Y. Jeong, M.H. Park, C.W. Yang, Y.H. Lee, High-yield catalytic synthesis of thin multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17695-17698.
- [26] G.Y. Xiong, Y. Suda, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren, Effect of temperature, pressure, and gas ratio of methane to hydrogen on the synthesis of double-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition, *Nanotechnology*, 16 (2005) 532-535.
- [27] E. Lamouroux, P. Serp, Y. Kihn, P. Kalck, Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al₂O₃ CVD catalysts, *Appl. Catal., A*, 323 (2007) 162-173.
- [28] Q. Wen, W. Qian, F. Wei, Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution by Calcination of a Mo-Modified Fe/MgO Catalyst, *Chin. J. Catal.*, 29 (2008) 617-623.
- [29] X. Xu, S. Huang, Z. Yang, C. Zou, J. Jiang, Z. Shang, Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe-Mo/MgO catalyst, *Mater. Chem. Phys.*, 127 (2011) 379-384.
- [30] P. Dubey, S.K. Choi, B. Kim, C.J. Lee, Synthesis of thin-multiwalled carbon nanotubes by Fe-Mo/MgO catalyst using sol-gel method, *Carbon Lett.*, 13 (2012) 99-108.
- [31] D. Torres, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3698-3709.
- [32] D. Torres, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, 81 (2015) 405-417.
- [33] D. Torres, J.L. Pinilla, E.M. Galvez, I. Suelves, Graphene quantum dots from fishbone carbon nanofibers, *RSC Adv.*, 6 (2016) 48504-48514.

- [34] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1339.
- [35] S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 155-158.
- [36] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.*, 4 (2009) 217-224.
- [37] J. Biscoe, An X-Ray Study of Carbon Black, *J. Appl. Phys.*, 13 (1942) 364-371.
- [38] M. Ermakova, Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperatures: The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments, *J. Catal.*, 201 (2001) 183-197.
- [39] A.V. Melezhik, I.V. Romantsova, T.P. D'Yachkova, O.N. Bychkov, A.A. Shlykova, M.A. Smykov, A.G. Tkachev, Y.I. Golovin, Effect of the matrix composition on the activity of metal oxide catalysts in CVD synthesis of carbon nanotubes, *Russ. J. Appl. Chem.*, 85 (2012) 782-787.
- [40] V.Z. Mordkovich, E.A. Dolgova, A.R. Karaeva, D.N. Kharitonov, I.A. Maslov, A.A. Kamenev, V.F. Tretjakov, Synthesis of carbon nanotubes by catalytic conversion of methane: Competition between active components of catalyst, *Carbon*, 45 (2007) 62-69.
- [41] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051-1069.
- [42] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39 (2001) 507-514.
- [43] F. Li, Y. Wang, D. Wang, F. Wei, Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption, *Carbon*, 42 (2004) 2375-2383.
- [44] J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, R.L. Lavall, C.A. Furtado, S. Oliveira, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, J.W. Liu, R.L. Frost, G.A. George, Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7 (2007) 3477-3486.
- [45] H. Estrade-Szwarckopf, XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak, *Carbon*, 42 (2004) 1713-1721.
- [46] R. Franklin, The structure of graphitic carbons, *Acta Crystallogr.*, 4 (1951) 253-261.
- [47] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon*, 45 (2007) 1686-1695.
- [48] A.L. Higginbotham, D.V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, J.M. Tour, Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 4 (2010) 2059-2069.

Table 1 – Textural parameters of MWCNT.

	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{mic}^b ($m^2 g^{-1}$)	V_t^c ($cm^3 g^{-1}$)
MWCNT-1	79	22.3	0.477
MWCNT-2	94	27.3	0.519
MWCNT-5	125	25.7	0.547

^a BET surface area. ^b t-plot micropore area. ^c Total pore volume, measured at $p/p_0 = 0.994$.

Table 2 – XPS surface composition of MWCNT.

	<i>C1s components (at. %)</i>				<i>Survey composition (at. %)</i>				
	C=C/C-C	C-O	C=O	π - π^*	C	O	N	S	C/O
MWCNT-1	81.8	5.8	4.1	8.3	96.7	2.2	1.1	0.0	43.8
MWCNT-2	81.3	5.0	4.2	9.5	97.7	2.3	0.0	0.0	42.5
MWCNT-5	81.8	4.5	3.9	9.9	98.5	1.5	0.0	0.0	65.2

Table 3 – Structural parameter of FLGO determined by XRD.

<i>Peak</i>	<i>Sample</i>	<i>Pos (2θ)</i>	<i>I^a</i>	<i>FWHM (rad)</i>	<i>d (nm)</i>	<i>L_c, L_a (nm)</i>	<i>n</i>
(002)*/(002)	FLGO-1	11.6/-	8.7/-	0.050/-	0.762/-	2.8/-	4.7/-
	FLGO-2	11.6/-	5.4/-	0.047/-	0.763/-	2.9/-	4.9/-
	FLGO-5	11.7/26.3	4.5/2.3	0.045/0.035	0.759/0.339	3.1/4.0	5.0/12.8
(100)	FLGO-1	42.7	9.6	0.020	0.212	14.9	-
	FLGO-2	42.8	8.9	0.025	0.211	12.3	-
	FLGO-5	42.8	9.4	0.025	0.211	12.0	-

* for shifted (002) peak. ^a Integrated intensity.

Table 4 – Textural parameters of FLGO.

	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{mic}^b ($m^2 g^{-1}$)	V_t^c ($cm^3 g^{-1}$)
FLGO-1	353	259	0.214
FLGO-2	236	157	0.147
FLGO-5	209	103	0.163

^a BET surface area. ^b t-plot micropore area. ^c Total pore volume, measured at $p/p_0 = 0.994$.

Table 5 – XPS surface composition of FLGO.

	<i>C1s components (at. %)</i>				<i>Survey composition (at. %)</i>				
	C=C/C-C	C-O	C=O	π - π^*	C	O	N	S	C/O
FLGO-1	47.5	41.4	10.1	1.0	79.2	19.8	0.4	0.6	4.0
FLGO-2	53.3	35.4	10.6	0.7	79.8	18.9	0.6	0.7	4.2
FLGO-5	57.3	32.9	7.7	2.1	82.7	15.7	0.8	0.8	5.3

Figure Captions

Fig. 1 – XRD patterns of a) reduced catalysts and b) MWCNT.

Fig. 2 – a) N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K of MWCNT; b) BJH pore-size distributions obtained from the desorption branch of MWCNT isotherms; c) TGA and d) DTG of MWCNT under N₂ and air with a ramp rate of 5 °C min⁻¹; the inset is a zoom box of DTG peaks with N₂ stream.

Fig.3 – Deconvoluted C1s peak of XPS spectra of MWCNT.

Fig. 4 – TEM images of a-b) MWCNT-1, d-e) MWCNT -2 and g-h) MWCNT -5; and c), f) and i) histograms of diameter normal distribution, respectively.

Fig. 5 – HRTEM images of selected MWCNT: a) straight-MWCNT bundle; b) occluded metal in a MWCNT; c) bamboo-type MWCNT.

Fig. 6 – a) XRD patterns of FLGO; b) TGA and DTG under N₂ with a ramp rate of 5 °C min⁻¹ of FLGO; c) N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K of FLGO; d) NLDFT pore-size distributions obtained from the desorption branch of MWCNT isotherms.

Fig. 7 – Deconvoluted C1s peak of XPS spectra of FLGO.

Fig. 8 – TEM images of a-b) FLGO-1; c-d) FLGO-2 and e-f) FLGO-5.

Fig. 1

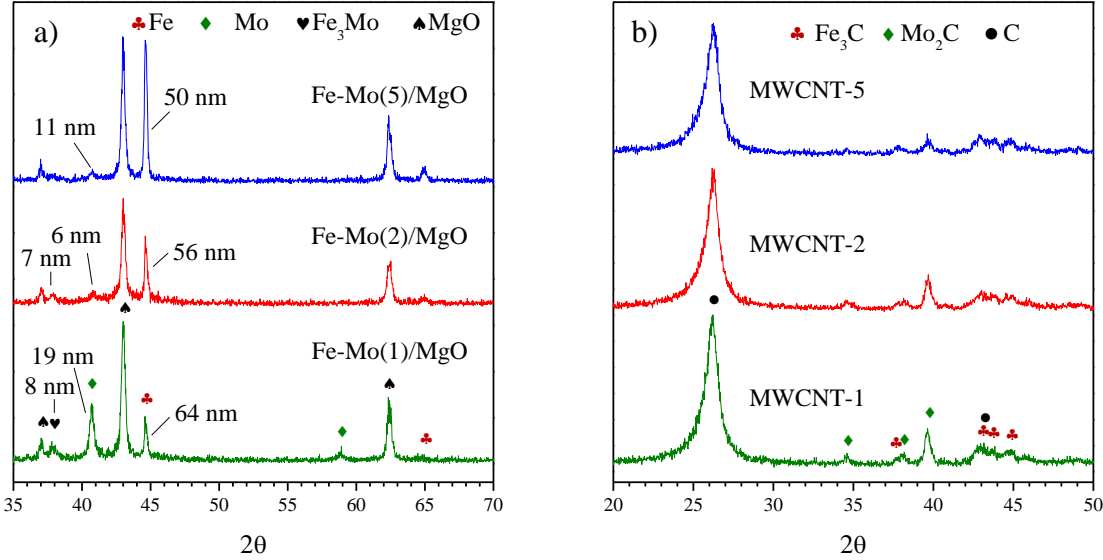


Fig. 2

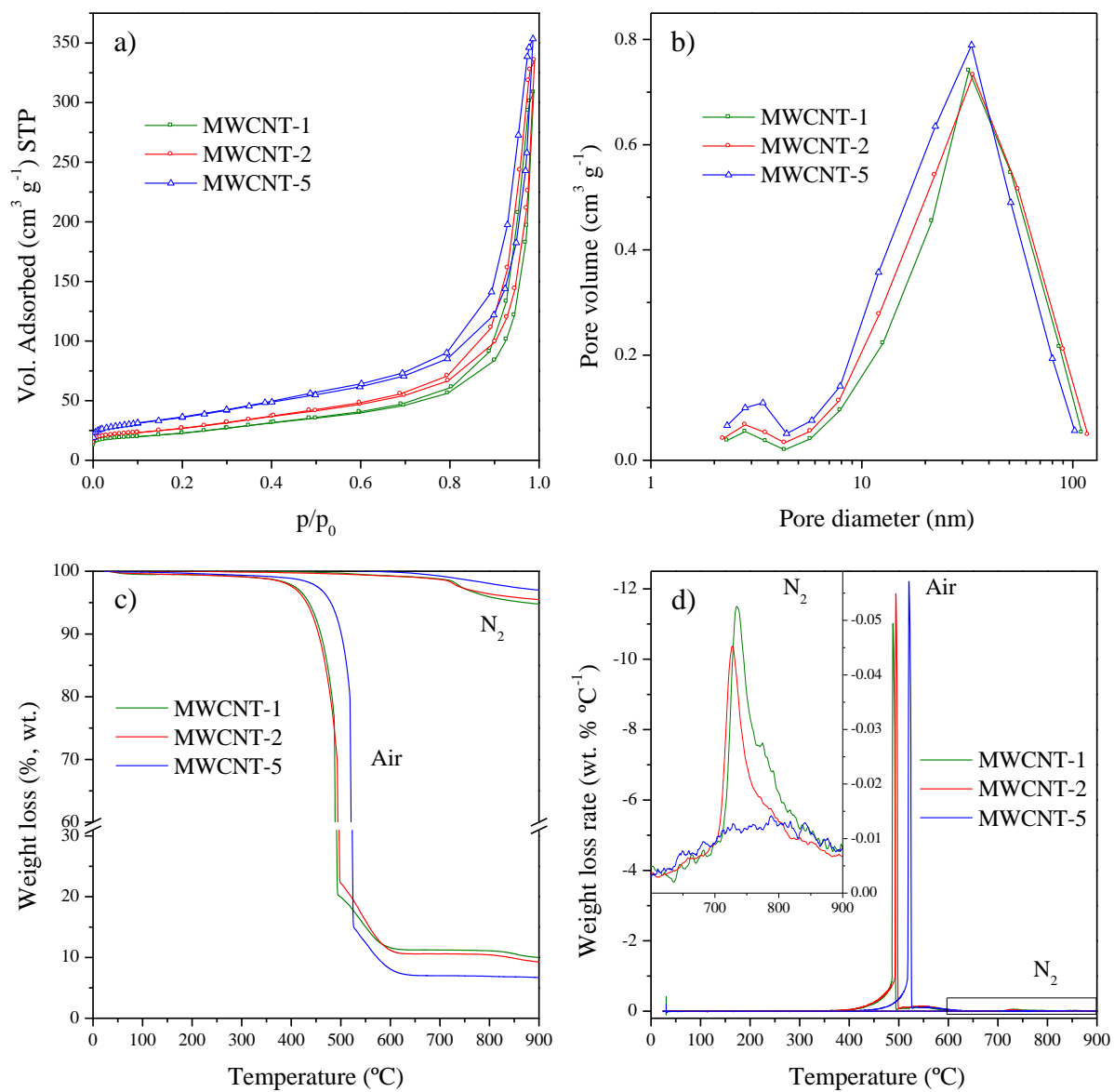


Fig. 3

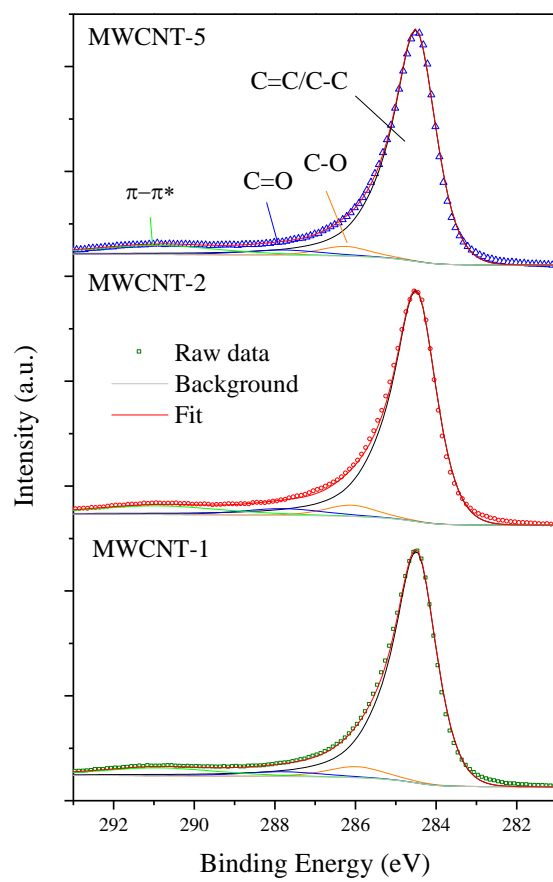


Fig. 4

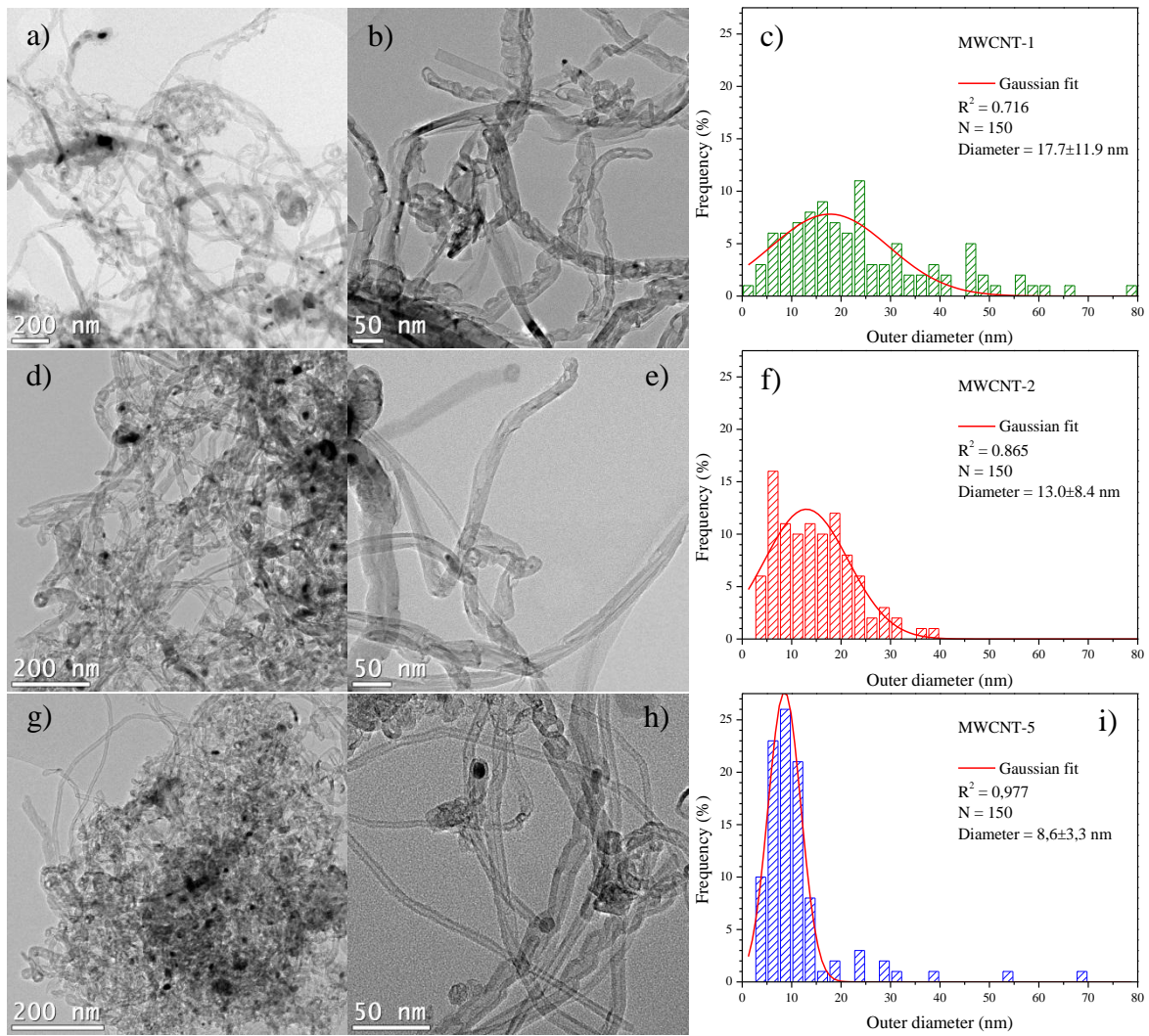


Fig. 5

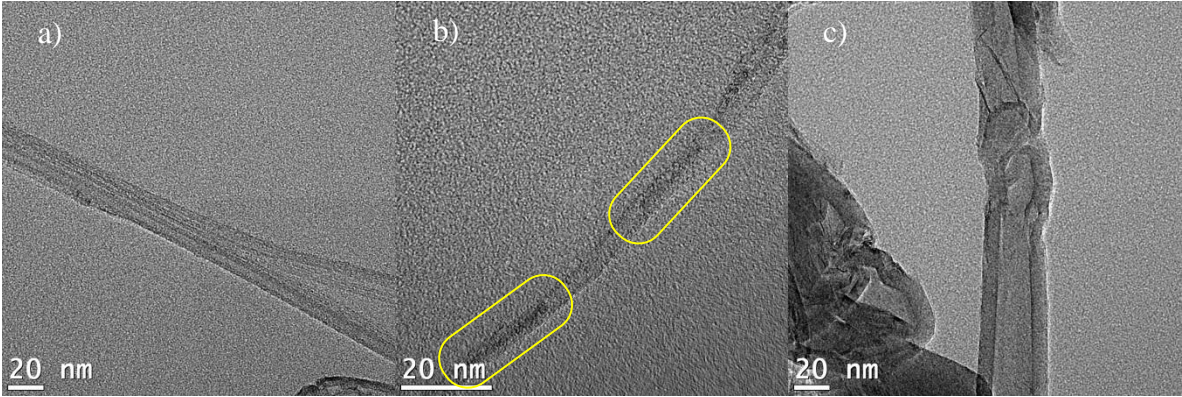


Fig. 6

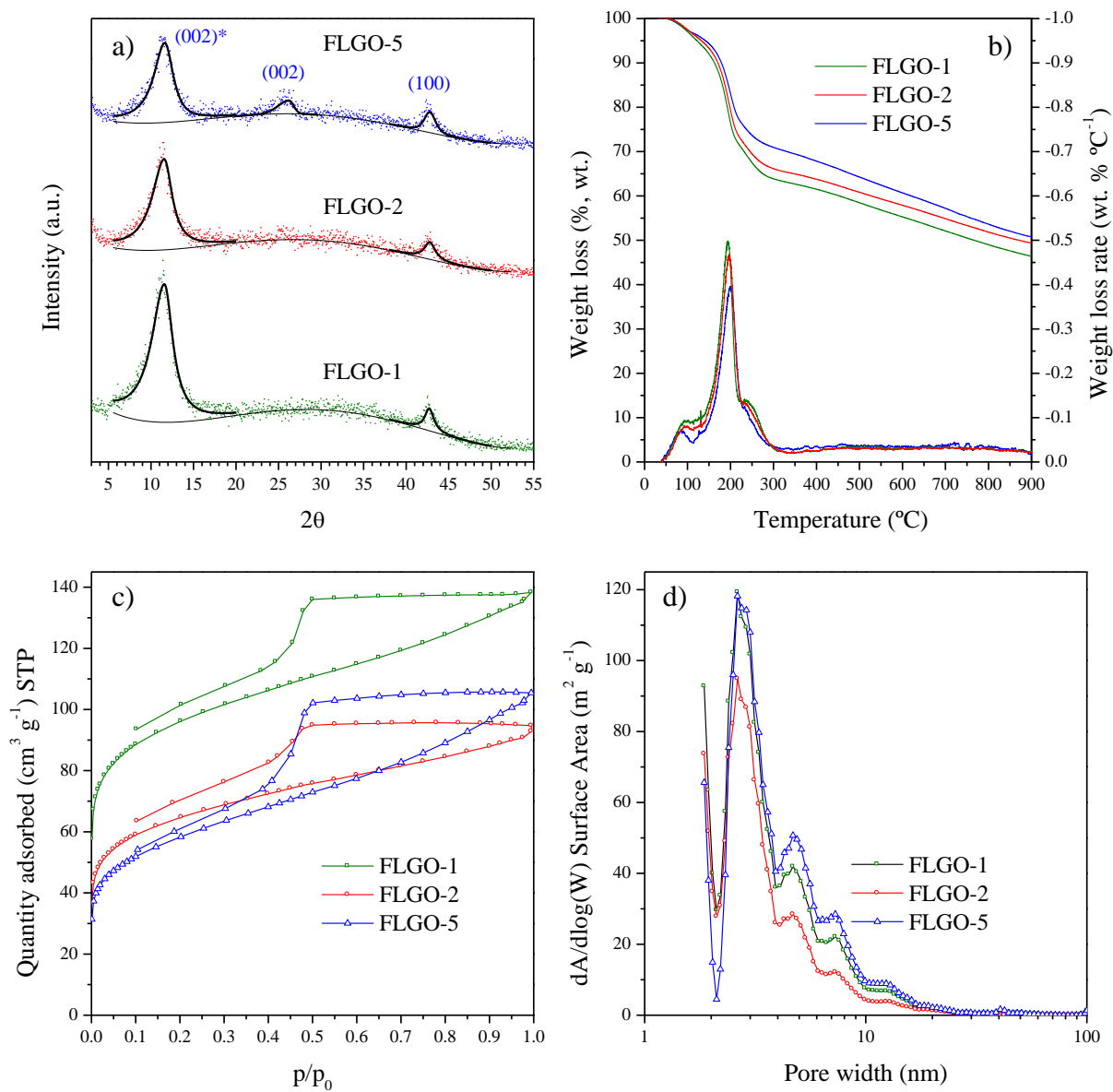


Fig. 7

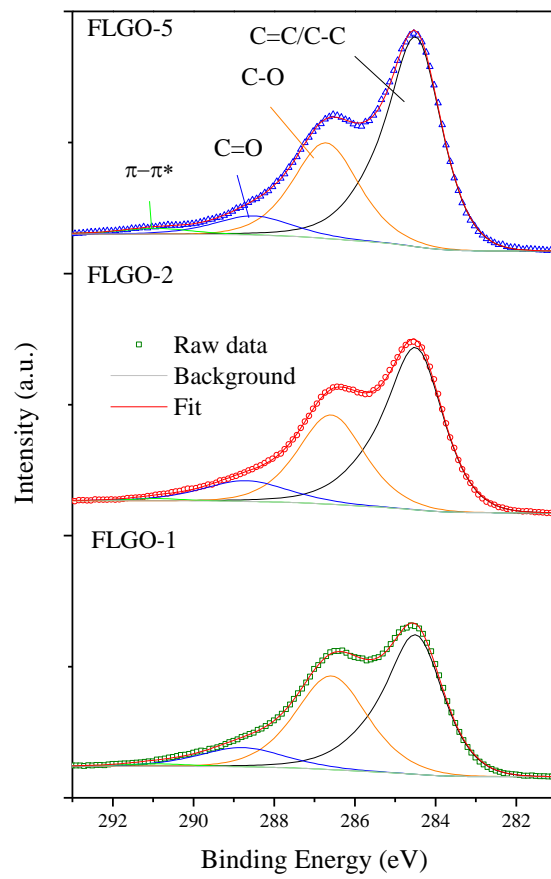
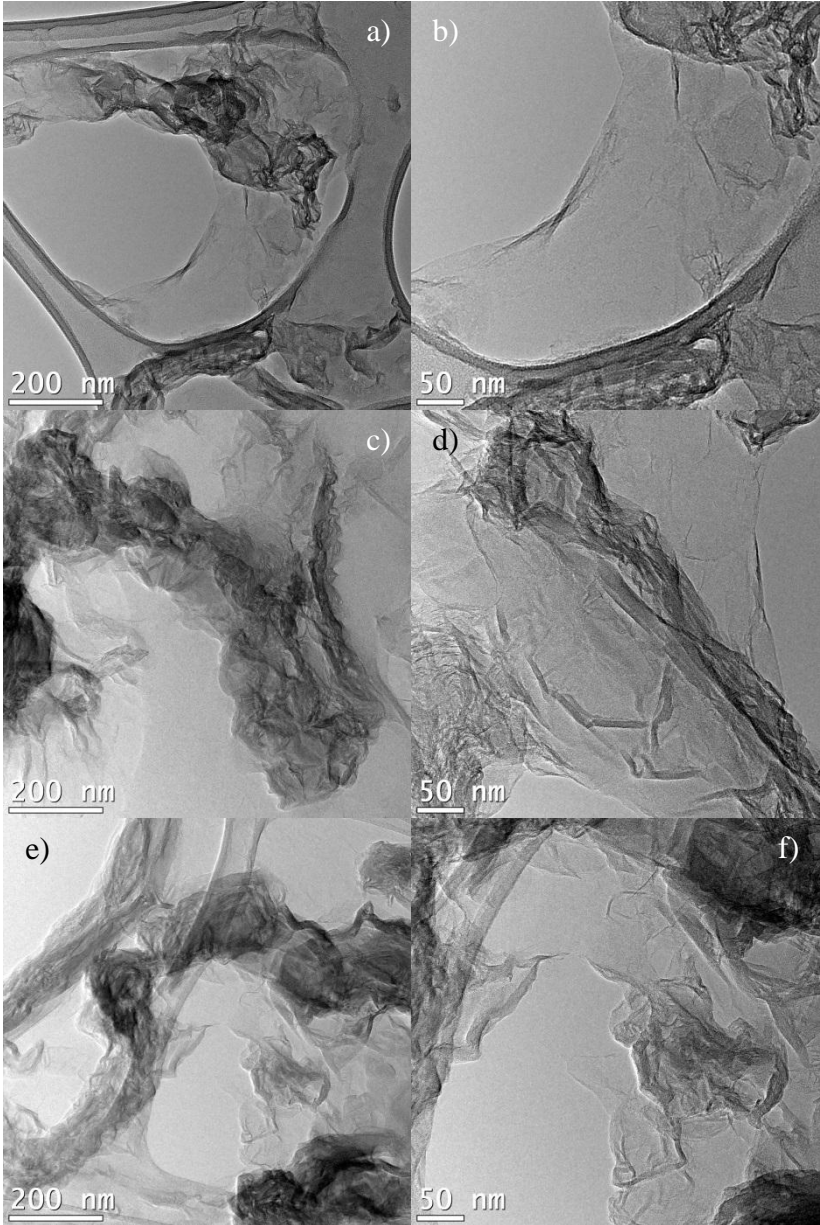
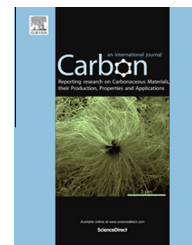


Fig. 8



Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes

D. Torres, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves *

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2014

Accepted 23 September 2014

Available online 2 October 2014

ABSTRACT

Multiwall carbon nanotubes (MWCNT), generated by catalytic decomposition of methane using a Fe–Mo/MgO catalyst, were subjected to oxidation and exfoliation obtaining aqueous suspensions of few-layer graphene oxides (FLGO). FLGO with different oxidation ratios were obtained using a modified Hummers method by varying the amount of oxidizing agent (KMnO_4), followed by ultrasonic exfoliation. The exhaustive characterization of the resulting materials clearly showed surface functional groups evolution during oxidation and structural and morphological changes. Oxidation caused expansion and separation of the graphene layers by oxygenated groups formation and water intercalation. The full opening of the MWCNT resulted in FLGO as carbon nanoribbons and sheets from a KMnO_4 /MWCNT ratio of 6.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Since Geim and Novoselov isolated and characterized a single layer of graphene in 2004 [1], graphene has become a subject of great scientific interest owing to its outstanding mechanical, electronic, optical, thermal and chemical properties [2,3]. Graphene is a 2-D hexagonal tessellation of sp^2 -bonded carbon. The sp^2 hybridization leads to the formation of bonds to 120° between carbons with four electrons in the valence band, three in the sp^2 hybrids to form a planar network of covalent bonds, and one in a p-orbital perpendicular to the hybrids plane. Lateral overlapping of p orbitals creates π orbitals resulting in a giant delocalized molecular orbital on each side of graphene, which is the basic component of the structure of 3D graphite, where these orbitals are bonded by van der Waals forces. “Top-down” strategies for graphene obtention from graphite are based on the rupture of these van der

Waals forces, resulting in the exfoliation of the graphene layers that compose the 3D structure [4,5].

To date, chemical oxidation of graphite with strong oxidizing agents and subsequent exfoliation is the most common approach to graphene materials production, being the Brodie [6], Staudenmaier [7] and Hummers [8] oxidation methods the most commonly used. Chemical methods allow large-scale graphene production, since the exfoliation of graphite oxide can be carried out in suspension [2,5,9], which is well-suited to chemical functionalization. Furthermore, the possibility of using different graphitic materials, including carbon nanotubes [5,10,11], different oxidation methods [12,13] and different subsequent reduction processes [14,15] widens the family of graphene products that can be produced, from monolayer graphene (Graphene) or few-layer graphene (FLG: 2–5 layers) to multi-layer graphene (MLG: 2–10) [16]. As a function of the number of layers, each type of graphene shows unique

* Corresponding author: Fax: +34 976733318.

E-mail address: isuelves@icb.csic.es (I. Suelves).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.073>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

physical and vibrational properties [17,18], and properties similar to graphite when it is above 10 layers [19]. As a result of oxidation, the sp^2 -bonded carbon in graphene oxide (GO) is disrupted by oxygenated functionalities such as hydroxyl and ether groups in basal planes and carboxylic and carbonyl groups in edges [20–22], which make it electrically insulating, highly hydrophilic and readily dispersible in water or organic solvents forming aqueous colloidal suspensions [23]. Hydrophilicity and electrostatic repulsions between GO layers allowed water intercalation in aqueous medium resulting in the exfoliation and dispersion by simple sonication [24] or by long-duration stirring [13].

Some authors used multiwall carbon nanotubes (MWCNT) unzipping to obtain graphene nanoribbons (GNR) with high height-to-width ratios and metallic or semiconducting transport [11,25]. Several chemical methods have been reported to unzip nanotubes, including Li intercalation in liquid NH_3 [26], Hummers-based reactions [8], cutting by metal nanoparticles [27] and selective plasma etching [28]. Unzipping method developed by Kosynkin et al. [10] is the most widespread used due to its simplicity, efficiency and scalability potential, obtaining graphene sheets and nanoribbons. Also platelets can be obtained from helical-ribbon carbon nanofibers using Kosynkin-based methods [29]. For samples with polydispersity in size, shape or number of layers, separation can be carried out by centrifugation [30], density-gradient separation [31] or pH-assisted selective sedimentation [32].

The use of MWCNT obtained by catalytic decomposition of methane (CDM) [33] as graphene based materials precursors is an interesting alternative to synthetic graphite, which is produced by graphitization of petroleum coke. Besides the expensive high temperature treatment needed ($>2500\text{ }^\circ\text{C}$), coke is a byproduct of petroleum processing, which is a limited energy source and which inevitably entails a gradual increase of its market price.

In this work the direct obtention of homogeneous dispersions of sheets of few-layer graphene oxide (FLGO) were carried out by sonochemical unzipping of unpurified MWCNT produced by CDM. FLGO supernatant was separated at a high centrifugation speed of 4500 rpm removing completely unreacted MWCNT, generating an homogeneous dispersion when a high enough amount of $KMnO_4$ was used. A thorough characterization of the resulting materials obtained under different oxidation degrees, including XRD, Raman and XPS spectra deconvolution and full peak assignment, clearly showed surface functional groups evolution during oxidation and important structural and morphological changes. The facility and scalability of this route, together with the high edge/basal planes ratio of the resulting FLGO make these materials very promising for graphene-based composite materials manufacturing.

2. Experimental

2.1. MWCNT synthesis

MWCNT were synthesized via CDM in a rotary bed reactor. Set-up characteristics and synthesis conditions are summarized elsewhere [33,34]. MWCNT were obtained in 180 min runs with a feed of pure methane (99.99%) at $750\text{ }^\circ\text{C}$ and with

a weight hourly space velocity of $1.5\text{ L}_N\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$. A Fe–Mo/MgO catalysts (molar composition: 63.2:5.1:31.6) was used for MWCNT synthesis and led to the joint formation of thin-walled carbon nanotubes (t-MWCNT) and bamboo type CNT, with a wide diameter distribution below 30 nm showing some tubular structures up to 100 nm in diameter, and an average of ca. 30 nanotube layers [33]. Raw MWCNT included metal particles (from the remaining catalyst), as Fe, metal carbides (Fe_3C and Mo_2C) and MgO which accounted for 40% by weight. This carbon materials exhibited similar structural properties to those of graphite, with an interlayer spacing of 0.3367 nm, and a surface area of $45.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

2.2. FLGO obtention under different degrees of oxidation

FLGO with different degrees of oxidation were obtained using a modified Hummers method [8,9,24,25,35] by varying the amount of oxidizing agent ($KMnO_4$), followed by ultrasonic exfoliation. In a typical procedure, 0.5 g of as produced MWCNT, 0.5 g of $NaNO_3$ (purity $\geq 99.0\%$), and 23 mL of H_2SO_4 (96%) were stirred together in an ice bath. Under vigorous stirring, the required amount of $KMnO_4$ was slowly added to the mixture to obtain the desired ratio of $KMnO_4$ to as prepared MWCNT ($KMnO_4$ /MWCNT; wt.%): 1, 3, 6, 9 or 12. Temperature was kept below $20\text{ }^\circ\text{C}$ during mixing and then the solution was stirred at room temperature overnight. After oxidation, a brownish thick paste was formed. Then, 40 mL of deionized water was slowly added, and the solution was stirred for 30 min while the temperature was raised to $90 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Subsequently, the mixture was diluted with 100 mL of deionized water, and 3 mL of H_2O_2 (33%) were added dropwise, turning the solution color to yellowish brown. Resulting material exfoliation was carried out for 20 min in mild sonication [36]. Product was filtered through a glass microfiber filter (Whatman) and washed with 200 mL of HCl (10%) and deionized water until neutral pH. The filter cake was dispersed in deionized water by 1 h sonication and centrifuged at 4500 rpm for 40 min to remove coarse particles (mainly unreacted MWCNT). Finally, the supernatant consisted of water dispersed FLGO of 1.4–4.6 mg/ml concentration. Final FLGO are hereafter denoted as R-X: R-01, R-03, R-06, R-09 and R-12, where X corresponds to the $KMnO_4$ /MWCNT ratio.

2.3. Characterization techniques

Structural, chemical and morphological characterization of raw MWCNT and FLGO samples was carried out by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). As prepared MWCNT were used without further treatment. FLGO dispersions were either dried at $80\text{ }^\circ\text{C}$ overnight for powder techniques such as XRD, RAMAN or XPS or redispersed ultrasonically in deionized water (3–5 mg/ml) for an hour for TEM and AFM analysis.

XRD patterns of raw MWCNT and dried FLGO were acquired in a Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer. The angle range scanned was $3\text{--}80^\circ$ using a counting step of 0.02° and a counting time per step of 4 s. XRD data were fitted using the structure analysis software TOPAS (Bruker AXS) including subtraction of a second order Chebyshev

polynomial background and peak deconvolution by fitting to pseudo-Voigt curves. The graphite peak fit gave information on structural parameters such as interlayer spacing, d_{002} , or mean crystallite size along c axis, L_c , which are used in this study to estimate the exfoliation degree and the average number of graphene layers, n , for obtained FLGO after oxidation method. The mean interlayer spacing was evaluated from the position of the (002) peak applying Bragg's Law [37], while the mean crystallite size was calculated using the Scherrer formula, with a values of $K = 0.89$ [37]. From these, n was calculated as $(L_c/d_{002})+1$ [38].

Raman spectra were acquired in a confocal Raman microscope (Horiba Jobin-Yvon: LabRAM HR800 UV) equipped with a CCD detector. Scans were measured in the range of 300–3000 cm^{-1} , with typical exposure times of 5 s, using the green line of argon laser at 532 nm (2.33 eV) at a power of 20 mW and a 50 \times objective. First- and second-order Raman spectra were analyzed separately by curve fitting using multiple Lorentzians with a sloping background. To assess differences within oxidation degrees, at least 21 measurements per sample were performed, in which the coefficients of variation of intensity ratios of $I(D)/I(G)$ and $I(2D)/IG$ were below 5%.

XPS analyses were carried out with an ESCAPlus OMICROM system equipped with a hemispherical electron energy analyser. The spectrometer was operated at 10 kV and 15 mA, using a non-monochromatized $\text{MgK}\alpha$ X-ray source ($h\nu = 1253.6$ eV) and under vacuum ($<5 \times 10^{-9}$ Torr). Analyser pass energy of 50 eV was used for survey scans and 20 eV for detailed scans. For calibration purposes, the C 1s binding energy of the graphitic peak (BE) was referenced at 284.6 eV. A survey scan (1 sweep/200 ms dwell) was acquired between 1100 and 0 eV. The CASA XPS data processing software allowed smoothing, Shirley type background subtraction, peak fitting and quantification.

Morphological appearance and topography of MWCNT and FLGO were performed by TEM and AFM microscopes. TEM images were taken on a Tecnai F30 (FEI) microscope, equipped with a cannon of 300 KeV and a maximum resolution of 1.5 Å. Tapping-mode AFM images were taken using a Multimode 8 scanning probing microscopy (Veeco-Bruker). Image processing and particles analysis including height profiles and area determination were performed with Gwyddion software. FLGO were prepared by depositing a dispersed solution (3–5 mg mL^{-1}) onto a freshly cleaved mica surface and dried in desiccator overnight.

3. Results and discussion

FLGO with different degrees of oxidation were obtained by varying the $\text{KMnO}_4/\text{MWCNT}$ ratio in each run. A complete characterization of the MWCNT and FLGO, including structural, chemical and morphological, is discussed in this section.

3.1. Structural analysis by XRD and RAMAN

Deconvoluted XRD patterns of MWCNT and FLGO (R-X) are shown in Fig. 1. MWCNT are characterized for a single graphite peak (002) at ca. 26.5°. XRD patterns of FLGO samples obtained from chemical oxidation and exfoliation of graphitic

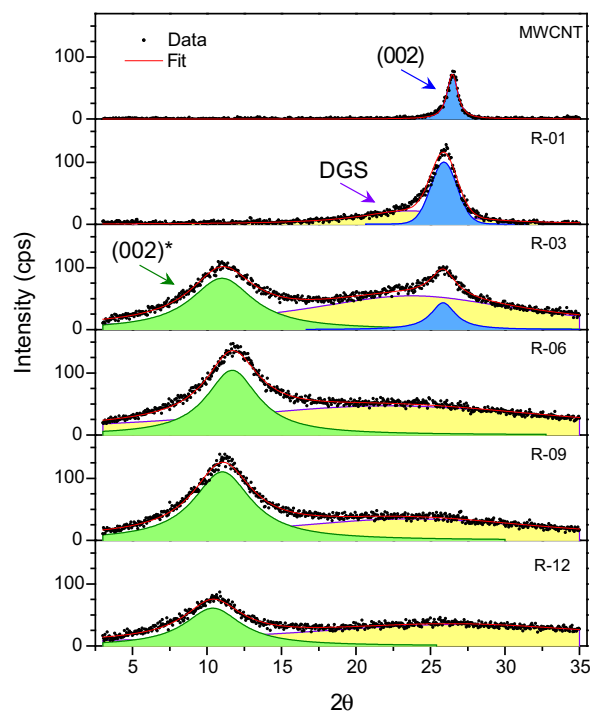


Fig. 1 – Deconvoluted XRD patterns for raw MWCNT and resulting R-X. (A color version of this figure can be viewed online.)

planes in MWCNT showed a progressive disappearance of the graphite peak (002) as expenses of the shifted peak of graphite (002)* at 11.1° as the oxidation ratio increased. Deconvolution of FLGO XRD patterns also showed a very broad peak centered on 23.8°, associated to small pieces of defective graphene sheets (DGS), generated by excessive exposure to oxidation, including oxidation debris [39] and amorphous-like carbon comprising many defects, folding structures, impurities and sp^1 , sp^2 and sp^3 hybridization structures [40]. Graphite peak (002) is progressively converted into (002)* and DGS until the complete oxidation is achieved at oxidation ratios above 6, from which (002) peak is no longer observed.

Structural parameters obtained from deconvoluted (002) and (002)* peaks are summarized in Table 1. Before its disappearance, the (002) peak from slightly oxidized nanotubes (R-01 and R-03) presents d_{002} values of ca. 0.344 nm related to a turbostratic arrangement [41]. Oxidation caused expansion and separation of the graphene layers shifting the d spacing from 0.34 nm in the original MWCNT to 0.75–0.85 nm in the materials obtained with an oxidation ratio above 6, resulting in FLGO with 3 layers. Defect inclusion from oxygen-type functional groups not only caused separation of the graphene layers from MWCNT but also the graphene-sheets amorphization forming DGS with a L_c below 0.4 nm and d spacing around 0.371–0.377 nm (according to deconvoluted XRD processing).

FWHM of deconvoluted peaks is shown in Fig. 2, where exfoliation and amorphization phases can be differentiated. FWHM, inversely proportional to L_c shortening according to Sherrer equation, increased as a function of oxidation ratio obtaining an almost constant value above 6. DGS with low

Table 1 – Structural parameters determined by XRD for 002 and 002' : interplanar distance (d), crystallite size (L_c) and number of layers (n).

Sample	d_{002}/d_{002}' (nm)	L_c/L_c' (nm)	n/n' ^c
MWCNT	0.3366/–	10.25/–	31.4/–
R-01	0.3436/–	4.52/–	14.1/–
R-03	0.3444/0.8012	4.25/1.62	13.3/3.0
R-06	–/0.7532	–/1.86	–/3.5
R-09	–/0.7994	–/1.75	–/3.2
R-12	–/0.8486	–/1.81	–/3.1

^a For shifted (002) peak.

^c $n = (L_c/d_{002}) + 1$ [38].

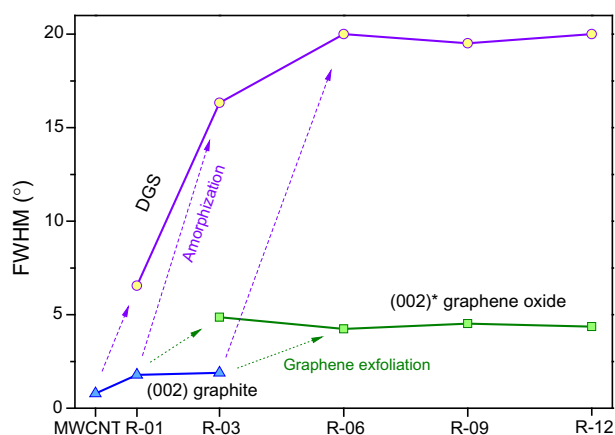


Fig. 2 – FWHM of deconvoluted 002, 002' and DGS for raw MWCNT and resulting R-X. (A color version of this figure can be viewed online.)

crystallinity level (FWHM = 16°) was formed by amorphization from an intermediate oxidation ratio (R-03 sample). For oxidation ratios ≥ 3 the presence of the exfoliated graphene as graphene oxide (4.9°) was observed.

Raman spectroscopy gives insight into structures of carbon–carbon bonds giving crystallographic and vibrational information of carbon materials, which enlightens aspects such as graphitic order or crystal structure [42,43]. Thereby, the a - and c -axis coherence lengths, L_a and L_c , or interplanar spacing, d_{002} , affect the Raman spectrum of graphitic materials. Fig. 3 shows the deconvolution of first- and second-order Raman spectra of raw MWCNT and FLGO powders obtained by fitting to a sum of Lorentzian curves. It is known that first-order spectrum bands are related to the two-dimensional order in graphitic structures while second-order bands provide information about stacking disorder along crystallographic c -axis, i.e. three-dimensional ordering of graphite [44,45]. Raman shift numbers associated to each peak are shown in Table 2 for a better comparison of the spectra deconvolution.

First-order spectra deconvolution required 3 and 5 Lorentzian curves to fit the MWCNT and FLGO spectra, respectively. A similar fitting of five Lorentzian curves can be found in [46–50]. The two distinct peaks at 1341–47 and 1572–79 cm^{-1} correspond to D and G bands and are related to disorder and graphitic order, respectively: the G band corresponds to a E2g vibration mode of graphite and it is related to

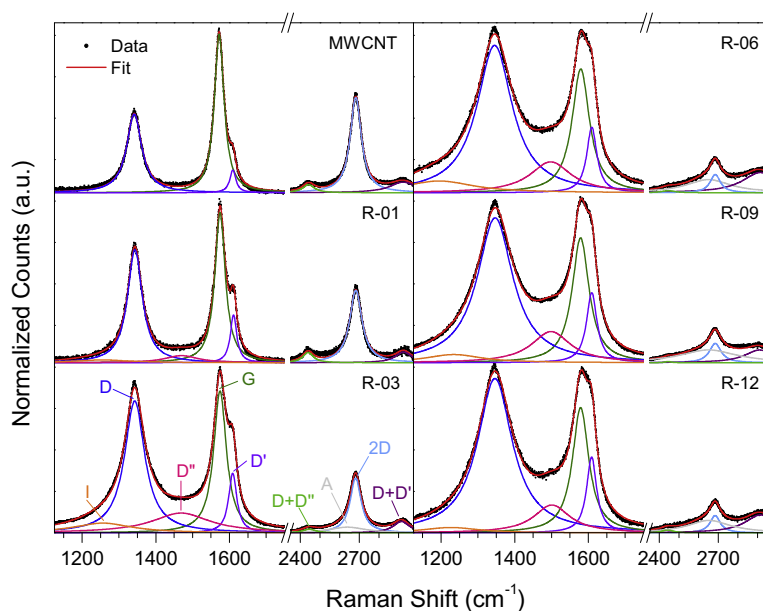


Fig. 3 – Deconvoluted first- and second-order Raman spectra for raw MWCNT and resulting R-X. All deconvoluted peaks are labeled in the R-03 spectrum. (A color version of this figure can be viewed online.)

Table 2 – Raman shift (cm^{-1}) associated to each peak of the Raman spectra deconvolution (showed in Fig. 3).

Sample	I	D	D''	G	D'	D + D''	A	2D	D + D'
MWCNT	–	1341	–	1572	1609	2441	–	2682	2923
R-01	1255	1343	1470	1575	1611	2439	–	2682	2925
R-03	1256	1343	1469	1574	1609	2445	2639	2681	2914
R-06	1195	1345	1498	1579	1609	2445	2649	2684	2913
R-09	1235	1347	1499	1579	1609	2444	2650	2684	2910
R-12	1227	1346	1501	1579	1609	2442	2653	2684	2915

the stretch vibration of sp^2 -bonded carbon atoms [18,51], both in benzene or condensed benzene rings as in olefinic or conjugated carbon chains [52]; whereas the D band is due to the breathing modes of six-atom rings and requires a defect for its activation [51,53], where primary disorder is due to the finite size of the graphite crystallite [54], including lattice disturbances like graphene layer edges [53]. Also recognizable is the shoulder in the G band centered at ca. 1609 cm^{-1} attributed to the D' band, commonly associated to disorder in graphite. D' band is specifically a lattice vibration analogous to that of the G band but involving graphene layers which are not sandwiched between two other graphene layers as for intercalation compounds and for oxidized sp^2 carbon [55–57]. Similarly, D and D' bands are found when disorder is introduced into the graphite structure. Two additional peaks, labeled in this work as I [55] (also denoted in literature as A for “Amorphous”) and D'' [55,58], appear in FLGO spectra centered at 1195 – 1256 and 1469 – 1501 cm^{-1} , respectively. According to Cuesta and cols. [55], peak I is associated to defects of non-homogeneous nature [59] such as impurity ions. In addition, this peak could be related with disorder in the graphitic lattice [50]. Peak I was not observed in the MWCNT spectrum. The D'' band is attributed to interstitial defects as opposed to in-plane defects responsible for the

presence of D [58]. As D', D'' may also be attributed to oxygenated groups. Moreover, D'' originates from only amorphous sp^2 -bonded forms of carbon [60]. Fig. 3 shows that as the oxidation ratio increased, the heights of “disorder” deconvoluted peaks (I, D'', D and D') also increased while the G peak decreased, losing in-plane graphitic order. This observation is consistent with the creation of defects (at edges or surface planes) by shortening graphenes in MWCNT and subsequent exfoliation, and the formation of oxygenated groups on the carbon sp^2 network.

In the second-order Raman spectra, region above 2300 cm^{-1} , the strong peak at ca. 2681 – 84 cm^{-1} , and two weak bands around 2439 – 45 cm^{-1} and 2910 – 25 cm^{-1} are assigned to the (2D) overtone and (D + D'' and D + D') combinations of graphitic lattice vibration modes, according to the work of Ferrari and Basko [42]. D + D' is only observed in samples with significant amounts of defects [61] (observed even in raw MWCNT). Finally, a broad band at 2650 cm^{-1} , corresponding to amorphous carbon (A) [62], is included in spectra fitting, presented as the sum of four Lorentzian curves as clearly observed in R-12 curve Raman spectrum at Fig. 3. According to these peak assignments, the G band (position and FWHM) (Fig. 4a) and the $I(\text{D})/I(\text{G})$ ratio (Fig. 4b) provides information on the structural in-plane order of the graphitic material [42,51,55].

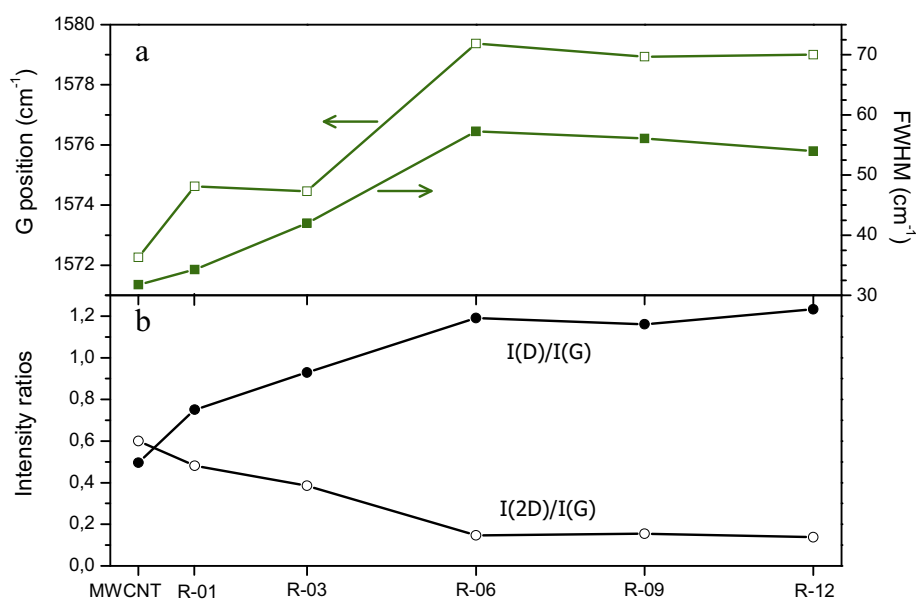


Fig. 4 – (a) Position and FWHM for G peaks and (b) intensity ratios ($I(\text{D})/I(\text{G})$ and $I(2\text{D})/I(\text{G})$) as a function of the oxidation grade. (A color version of this figure can be viewed online.)

Table 3 – Oxygen, carbon and sulfur content and the derived C/O atomic ratio calculated by XPS.

Sample	O (%)	C (%)	S (%)	C/O ratio
MWCNT	1.3	98.8	–	76.0
R-01	7.9	92.1	–	11.7
R-03	15.6	83.5	0.9	5.4
R-06	18.5	78.5	3.0	4.2
R-09	19.8	77.6	2.6	3.9
R-12	18.1	80.8	1.1	4.5

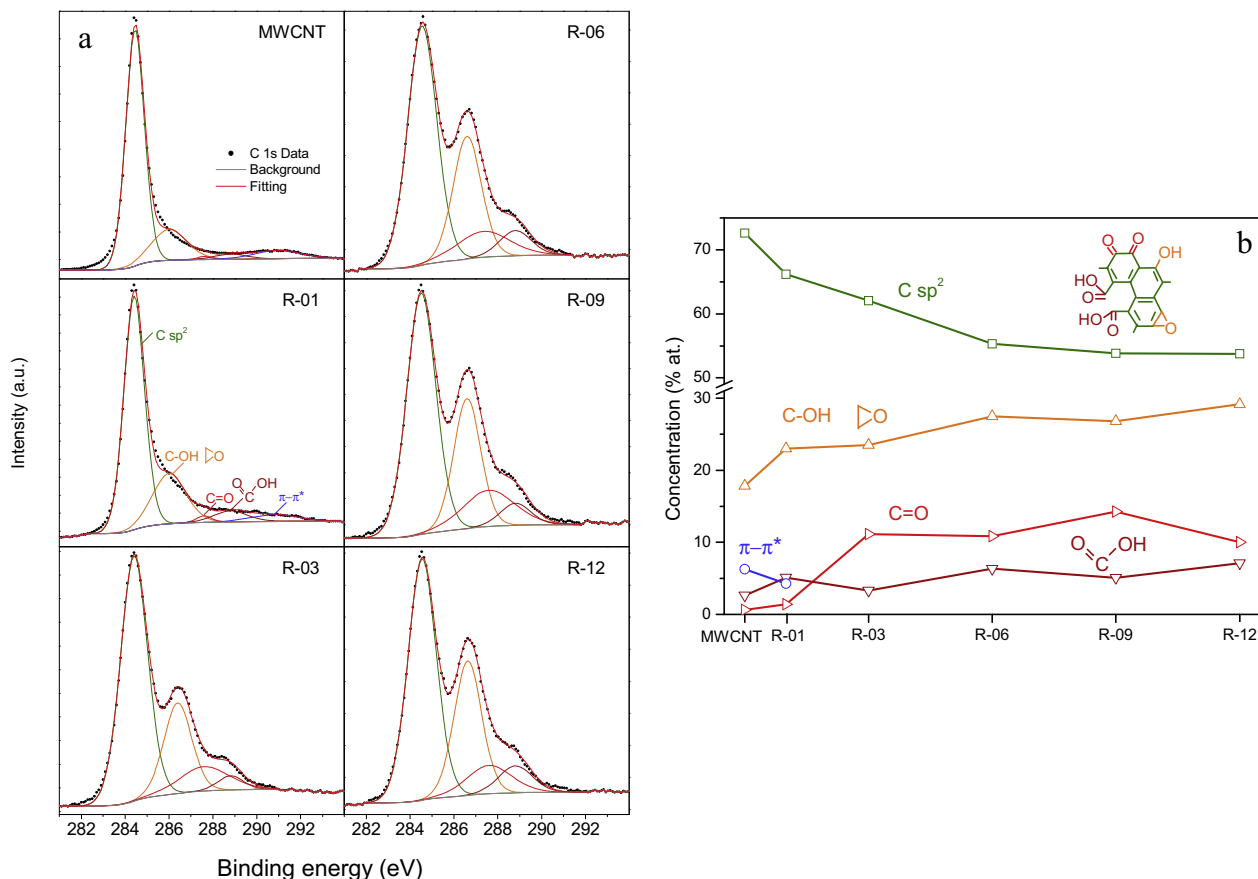


Fig. 5 – (a) High-resolution C1s XPS spectra with deconvoluted peaks for raw MWCNT and resulting R-X; (b) oxidation grade dependence of the relative contribution of the oxygen functional groups and sp² carbon assigned as C1s peak components. (A color version of this figure can be viewed online.)

$I(D)/I(G)$ is related to the average size of the sp² domains, being inversely proportional to L_a according to the Tuinstra and Koeing equation [53,63], and it is increased with oxidation, showing an increment in the number of defect sites. As the oxidation degree increased, the G position and the FWHM increased from 1572 and 32 cm⁻¹ to constant values of 1579 and 57 cm⁻¹, respectively, reached for R-06. FWHM broadening is related to the disorder and amount of defects produced in graphitic layers upon oxidation. In agreement with the XRD results above reported (Fig. 1), amorphization (crystallinity loss) occurred according to the first stage of disorder classification established by Ferrari and Robertson [51]. In the first step of Ferrari classification, graphite is shortened

to nanocrystalline graphite with an increase in both the G position and the $I(D)/I(G)$ ratio, and L_a follows the Tuinstra and Koeing equation [53,63]. In the next two steps described by Ferrari, continuous amorphization of graphite resulted in high sp³ amorphous carbon after the disappearance of nanocrystalline graphite. However, no C–C sp³ bonding appears in the samples characterized in this work, as will be discussed in the XPS section. The $I(2D)/I(G)$ ratio is included in Fig. 4b. $I(2D)/I(G)$ is proportional to the number of graphene layers and it decreases with oxidation ratio until R-06. Subsequent increase in KMnO₄/MWCNT ratios did not alter the $I(2D)/I(G)$ value, indicating that no further exfoliation of graphitic planes occurred.

3.2. Surface chemistry characterization by XPS

XPS provides information about the surface and subsurface oxygen containing groups. Table 3 shows the oxygen, carbon and sulfur content and the derived C/O atomic ratio, calculated by XPS.

For oxidation ratios between 0 and 6, a progressive decrease in C/O ratio and an increase in oxygen content were observed, implying the gradual introduction of oxygen functional groups. However, higher oxidation ratios did not contribute to a further introduction of surface oxygen groups and the C/O ratio seems to stabilize. It is also noteworthy the presence of S for high oxidized FLGO, probably derived from the introduction of sulfonic groups on the carbon surface [64].

Fig. 5a shows the deconvolution of the high resolution spectra over the C 1s region for the MWCNT and FLGO derived materials whereas the evolution of the calculated percentage of non-functional and functional carbon atoms is shown in Fig. 5b.

According to the literature [14] C 1s spectra were deconvoluted into the following bands corresponding to carbon atoms in different chemical environments: graphitic carbon (C sp²) at 284.4–284.6 eV; carbon in phenol, alcohol or ether (i.e., C–O) at 286–286.6 eV; carbon in carbonyl or quinone (C=O) at 287.3–287.6 eV; carbon in carboxyl and ester (COOH) at 288.8–289.1 eV; shake-up line of carbon in aromatic compounds at (π - π^* transition) at 291.2–292.1 eV (this contribution was only observed for MWCNT and R-01 sample). The evolution of the non-functional and functional carbon atoms shown in Fig. 5b clearly correlates with the degree of oxidation. According to Kosynkin mechanism [10], oxygenated groups progressive transformation is based on manganate ester formation and the subsequent opening of graphitic network in a further oxidation step in which permanganate ion in acid media affords the carbonyl formation in broken carbon σ -bond [65]. The enlarging hole provoked by permanganate attack generates cleavages on exposed graphenes in MWCNT that can open them completely if the oxidation is complete. Furthermore, carbonyls anchored in the opened edges can be further converted in carboxyls. Therefore, following Fig. 5b, oxidation led to the decrease of the sp²-bonded carbon, with the consequent loss of aromaticity [21]. For this reason, the π - π^* satellite peak assigned to π -electrons delocalized at the aromatic network in graphite disappears with increasing oxidation. First, phenols and ether groups are generated on the basal planes and edges of the MWCNT, which have not yet opened for R-01. Although ethers are originated from phenolic groups with further development of oxidation [66], ethers and phenols cannot be readily discriminated by XPS. When oxidation is enough to open the outer walls in a MWCNT, as for R-03, carbonyls generated in cleavages are obtained in large quantities. Since XPS is a surface technique, carbonyls did not increase further for ratios higher than 3. Samples R-06, R-09 and R-12 are completely oxidized, as the XRD and Raman study revealed. As it will be discussed in Section 3.3, TEM study revealed that the exfoliation of the MWCNT was complete for these samples. Further oxidation continues on new exposed planes, increasing the formation

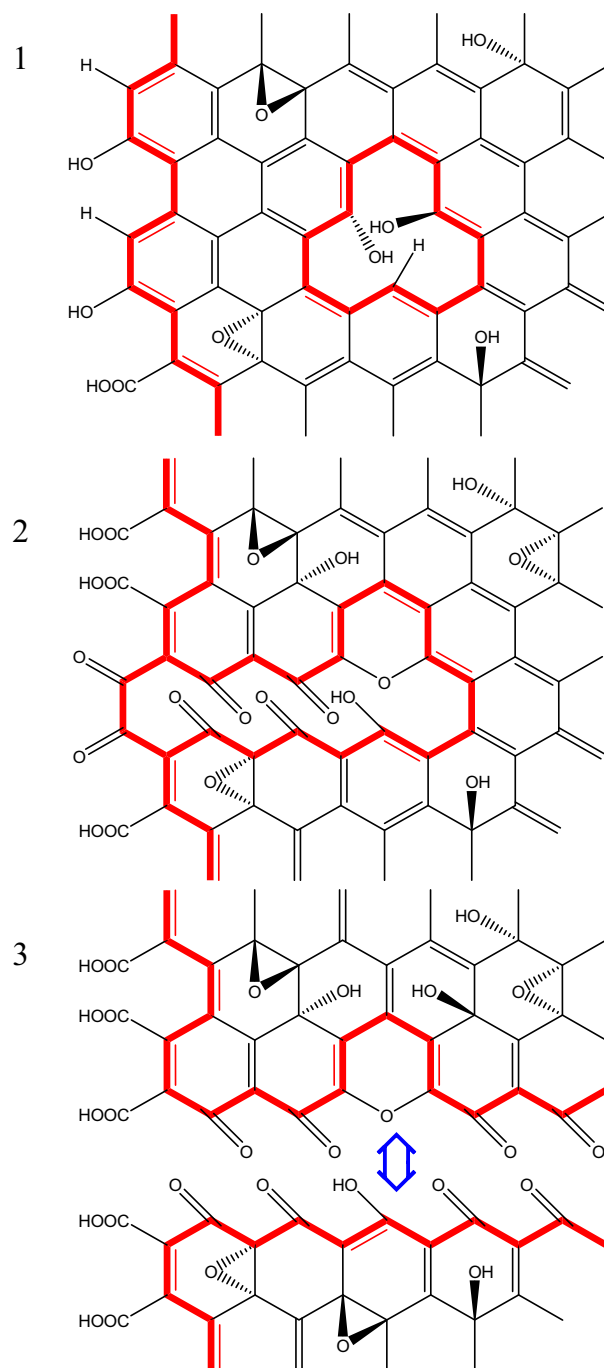


Fig. 6 – Representation of the stepwise process of oxidation and exfoliation of a graphene oxide layer section from MWCNT according to XPS analysis for (1) MWCNT, (2) R-03 (with an opening promoted by permanganate attack according to the Kosynkin mechanism [10] and (3) R-06. Carbon bonds in edge and defect limits are highlighted by bold line. (A color version of this figure can be viewed online.)

of phenol and of more oxidized species such as ethers, carbonyls or carboxyls. In addition to the formation of oxygenated groups, the intercalation of water molecules between graphene layers occurs during oxidation [14,67]. A

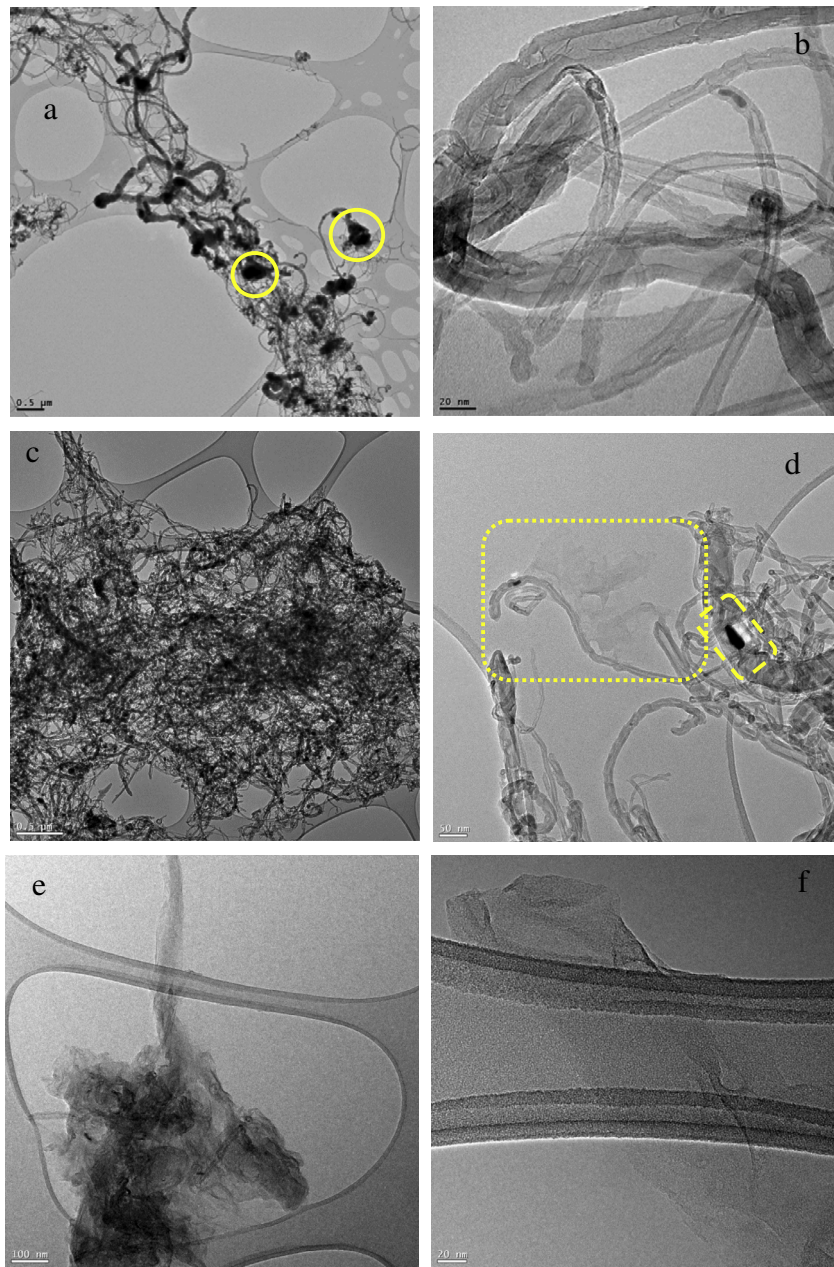


Fig. 7 – TEM images for (a, b) MWCNT, (c, d) R-01, (e, f) R-03, (g, j) R-06, (k, l) R-09 and (m, n) R-12. (A color version of this figure can be viewed online.)

representation of the stepwise process of oxidation and exfoliation of a graphene layer from MWCNT is shown in Fig. 6.

3.3. Morphological characterization by TEM and AFM

The surface morphology and topography of MWCNT and FLGO were determined by TEM and AFM. Fig. 7a–n shows representative TEM images taken for raw MWCNT and R-X FLGO.

As previously reported [33] and as shown in Fig. 7a and b, MWCNT grown on Fe–Mo/MgO catalyst consisted of t-MWCNT and bamboo type CNT with a wide diameter distribution and remaining catalyst (40% wt.) appearing as Fe, Fe₃C, Mo₂C and MgO. MWCNT showed coarse catalyst particles

with deposits of carbon (marked particles in Fig. 7a). TEM micrographs of R-01 sample (Fig. 7c and d) revealed the removal of the largest diameter nanotubes (>60 nm; probably precipitated during the centrifugation process) and the coarse catalyst particles present in raw MWCNT, except those occluded within the closed nanotube (dashed area in Fig. 7d). In addition, R-01 was subjected to insufficient oxidation with partial opening present in a few nanotubes (dotted area in Fig. 7d). Furthermore, reduction in MWCNT diameter is caused by exfoliation and therefore is increased with the oxidation ratio [10]. Partially open MWCNT were uniformly obtained for R-03 (Fig. 7e and f). Under oxidation conditions as R-06 and above, the complete oxidation and opening of

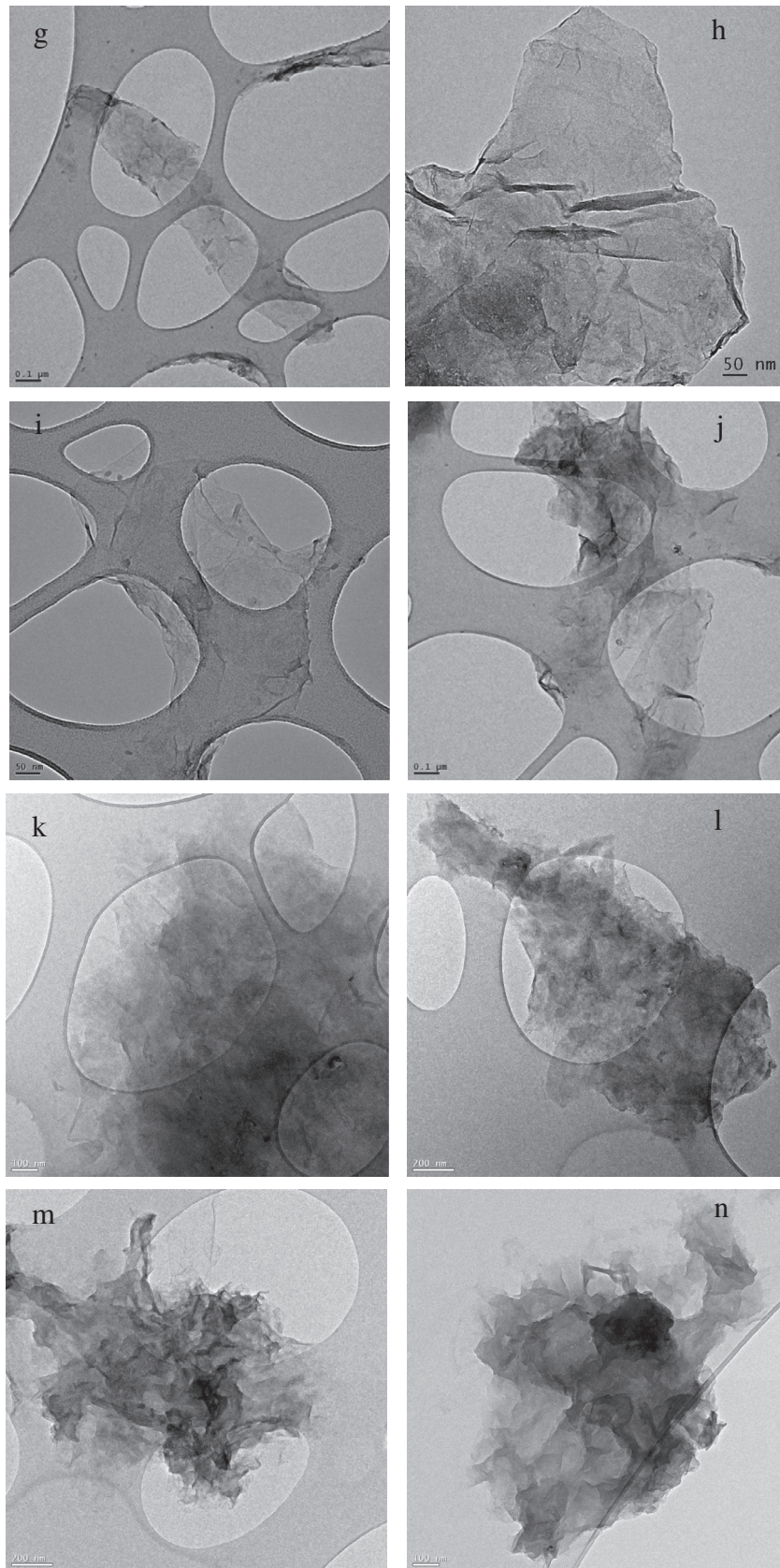


Fig 7. (continued)

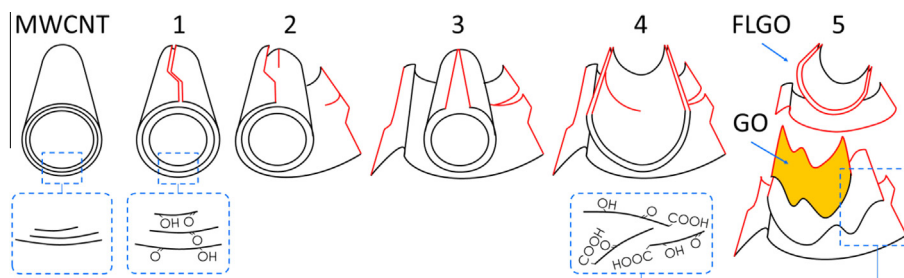


Fig. 8 – Scheme of stages of FLGO formation by chemical exfoliation of a MWCNT. (A color version of this figure can be viewed online.)

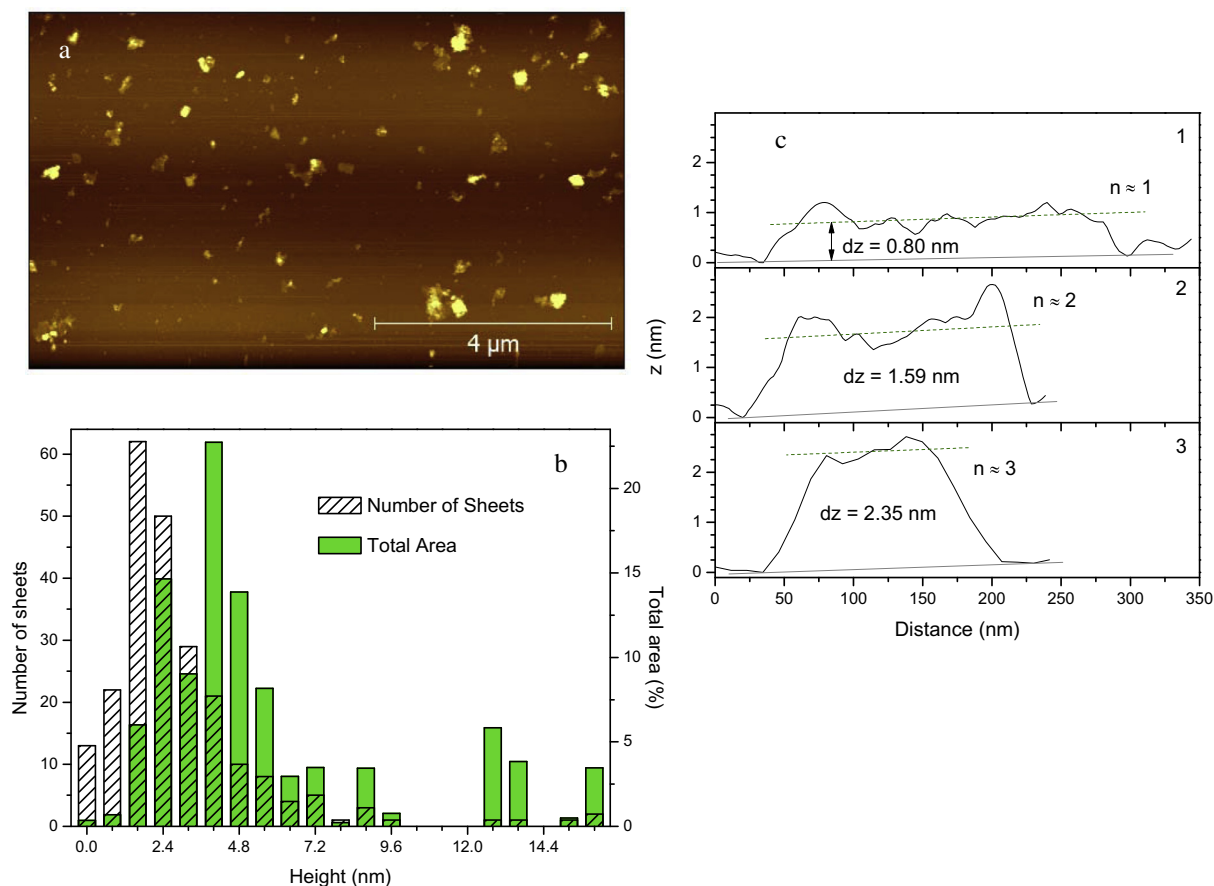


Fig. 9 – AFM for R-06. (a) overall AFM image (for enhanced graphical resolution, the reader is referred to the web version of this article), (b) histogram for height distribution of the FLGO sheets and (c) height profiles of mono-, bi- and three-layer graphene oxide individuals. (A color version of this figure can be viewed online.)

the MWCNT was achieved, obtaining FLGO sheets as shown in Fig. 7g–j, k, l and m, n, for R-06, R-09 and R-12, respectively. As previously reported [12], the Hummers method is not completely selective to the longitudinal MWCNT unzipping, resulting in FLGO layers, although the presence of graphene oxide nanoribbons (GONR) ($1.4 \times 0.2 \mu\text{m}$), resulted from the perfectly longitudinal opening, is also detected as shown in Fig. 7g. Sample R-06 is composed of FLGO with a flake-like shape with ca. 3–4 graphene layers (as calculated by XRD) and with a remarkable degree of disorder due to oxygen functionalities or edges and exposed planes on the sp^2 -carbon network. Heavy oxidation (samples R-09 and R-12, Fig. 7k, l

and m, n, respectively), introduced large amounts of oxygenated groups, resulting in DGS adhered to the FLGO [39] causing its amorphization. Moreover, increasing the oxidation ratio (from 6 to 12) caused a folding of the FLGO.

A simplified scheme of stages of FLGO formation by chemical exfoliation of MWCNT is shown in Fig. 8. As the characterization reveals, permanganate attack and oxygenated groups formation promoted the sp^2 -carbon network breaking of MWCNT exposed planes. The outer graphene layers are separated by the formation of hydroxyl and ether groups and then by water intercalation [67] (1). The final exfoliation of separated (or intercalated) graphene sheets implies the previous

opening of the rolled layer, differently to graphite exfoliation (2). Then, new exposed planes are available for subsequent permanganate attack (3). Finally, the tubular shape of the nanotube disappears, resulting in complete oxidation of the internal graphene layers, and so a nanoribbon-like material is obtained (4). Effective exfoliation of this nanoribbon results in FLGO (including monolayer GO) and the subsequent shortening in size into smaller fragments as sheets (5), obtaining materials with high edge/basal planes ratio.

A representative sample of a fully exfoliated FLGO (R-06) was subjected to closer inspection by tapping-mode AFM, as shown in Fig. 9a, where the two-dimensional nature of this sample and its topography is observed. The height distribution of the FLGO sheets, obtained by measuring the average height and projected area of each sheet in a well-disperse population of around 230 individuals in a representative $7.3 \times 7.3 \mu\text{m}$ area is shown in Fig. 9b. R-06 sample is composed mainly of graphene oxide sheets with high edge/basal planes ratio and less than 5 layers (below 4 nm in height), assuming that each layer of graphene oxide measures 0.8 nm of average height according to d_{002} measured by XRD results. These FLGO accounted for 60% of the total surface area of the product. Three examples of FLGO profiles are plotted in Fig. 9c, showing mono, bi and tri-layer graphene oxides of height ranging from 0.8 to 2.35 nm.

4. Conclusions

Homogeneous dispersions of FLGO were obtained by sonochemical unzipping of unpurified MWCNT, synthesized by CDM using a Fe-based catalyst. After centrifugation, FLGO sheets with a high edge/basal planes ratio and free of unreacted nanotubes were obtained. Characterization of the materials produced under different oxidation degrees clearly showed surface functional groups evolution during oxidation and structural and morphological changes. The stepwise process of oxidation and exfoliation of a graphene layer from MWCNT was found to proceed via the formation of phenol and ether groups, with the subsequent opening of the outer walls and the formation of carbonyl groups. Subsequent exfoliation of graphene planes exposed new planes to further oxidation. The full opening of the MWCNT resulted in FLGO as carbon nanoribbons and sheets from a $\text{KMnO}_4/\text{MWCNT}$ ratio of 6. Higher oxidation ratio resulted in the shortening in size of these fragments.

Acknowledgments

This work was funded by FEDER, the Spanish Science and Innovation Ministry (ENE2008-06516-C03-01) and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (ENE2011-28318-C03-01). DT thanks for the award of his PhD under the frame of ENE2011-28318-C03-01 project. The authors wish to thank Dra. Ana Beatriz García for the XPS measurements. The microscopy works have been conducted in the “Laboratorio de Microscopías Avanzadas” at “Instituto de Nanociencia de Aragón – Universidad de Zaragoza”. Authors acknowledge the LMA-INA for offering access to their instruments and expertise.

REFERENCES

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science* 2004;306(5696):666–9.
- [2] Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nature* 2012;490(7419):192–200.
- [3] Terrones M, Botello-Méndez AR, Campos-Delgado J, López-Urías F, Vega-Cantú YI, Rodríguez-Macías FJ, et al. Graphene and graphite nanoribbons: morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* 2010;5(4):351–72.
- [4] Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonson M, Adamson DH, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B* 2006;110(17):8535–9.
- [5] Luo B, Liu S, Zhi L. Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas. *Small* 2012;8(5):630–46.
- [6] Brodie BC. Sur le poids atomique du graphite. *Ann Chim Phys* 1860;59:466.
- [7] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber Dtsch Chem Ges* 1898;31(2):1481–7.
- [8] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80(6):1339.
- [9] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 2009;4(4):217–24.
- [10] Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 2009;458(7240):872–6.
- [11] Terrones M. Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: crystalline graphene nanoribbons. *ACS Nano* 2010;4(4):1775–81.
- [12] Higginbotham AL, Kosynkin DV, Sinitskii A, Sun Z, Tour JM. Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano* 2010;4(4):2059–69.
- [13] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010;4(8):4806–14.
- [14] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007;45(7):1558–65.
- [15] Pei S, Cheng HM. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012;50(9):3210–28.
- [16] Bianco A, Cheng HM, Enoki T, Gogotsi Y, Hurt RH, Koratkar N, et al. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* 2013;65:1–6.
- [17] Craciun MF, Russo S, Yamamoto M, Tarucha S. Tuneable electronic properties in graphene. *Nano Today* 2011;6(1):42–60.
- [18] Saito R, Hofmann M, Dresselhaus G, Jorio A, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv Phys* 2011;60(3):413–550.
- [19] Partoens B, Peeters FM. From graphene to graphite: electronic structure around the K point. *Phys Rev B* 2006;74(7):075404.
- [20] Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem B* 1998;102(23):4477–82.
- [21] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem Mater* 2006;18(11):2740–9.

- [22] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal YJ, Chhowalla M, Shenoy VB. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat Chem* 2010;2(7):581–7.
- [23] Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol* 2008;3(2):101–5.
- [24] Stankovich S, Piner RD, Chen X, Wu N, Nguyen ST, Ruoff RS. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem* 2006;16(2):155–8.
- [25] Terrones M. Nanotubes unzipped. *Nature* 2009;458:845–6.
- [26] Cano-Márquez AG, Rodríguez-Macías FJ, Campos-Delgado J, Espinosa-González CG, Tristán-López F, Ramírez-González D, et al. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett* 2009;9(4):1527–33.
- [27] Elías AL, Botello-Méndez AsR, Meneses-Rodríguez D, Jehová González V, Ramírez-González D, Ci L, et al. Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalds. *Nano Lett* 2009;10(2):366–72.
- [28] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 2009;458(7240):877–80.
- [29] Varela-Rizo H, Rodriguez-Pastor I, Merino C, Martin-Gullon I. Highly crystalline graphene oxide nano-platelets produced from helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon* 2010;48(12):3640–3.
- [30] Zheng Q, Ip WH, Lin X, Yousefi N, Yeung KK, Li Z, et al. Transparent conductive films consisting of ultralarge graphene sheets produced by langmuir-blodgett assembly. *ACS Nano* 2011;5(7):6039–51.
- [31] Sun X, Luo D, Liu J, Evans DG. Monodisperse chemically modified graphene obtained by density gradient ultracentrifugal rate separation. *ACS Nano* 2010;4(6):3381–9.
- [32] Wang X, Bai H, Shi G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation. *J Am Chem Soc* 2011;133(16):6338–42.
- [33] Torres D, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe–Mo catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(8):3698–709.
- [34] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(19):8016–22.
- [35] Cote LJ, Kim F, Huang J. Langmuir–blodgett assembly of graphite oxide single layers. *J Am Chem Soc* 2008;131(3):1043–9.
- [36] Botas C, Pérez-Mas AM, Álvarez P, Santamaría R, Granda M, Blanco C, et al. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon* 2013;63:576–8.
- [37] Biscoe J. An X-ray study of carbon black. *J Appl Phys* 1942;13(6):364.
- [38] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutiérrez MD, et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon* 2013;52:476–85.
- [39] Rourke JP, Pandey PA, Moore JJ, Bates M, Kinloch IA, Young RJ, et al. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew Chem Int Ed* 2011;50(14):3173–7.
- [40] Huh SH. Thermal reduction of graphene oxide. In: Mikhailov S, editor. *Physics and Applications of Graphene – Experiments*. InTech; 2011. p. 73–90.
- [41] Franklin R. The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallogr* 1951;4(3):253–61.
- [42] Ferrari A, Basko D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nanotechnol* 2013;8(4):235–46.
- [43] Malard LM, Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep* 2009;473(5–6):51–87.
- [44] Lespade P, Al-Jishi R, Dresselhaus MS. Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon* 1982;20(5):427–31.
- [45] Antunes EF, Lobo AO, Corat EJ, Trava-Airoldi VJ, Martin AA, Veríssimo C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. *Carbon* 2006;44(11):2202–11.
- [46] Hawaldar R, Merino P, Correia MR, Bdiikin I, Grácio J, Méndez J, et al. Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot filament thermal chemical vapor deposition. *Sci Rep* 2012;2.
- [47] Kaplas T, Svirko Y. Direct deposition of semitransparent conducting pyrolytic carbon films. *J Nanophotonics* 2012;6(1):061703.
- [48] Wang P, Wang Z, Jia L, Xiao Z. Origin of the catalytic activity of graphite nitride for the electrochemical reduction of oxygen: geometric factors vs. electronic factors. *Phys Chem Chem Phys* 2009;11(15):2730–40.
- [49] Kaniyoor A, Ramaprabhu S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv* 2012;2(3):1–13.
- [50] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. *Carbon* 2005;43(8):1731–42.
- [51] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61(20):14095–107.
- [52] Schwan J, Ulrich S, Batori V, Ehrhardt H, Silva SRP. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J Appl Phys* 1996;80(1):440–7.
- [53] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys* 1970;53(3):1126–30.
- [54] Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cancado LG, Jorio A, Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9(11):1276–90.
- [55] Cuesta A, Dhamelincoourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* 1994;32(8):1523–32.
- [56] Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Adv Phys* 1981;30(2):139–326.
- [57] Nakamizo M, Tamai K. Raman spectra of the oxidized and polished surfaces of carbon. *Carbon* 1984;22(2):197–8.
- [58] Beny-Bassez C, Rouzaud JN. Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy. *Scan Electron Microsc* 1985;1:119–32.
- [59] Angoni K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. *Carbon* 1993;31(4):537–47.
- [60] Jawhari T, Roid A, Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* 1995;33(11):1561–5.
- [61] Cançado LG, Jorio A, Ferreira EHM, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett* 2011;11(8):3190–6.
- [62] Maciel IO, Anderson N, Pimenta MA, Hartschuh A, Qian H, Terrones M, et al. Electron and phonon renormalization near

- charged defects in carbon nanotubes. *Nat Mater* 2008;7(11):878–83.
- [63] Knight DS, White WB. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J Mater Res* 1989;4(02):385–93.
- [64] Rocha RP, Silva AMT, Romero SMM, Pereira MFR, Figueiredo JL. The role of O- and S-containing surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation. *Appl Catal B* 2014;147:314–21.
- [65] Dash S, Patel S, Mishra BK. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron* 2009;65(4):707–39.
- [66] Shao G, Lu Y, Wu F, Yang C, Zeng F, Wu Q. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. *J Mater Sci* 2012;47(10):4400–9.
- [67] Lerf A, Buchsteiner A, Pieper J, Schöttl S, Dekany I, Szabo T, et al. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *J Phys Chem Solids* 2006;67(5–6):1106–10.



CrossMark
click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 48504

Graphene quantum dots from fishbone carbon nanofibers†

D. Torres, J. L. Pinilla,* E. M. Gálvez and I. Suelves

Graphene oxide quantum dots (GOQD) were obtained from fishbone carbon nanofibers (CNF) using a modified Hummers' method followed by ultrasound assisted exfoliation. Owing to its arrangement in accessible small sp^2 -carbon domains, CNF is a promising precursor for high yield GOQD obtention. The suspension was subjected to further separation by degressive differential centrifugation obtaining fractions of different sizes and oxidation states. The resulting graphene oxide-based products consisted of a mixture of expanded CNF, few-layer graphene oxide sheets and GOQD, the latter accounting for a yield of 42 wt% with respect to the initial CNF weight. The photoluminescence properties were dependent on the size and the oxidation state of each fractionated graphene oxide-based suspension. GOQD showed an excitation-dependent photoluminescent emission with a maximum at 578 nm (yellow) for an excitation of 455 nm. After hydrothermal reduction, reduced GOQD (rGOQD) exhibited bright violet photoluminescence at 448 nm for 330 nm of excitation due to the removal of hydroxyl and epoxide groups from basal planes of the graphene network. Furthermore, the quantum yield of GOQD and rGOQD were measured and reached values of 5.5 and 7%, respectively.

Received 14th April 2016
Accepted 11th May 2016

DOI: 10.1039/c6ra09679d

www.rsc.org/advances

1. Introduction

Graphene is a zero-gap semiconductor and possess some outstanding electronic and optical properties that make it unique in the field of optoelectronics.^{1–8} In addition, substantial quantum confinement and edge effects make graphene nanoribbons into semiconductors when their width is less than *ca.* 10 nm.⁹ In the case of graphene quantum dots (GQD) this confinement comes down to nanometer-sized fragments (sizes less than 100 nm) leading to strong edge effects and quantum confinement.¹⁰ In this case, the crystallite size is in the order of the size of its exciton Bohr radius causing the squeezing and confinement of the excitons in all three spatial directions.¹¹ However, since the Bohr radius in graphene is infinite, any size fragments could show quantum confinement effects generating a band gap^{10,12} and interesting photoluminescence (PL) properties¹³ for many potential applications including bioimaging, LEDs, biosensors, solar cells or photocatalysis.^{4,14} Thus, the band gap can be set by modifying the size and surface chemistry of the GQD which alters both the quantum confinement and the edge effects:^{15,16} these effects are accentuated in smaller samples and with zig-zag edges.^{13,17}

Within the edge effects, functional groups introduce additional absorption features in GQD and affect photoluminescence.^{18,19} It

has been reported that graphene edges containing carboxyl and carbonyl groups are parts of edge states responsible for green PL in GQD.²⁰ Likewise, graphene oxide (GO) with an area as large as 100 μm^2 obtained from controlled oxidation of graphene (intrinsically zero-gap semiconductor) generates PL with a low quantum yield.^{21,22} Hence, oxygen content in graphene oxide quantum dots (GOQD) *via* oxidation treatment has an effect on PL response and can be tuning by controlling the extent of oxidation. However, this is not a completely reversible oxidation/reduction process due to changes in atomic structure. This would be the main reason why GOQD and reduced GOQD (rGOQD) show different PL response (excitation and emission features).²³ Quantum yields of chemically exfoliated GOQD and rGOQD ranged from 0.8 to 4.4%,^{24–27} and from 6.5 to 11.7%,^{13,25,28–32} respectively. Specifically, PL mechanisms are attributed to defect state emission for GOQD, involving surface oxygenated groups, and intrinsic state emission for rGOQD, caused by the quantum size effect or by zig-zag sites.^{33–36} The exhibited PL emission depends on the competition of these emission centers, being both intrinsic and defect states responsible of blue emission in rGOQD, and only the defect states in the GOQD emission.³⁴

Regarding the preparation of GQD there is a wide variety of methods classified as “top-down” and “bottom-up” strategies⁴ that also influence on its final structure and hence the PL response. Exfoliative methods⁴ (hydrothermal and solvothermal, acidic oxidation, electrochemical, or sonication and microwave assisted) are top-down strategies and allow the use of diverse bulk graphene sources (mainly GO sheets,^{13,37} natural or synthetic graphite,^{38,39} carbon nanotubes,²⁹ carbon

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain.
E-mail: jlpinilla@icb.csic.es; Fax: +34 976733318; Tel: +34 976733977

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra09679d

nanofibers (CNF),^{26,30,40} coal⁴¹ and carbon black,²⁴ among others), in liquid phase at low cost and easily scalable for large production. GQD thus obtained contain large amounts of oxygenated groups anchored to the edges which allow their solubility, functionalization and passivation. Nevertheless, these methods have some disadvantages such as low mass yields, defective aromatic carbon frameworks and lack of control over the morphology and the size distribution of the products.^{7,42} In all cases, a final size separation stage with different time consumption such as size-exclusion chromatography,⁴³ centrifugation,^{26,44,45} dialysis,⁴⁰ or combination of them,⁴⁶ is required to size separation of exfoliated products.

Concerning to the weight yield of GQD obtained for top-down strategies, it is closely related to the sizes of graphite crystals and the carbon content in the graphene precursors: GQD yields of 1.6–8 wt% have been reported using GO synthesized from natural graphite by modified Hummers method,^{13,28,37} whereas 9.9 and 23.0% were obtained from K-intercalated graphite flakes and multi-wall carbon nanotubes (MWCNT), respectively.²⁹ Other carbons as amorphous ones are

mainly composed by amorphous carbon trapped in macromolecules of linked small-crystals of graphite and they achieved greater GQD yields, as expenses of a low quantum yield (<4%), ranging from 20.0 for coal to 44.5% for carbon black subjected to chemical oxidation.^{24,47} On the other hand, some of the disadvantages of exfoliative methods can be overcome using carbon nanofibers as GOQD precursor: starting material with a structure of accessible and small sp^2 carbon domains and practically amorphous-free carbon content could ensure a more uniform size distribution and a higher weight yield.⁴⁸ However, for the best of our knowledge, GQD weight yield obtained from any type of carbon nanofiber have never been reported in the literature.

The novelty of this work lies on the chemical exfoliation and/or size shortening of the sp^2 -carbon domains in fishbone type carbon nanofibers (CNF) for obtaining fractions based on different graphenic products. For the first time, products of oxidative cutting of CNF are effectively fractionated by degressive differential centrifugation (DDC) in expanded CNF, few-layer graphene oxide sheets (FLGO) and GOQD suspensions. Furthermore, different optical behaviors of

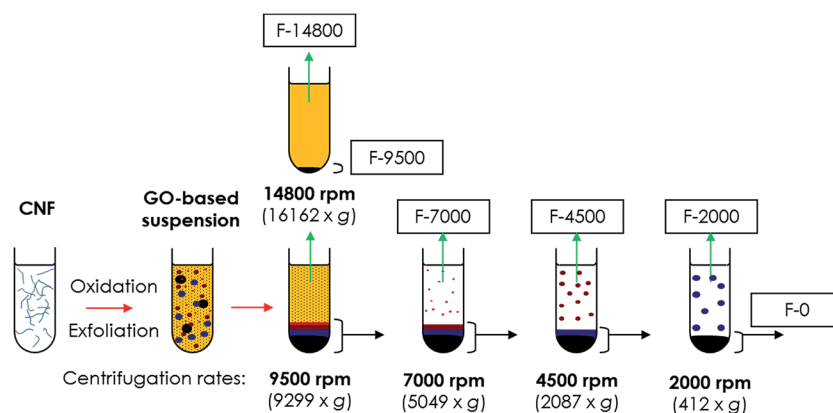


Fig. 1 Scheme of degressive differential centrifugation for fractionation of GO-based suspension.

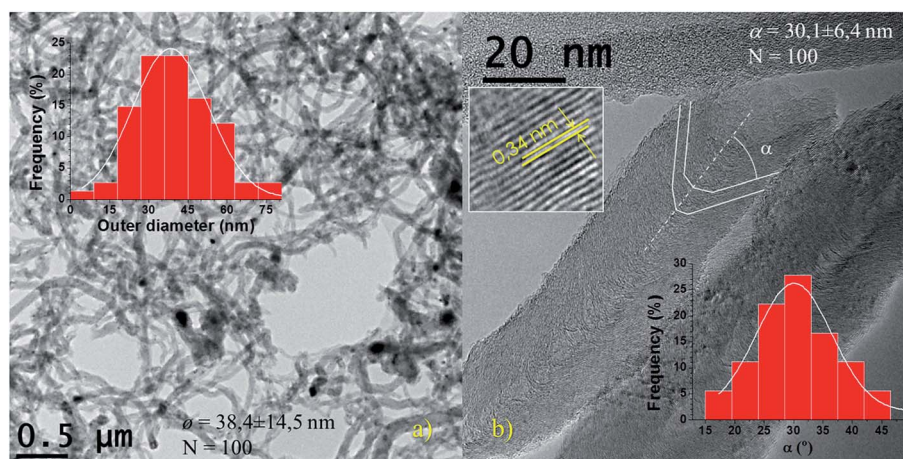


Fig. 2 TEM images of as-prepared CNF and histograms of (a) diameter and (b) alpha normal distributions measured from randomly selected TEM images. Inset in (b) detail of the graphene stacking in a CNF structure with an interplanar spacing of 0.34 nm.

graphenic fractions after hydrothermal reduction are studied. Remarkably, a wide range of emissions in the entire visible region from violet to red was observed for rGOQD and GOQD, respectively.

2. Materials and methods

Graphene oxide-based suspension was obtained from chemically oxidized CNF produced by catalytic decomposition of $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ mixtures.⁴⁹ The exfoliative procedure consisted of

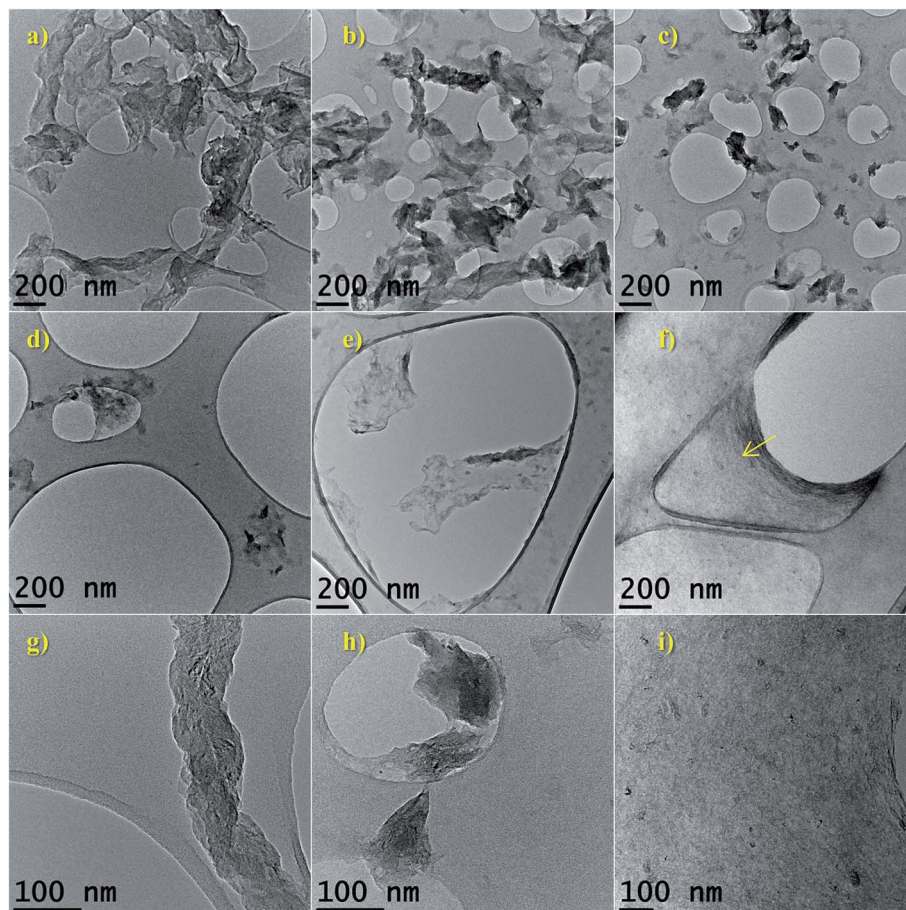


Fig. 3 TEM images of fractions of treated CNF after differential centrifugation: (a) F-0, (b) F-2000, (c) F-4500, (d) F-7000, (e) F-9500 and (f) F-14800. Details of an expanded CNF (g), a FLGO sheet (h) and GOQD (i), corresponding to F-0, F-4500 and F-14800, respectively.

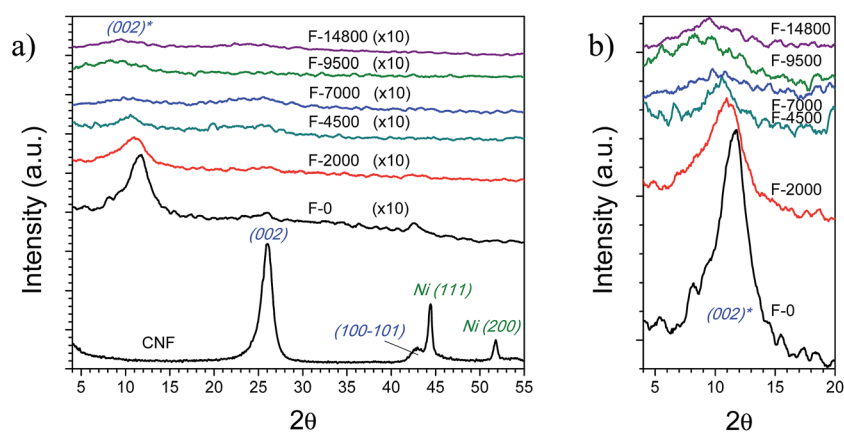


Fig. 4 (a) XRD patterns of CNF and oxidation fractions after separation by differential centrifugation (intensity of fraction patterns are multiplied by 10 for allowing a better comparison with CNF); (b) magnification of (002)* region in (a).

Table 1 Structural parameters determined by XRD for (002) and (002)* peaks: position (2θ), interplanar distance (d), crystallite size (L_c) and number of layers (n)

	Fraction	2θ (degrees)	d (nm)	L_c (nm)	n
CNF	—	26.18	0.3402	6.45	20.0
GO-based fractions	F-0	11.78	0.7506	2.62	4.5
	F-2000	11.33	0.7805	2.17	3.8
	F-4500	10.68	0.8277	2.49	4.0
	F-7000	10.04	0.8799	1.99	3.3
	F-9500	8.94	0.9885	1.53	2.6
	F-14 800	9.51	0.9289	1.07	2.1
rGO-based fractions	rF-0	25.45	0.3497	1.60	5.6
	rF-2000	25.40	0.3504	1.40	5.0
	rF-4500	25.51	0.3489	1.45	5.2
	rF-7000	25.50	0.3490	1.41	5.0
	rF-9500	25.19	0.3533	1.27	4.6
	rF-14 800	25.05	0.3552	1.20	4.4

a chemical oxidation through modified Hummers method^{50–52} followed by ultrasonic exfoliation. Conditions and procedures for obtaining both CNF and derived graphene oxide-based products can be found in the ESI.† Oxidation/exfoliation products were washed and fractionated by size using DDC as shown in Fig. 1. Centrifugation was carried out for successive decreasing rates by step (14 800, 9500, 7000, 4500 and 2000 rpm), using the redispersed precipitate collected from the previous step and separating supernatants in order of increasing particle sizes. Centrifugation by degressive rates minimizes the entrainment of small particles by larger ones and maximizes its weight yield after the entire centrifugation process. After centrifugation, fractions with a concentration between 0.1 and 0.6 mg ml⁻¹ were obtained. Finally, fractions were reduced in suspension by the hydrothermal reduction method (HR)⁵³ in autoclave at 180 °C for 6 h.

Fractions consisted of water suspensions of graphene oxide-based materials that are hereafter denoted as “F- X ” or “rF- X ”, the latter for rGO-based fractions, where X indicates the centrifugation rate in rpm. In case of the last precipitate

obtained after centrifugation at 2000 rpm, it is denoted as “F-0” or “rF-0”.

Characterization of raw CNF and GO or rGO-based fractions was carried out by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), confocal microscopy and UV/Vis and fluorescence spectroscopies. As prepared CNF were used without further treatment. Graphene oxide dispersions were either dried at 60 °C overnight for powder techniques such as XRD or XPS, or directly used with a concentration *ca.* 0.1–0.6 mg ml⁻¹ for TEM, AFM and spectrochemical analysis. Analysis procedures of the characterization techniques and parameter calculations including structural as interplanar spacing (d_{002}), crystal size (L_c) or number of layers (n), or optical as the PL quantum yield (PLQY or Φ) can be found in the ESI.†

3. Results and discussion

3.1 Separation of GO-based materials by degressive differential centrifugation

In Fig. 2(a) and (b) are shown the as-prepared CNF which consisted of tubular structures with a diameter distribution of 38.4 ± 14.5 nm (inset Fig. 2(a)) and a few micrometers long. The graphene cones arrangement forms an angle α of 30.1 ± 6.4 nm along the axis (inset Fig. 2(b)). These morphological characteristics are determined by the size and shape of the nickel particles, respectively. The interlayer spacing in the graphitic domains of the CNF was *ca.* 0.34 nm (inset in Fig. 2(b)), typical of turbostratic arrangement.^{54,55}

TEM images of fractions separated by DDC are shown in Fig. 3. Oxidized fractions obtained from CNF were separated in size during the DDC process at 14 800, 9500, 7000, 4500 and 2000 rpm. Graphitic layers in CNF expanded during oxidation and then exfoliated by sonication in different particle types and sizes ranging from (in descending size): expanded CNF (a and b), FLGO sheets (c and d) and GOQD (e, f and i), the latter conforming a membrane-like structure after drying (yellow arrow in f). Expanded fishbone-like CNF maintained their original filamentous structure, with a high aspect ratio but

Table 2 XPS surface element analysis parameters of GO and rGO-based fractions

Fraction	C/O ratio	O 1s (at%)	Carbon components C 1s (at%)				
			C=C/C-C	C-O	C=O	$\pi-\pi^*$	
GO-based fractions	F-0	1.9	26.3	50.6	40.1	8.5	0.8
	F-2000	2.7	22.1	58.8	33.5	7.4	0.3
	F-4500	2.8	21.7	60.4	28.9	10.3	0.4
	F-7000	3.1	20.2	62.5	27.5	9.6	0.4
	F-9500	3.1	20.6	63.1	25.7	10.8	0.3
	F-14 800	2.8	22.1	62.0	26.9	10.9	0.2
rGO-based fractions	rF-0	6.2	12.4	76.3	10.2	10.9	2.6
	rF-2000	5.6	13.4	74.7	12.8	10.2	2.4
	rF-4500	4.4	15.8	71.0	16.0	10.4	2.7
	rF-7000	4.6	16.7	69.9	18.8	8.8	2.5
	rF-9500	5.7	13.1	70.7	18.3	8.5	2.5
	rF-14 800	7.8	10.1	78.0	11.7	8.1	2.2

doubles its interlayer spacing (see Fig. 3(g)). FLGO sheets, on the contrary, showed a low aspect ratio (length : width < 10) and were composed by a low number of layers (less than 5)^{52,56} (see Fig. 3(h)). In the case of GOQD, small sp^2 domains act as overlapped grains in a continuous membrane structure as large as the drying area. The weight yield of F-9500 and F-14 800, both suspensions mainly composed of GOQD, was 14 and 28 wt% of the starting CNF, respectively, which represents a great improvement in weight yield of GQD obtained for graphite-based top-down strategies, typically below 10 wt%.^{13,28,29,37}

Oxidative treatment and subsequent ultrasound exfoliation resulted in the intercalation of oxygenated groups with subsequent separation of the graphitic layers. This can be clearly observed in the XRD patterns shown in Fig. 4 and Table 1, where the diffraction peak of the basal plane (002) of graphite stacking

in CNF centred at a scattering angle (2θ) of 26.2° disappears as expenses of the shifted peak of graphite (002)* at $8.9\text{--}11.8^\circ$. The d spacing of the graphene layers shifted from 0.34 nm in the starting CNF to 0.75–0.99 nm in the fractionated oxygenated products, the latter ranging from expanded CNF (0.75–0.78 nm) to FLGO sheets (0.83–0.88 nm) and GOQD (0.93–0.99 nm). Obviously, this evidences that expanded CNF and FLGO sheets might continue fragmenting into GOQD with further oxidation. The (100) and (101) diffraction intensities at 42.8 and 44.4° , respectively, are related to in-plane structure of hexagonal graphite⁵⁴ and they decreased after the treatment due to the shortening of the sp^2 domains and defect inclusion, in addition to rotation distortions of graphene layers.⁵⁴ It can also be noted that Ni diffraction peaks disappears after treatment, indicating the removal of Ni particles from as-prepared CNF (Ni and Al_2O_3

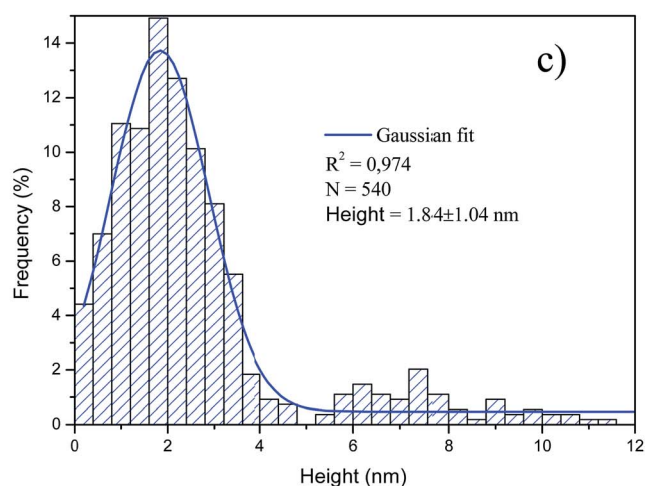
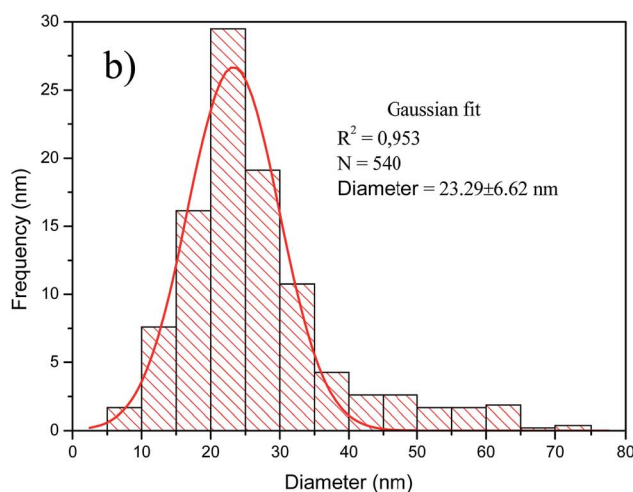
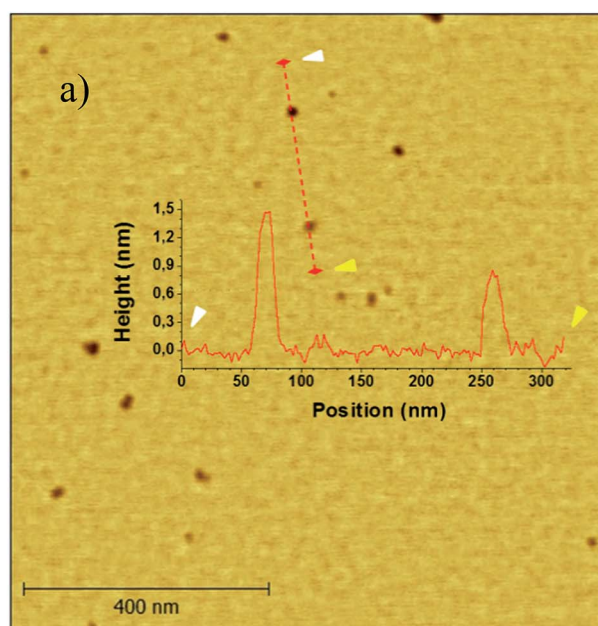


Fig. 5 AFM measurements of GOQD in the F-14 800 fraction; (a) AFM image measured under tapping mode of F-14 800 fraction. Inset in (a) height profile along the line in the topographic image; (b) histogram of equivalent diameter normal distribution measured from AFM images; (c) histogram of height normal distribution measured from AFM images.

accounted for 12 wt% coming from the catalyst used to grow the CNF). Taking into account the separation by size, the intensity of the (002)* peak decreased as the centrifugation rate increased, having a clear relationship with the crystal size and d_{002}^* , as shown in Table 1. Thus, L_c varied from 1.1 nm for F-14 800 (mainly GOQD) to 2.6 nm for F-0. These stacks ranged in average from 2.1 to 4.5 layers and interlayer spacing from 0.93 to 0.75 nm, respectively. Thanks to the differential centrifugation, fractions were successfully separated by size after the rupture of the graphitic stack in CNF, which according to XRD consisted of a starting crystal size of 6.45 nm and 20 layers.

The oxygen content and the evolution of the oxygenated groups involved in the intercalation of the graphene layers were studied by XPS and collected in Table 2 (deconvoluted XPS spectra can be seen in Fig. S1 in ESI†). From C 1s spectra deconvolution, three components were determined: an asymmetric peak combining sp^2 graphitic carbon (C=C) and sp^3 hybridized carbon (C-C) at 284.5 eV,⁵⁷ C-O bonds in hydroxyls (C-OH) or epoxides (C-O-C) at 286.3–286.9 eV, and C=O bonds in carbonyls (C=O) or carboxyl (O=C-OH) at 288.4–288.9 eV. In some cases, the $\pi-\pi^*$ shake-up satellite contribution was found at 290.9 eV. GO-based fractions showed a decrease in oxygen content from 26 to 20% in supernatants as the centrifugation rates increased. This loss is mainly attributable to a lower relative contribution of in-plane oxygenated groups (hydroxyls and epoxides) as expense of out-plane groups (carbonyls and carboxyls) in thinner graphene domains. Consequently, there is a slight increase of the C/O ratio from 2 to 3 (see Table 2).

The topology of the smaller crystal size fraction (F-14 800) was observed by tapping-mode AFM. In Fig. 5 are collected the AFM topographic image and derived height and equivalent diameter distributions of F-14 800, which consisted entirely of GOQD with an equivalent diameter of 23.29 ± 6.62 nm (Fig. 5(b)) and 1.84 ± 1.04 nm of height (Fig. 5(c)), *i.e.*, 1–3 layers in accordance with a d_{002}^* of 0.9289 nm measured by XRD. Likewise, the mean surface area of these GOQD calculated from AFM measurements was *ca.* 700 nm², which corresponds to an equivalent diameter of *ca.* 30 nm (see Fig. S2 and Table S1 in ESI†). This value is lower than the theoretical lateral area (A_L) of a graphene cone in CNF both open (3120 nm²) and unopened (862 nm²) (see ESI†). Obviously, this implies the crazing of the graphene cone during the oxidation/exfoliation process resulting in the formation of GOQD. Furthermore, there is also a clear relationship between the area and height of the obtained graphene quantum dots (Fig. S3 in ESI†), according to which it would be possible a narrower separation by size of this fraction combining centrifugation with dialysis, ultracentrifugation or size-exclusion chromatography.

3.2 Hydrothermal reduction of GO-based fractions

As reported by Zhou *et al.* on hydrothermal reduction of graphene oxide,⁵³ hydrothermal treatment is an effective, clean and easy method to reduce the DDC fractions in suspension without any additional additive or solvent. XRD patterns of fractions after HR and related structural parameters are summarized in Fig. 6 and Table 1, respectively. After HR, the most significant

change is the general recovery of the (002) peak at 25.5° at the expense of shifted (002)* driven by the approach of the graphene layers after removal of intercalated oxygenated groups. d_{002} decreased from 0.75–0.99 to 0.35 nm while the stack size (L_c) was reduced. However, this reduction caused a slight increase in the number of layers (from 2.1–4.5 to 4.4–5.6). This may be attributed to the graphene restacking due to both strong $\pi-\pi$ interactions and van der Waals forces between the basal planes of graphene sheets and presence of intercalated water molecules.^{58–62} This effect is more pronounced for the fractions obtained at higher centrifugation rate, accounting the smaller graphenic domain sizes.

Regarding to XPS spectra (Table 2 and Fig. S1 in ESI†), after reduction, C/O ratio increased to 4.4–7.8 due to a loss of oxygen functionalities. These values are within the parameters achieved in hydrothermal reduction.⁵³ The degree of reduction depended on the type of starting oxygenated group and oxygen concentration in each GO-based fraction, as showed in Fig. 7(a). According to Bagri *et al.*,⁶³ the remaining oxygen in reduced GO depends on the proximity of oxygenated groups in the graphene plane, being more difficult the desorption of hydroxyls and epoxy groups at higher concentrations than the transformation to carbonyls and ether groups, which are thermodynamically very stable. On the other hand, HR resulted in precipitation of GO-based supernatants from 7000 rpm and above (filled circles in Fig. 7(a)), which was attributed to the formation of the large size membrane-like structure as previously seen in Fig. 3. As an example, the photographs of F- and rF-7000 before and after the precipitation due to HR are shown in Fig. 7(b). However, these membranes can be broken by sonication restoring the stable suspension in water. Hence, reduction initially had influence on the stability of some suspensions but it could be restored due to remaining oxygenated groups as hydroxyl, epoxy and carboxyl groups involved in the hydrophobicity of GO-based materials.^{64,65}

The crystallinity of nano-sized FLGO sheets (rF-7000), with lateral dimensions <100 nm,⁵⁶ and rGOQD (rF-9500 and rF-14 800) can be appreciated in TEM images of reduced fractions as shown

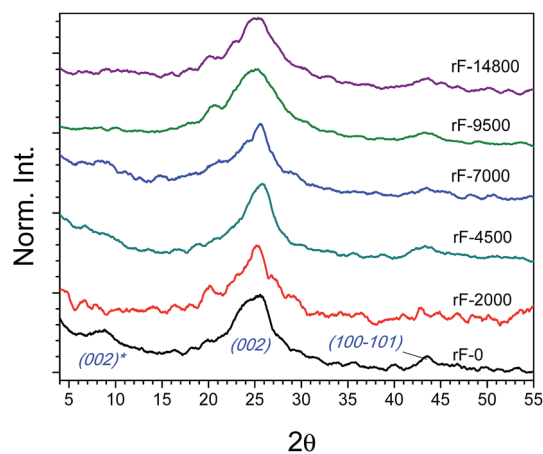


Fig. 6 Normalized diffractograms of the DDC fractions after hydrothermal reduction: rF-0, rF-2000, rF-4500, rF-7000, rF-9500 and rF-14 800.

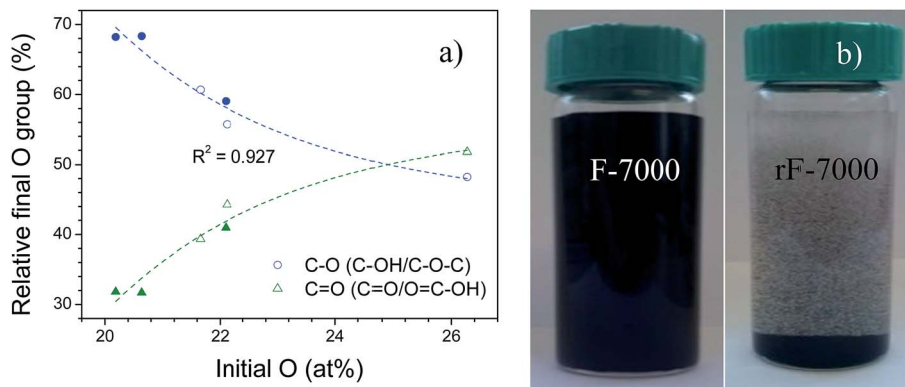


Fig. 7 (a) Relative concentration of oxygenated groups in rGO-based fractions versus initial oxygen concentration (filled circles indicate rGO-based fractions precipitated after reduction); (b) photographs of F- and rF-7000 before and after hydrothermal reduction, respectively.

in Fig. 8: small sp^2 domains overlap conforming aggregates. Moreover, fractions with larger particles (rF-0, rF-2000 and rF-4500) showed no significant differences after reduction (figures not shown). rGOQD are well defined sp^2 particles of around 25–40 nm in diameter (see Fig. 8(c)–(f)), similar to those previously observed for GOQD by AFM (Fig. 5). Lattice parameter was around 0.24 nm consistent with (1120) lattice fringes of graphene,⁴⁰ confirming the

hexagonal structure and high crystallinity of the graphene framework as shown by HRTEM in Fig. 8(f) and (g) and by the fast Fourier transform (FFT) pattern of GOQD in Fig. 8(f).

3.3 Optical properties

GO and rGO-based fractions exhibited different optical properties as a function of size and oxidation state of its

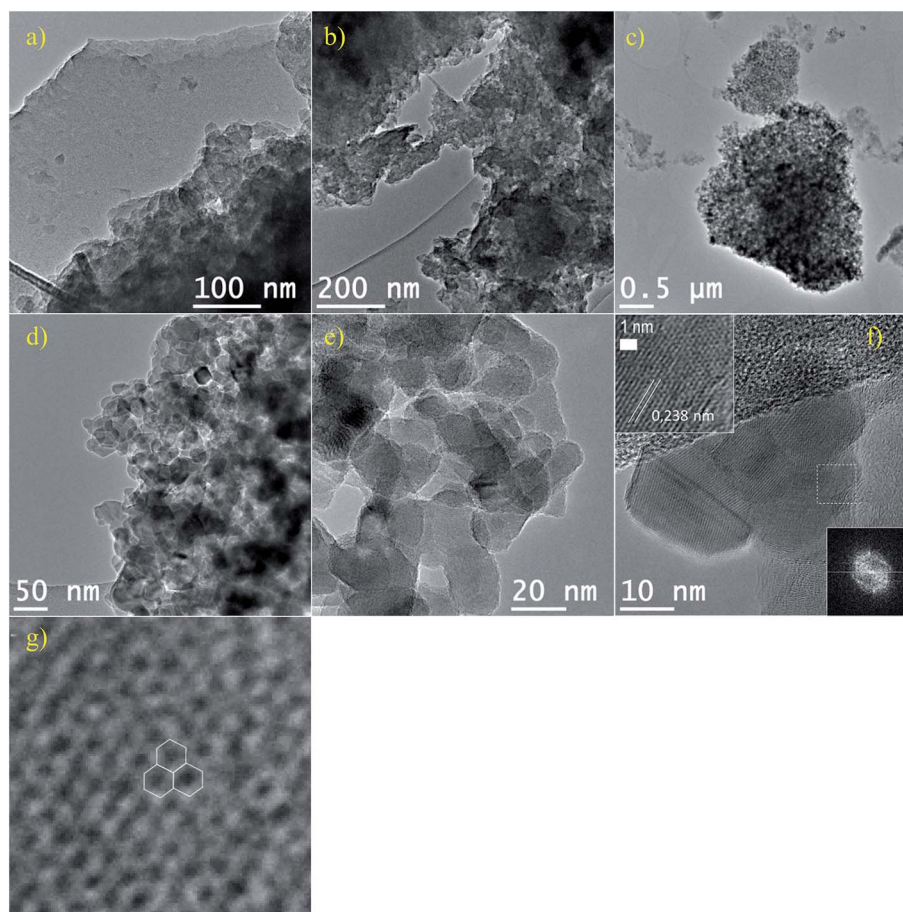


Fig. 8 TEM images of (a) rF-7000, (b) rF-9500 and (c)–(f) rF-14 800 after HR. Insets in (f) HRTEM and FFT pattern of dashed region; (g) HRTEM of the graphene lattice in the dashed region in (f).

components. UV-Vis absorption and PL spectra for GO-based fractions before and after HR are shown in Fig. 9. GO and rGO-based fractions presented absorbance maxima at 232–245 nm and 254–260 nm, respectively (see Fig. 9(a) and (b)), related to $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition of aromatic sp^2 domains.⁶⁶ This peak blue shifted to 232 nm for decreasing sizes in GO-based fractions (inset in Fig. 9(a)), and red shifted to 254–260 nm after reduction (inset in Fig. 9(b)). rF-14 800 fraction was exceptionally red shifted to a greater extent as compared to the other fractions. A shoulder around 300 nm (dashed rectangle) observed for GO-based fractions is attributed to $n \rightarrow \pi^*$ transitions of C=O.¹⁵ This shoulder disappears after HR owing to the decrease in carboxyl group concentration.

GOQD and rGOQD were subjected to a wide range of excitation wavelengths whose PL emissions are collected in Fig. 9(c) and (d), and mainly correspond to yellow (580–588 nm) and violet lights (443–448 nm) after excitation at 455 and 330 nm, respectively. Maximum emission wavelength of GOQD is dependent on the excitation wavelength, shifting from an excitation-independent PL zone *ca.* 584 nm (where the emission maximum for an excitation wavelength of 455 nm is located) to 660 nm, when excitation was increased gradually from 480 to 605 nm. Thus, GOQD exhibited different emission colors including yellow (in the excitation-independent PL zone), orange and red when they were excited by different excitation wavelengths. The excitation-dependent PL behavior has been

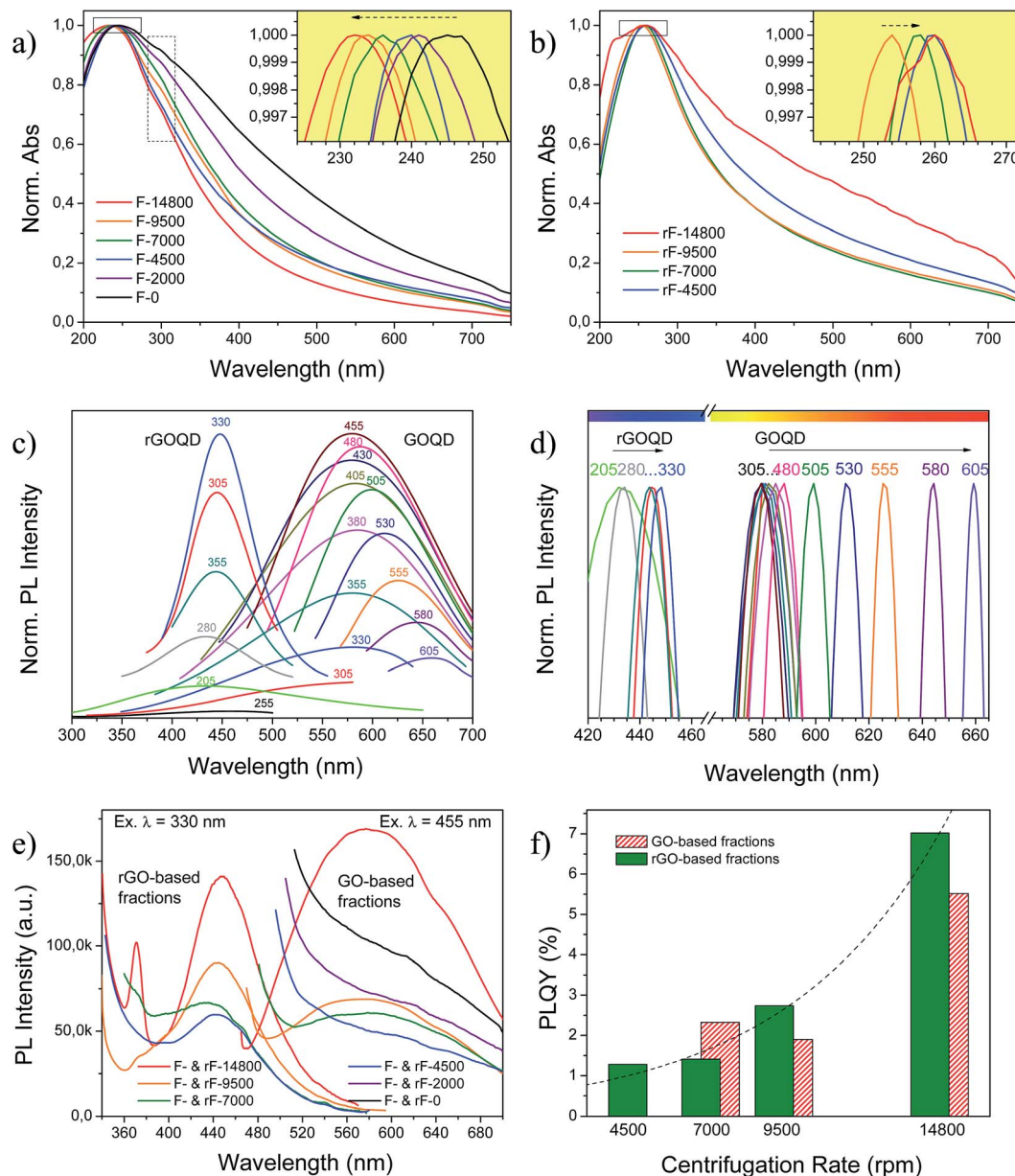


Fig. 9 UV-Vis absorption of (a) GO and (b) rGO-based fractions; the insets are the normalized absorbance maxima; (c) PL spectra of GOQD and rGOQD (F- and rF-14 800 fractions) at different excitation wavelengths from 205 to 605 nm; (d) GOQD and rGOQD normalized PL maxima from (c); (e) PL emissions for GO and rGO-based fractions excited at 455 and 330 nm, respectively; (f) quantum yields for GO and rGO-based fractions.

ascribed to optical selection of GQD with size polydispersity, free zig-zag sites or electronic conjugate structures.^{37,67,68} In addition, earlier studies also indicate that the PL position depends on the size of the sp^2 clusters isolated by oxidation or defects,¹⁵ generating luminescent properties of GQD and GO.⁶⁹ The corresponding fluorescence confocal microscopy images of GOQD (Fig. S4 in ESI†) demonstrated that green and red emissions are collected at the excitation wavelength of 473 nm. On the contrary, in rGOQD the relative excitation-independent PL blue shifted to *ca.* 443–448 nm, indicating that both the size and the surface state of sp^2 clusters were uniform, as previously observed by TEM in Fig. 8. All rGO-based fractions also exhibited similarities among them regarding crystal size and oxidation state as previously seen by XRD (Fig. 6) and XPS (Fig. 7), respectively. Accordingly, GO- and rGO-based fractions showed PL responses not dependent on the particle size as shown in Fig. 9(e), being centered at close positions but decreasing intensities: photoluminescent products of CNF were composed of sp^2 carbon domains with similar crystal sizes and oxygenated groups content. Reduction promoted the appearance of a second emission peak appearing at 370 nm for rF-14 800 (Fig. 9(e)) that has been attributed to the $\sigma^* \rightarrow n$ transition that occurs in alcohols, amines and ethers.⁷⁰

The PLQY measured by using quinine sulfate as standard ($\Phi_r = 0.54$) varied depending on the fraction and the reduction state, as shown in Fig. 9(e) and (f). For GO and rGO-based fractions obtained below 9500 rpm, mainly composed for large sp^2 clusters, PLQY were below 2.3 and 2.7%, respectively. Supernatants at low centrifugation rates (below 4500 rpm) showed PL responses that are difficult to integrate or with very low PLQY. These values for both GO and rGO-based suspensions are similar to those reported in literature: 0–2.2 and 3.9%, respectively.^{22,27,68} GOQD and rGOQD (F- and rF-14 800 fractions) exhibited a PLQY of 5.5 and 7% when they were excited at 355 and 330 nm, respectively. Note that the maximum of GOQD PL emission occurred for an excitation of 455 nm, but it is out of the excitation range for comparison with quinine sulfate (280–380 nm);⁷¹ however, as noted above, measurement was performed in the excitation-independent PL zone (*i.e.*, 355 nm).

According to the different PL behavior observed in the fractions, it can be concluded that there are different luminescence mechanisms or emission centers in GOQD and rGOQD. It has been reported that PL derives from quantum size effect, zig-zag sites and defect effect.^{13,37,69} Quantum size effect and zig-zag sites have been classified as intrinsic state emission while the defect effect as defect state emission, being the final PL emission a combination of both.³³ Defect state emission involves surface oxygenated groups present in both GOQD and rGOQD and they are responsible of the red shift of the PL response. On the contrary, the formation of intrinsic state in rGOQD leads to blue PL emission.^{33–35} Hence, GOQD and GO-based fractions contain disorder induced defect states within $\pi-\pi^*$ gap and exhibit a broad PL at longer wavelengths (maxima above 570 nm). After reduction, the number of these defect states decreases and intrinsic states increases by forming isolated sp^2 domains that exhibit a narrow blue PL at shorter wavelengths (maxima below 460 nm).

4. Conclusions

GOQD from fishbone carbon nanofibers were obtained by a modified Hummers method and separated by degressive differential centrifugation. A fraction with a yield as high as 42 wt% led to photoluminescence response, including GOQD or GO-based fractions with active sp^2 domains. Also other valuable products were effectively separated, namely: expanded CNF and FLGO sheets. GOQD showed an excitation-dependent photoluminescent emission with a maximum at 578 nm (yellow) for an excitation of 455 nm. Hydrothermal reduction blue shifted the PL response to the violet light region (448 nm at an excitation of 330 nm) after partial removal of hydroxyl and epoxide groups from basal planes and recovering of graphene network. The photoluminescence quantum yield was dependent on the size and the oxidation state, being the maxima at 5.5 and 7% for GOQD and rGOQD, respectively, in supernatants at 14 800 rpm.

Acknowledgements

This work was funded by FEDER and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2011-28318-C03-01 and ENE2014-52189-C02-01-R). DT thanks for the award of his PhD under the frame of ENE2011-28318-C03-01 project. JLP thanks MINECO for his Ramon y Cajal research contract (RYC-2013-12494). The microscopy works have been conducted in the “Laboratorio de Microscopías Avanzadas” at “Instituto de Nanociencia de Aragón – Universidad de Zaragoza”. Authors acknowledge the LMA-INA for offering access to their instruments and expertise.

References

- 1 K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. Kim, *Nature*, 2012, **490**, 192–200.
- 2 M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez and J.-C. Charlier, *Nano Today*, 2010, **5**, 351–372.
- 3 N. Maity, A. Kuila, S. Das, D. Mandal, A. Shit and A. K. Nandi, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 20736–20748.
- 4 L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao and J.-J. Zhu, *Nanoscale*, 2013, **5**, 4015–4039.
- 5 X. Li, M. Rui, J. Song, Z. Shen and H. Zeng, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 4929–4947.
- 6 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature*, 2005, **438**, 197–200.
- 7 J. Shen, Y. Zhu, X. Yang and C. Li, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3686–3699.
- 8 F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, *Nat. Photonics*, 2010, **4**, 611–622.
- 9 X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee and H. Dai, *Science*, 2008, **319**, 1229–1232.
- 10 L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Science*, 2008, **320**, 356–358.

- 11 Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 525–532.
- 12 L.-S. Li and X. Yan, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2572–2576.
- 13 D. Pan, J. Zhang, Z. Li and M. Wu, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 734–738.
- 14 Z. Zhang, J. Zhang, N. Chen and L. Qu, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 8869–8890.
- 15 G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I. S. Chen, C.-W. Chen and M. Chhowalla, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 505–509.
- 16 S. Kim, S. W. Hwang, M.-K. Kim, D. Y. Shin, D. H. Shin, C. O. Kim, S. B. Yang, J. H. Park, E. Hwang, S.-H. Choi, G. Ko, S. Sim, C. Sone, H. J. Choi, S. Bae and B. H. Hong, *ACS Nano*, 2012, **6**, 8203–8208.
- 17 A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109–162.
- 18 S. H. Jin, D. H. Kim, G. H. Jun, S. H. Hong and S. Jeon, *ACS Nano*, 2013, **7**, 1239–1245.
- 19 X. Sun, Z. Liu, K. Welscher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric and H. Dai, *Nano Res.*, 2008, **1**, 203–212.
- 20 L. Wang, S.-J. Zhu, H.-Y. Wang, S.-N. Qu, Y.-L. Zhang, J.-H. Zhang, Q.-D. Chen, H.-L. Xu, W. Han, B. Yang and H.-B. Sun, *ACS Nano*, 2014, **8**, 2541–2547.
- 21 Z. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. C. Johnson and J. M. Kikkawa, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 111909.
- 22 Q. Mei, K. Zhang, G. Guan, B. Liu, S. Wang and Z. Zhang, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7319–7321.
- 23 M.-H. Jang, H. D. Ha, E.-S. Lee, F. Liu, Y.-H. Kim, T. S. Seo and Y.-H. Cho, *Small*, 2015, **11**, 3773–3781.
- 24 Y. Dong, C. Chen, X. Zheng, L. Gao, Z. Cui, H. Yang, C. Guo, Y. Chi and C. M. Li, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8764–8766.
- 25 H. Sun, L. Wu, N. Gao, J. Ren and X. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 1174–1179.
- 26 J. Wei, J. Qiu, L. Ren, K. Zhang, S. Wang and B. Weeks, *Sci. Adv. Mater.*, 2014, **6**, 1052–1059.
- 27 F. Jiang, D. Chen, R. Li, Y. Wang, G. Zhang, S. Li, J. Zheng, N. Huang, Y. Gu, C. Wang and C. Shu, *Nanoscale*, 2013, **5**, 1137–1142.
- 28 L.-L. Li, J. Ji, R. Fei, C.-Z. Wang, Q. Lu, J.-R. Zhang, L.-P. Jiang and J.-J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2971–2979.
- 29 L. Lin and S. Zhang, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10177–10179.
- 30 E. Lee, J. Ryu and J. Jang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9995–9997.
- 31 T. Fan, W. Zeng, W. Tang, C. Yuan, S. Tong, K. Cai, Y. Liu, W. Huang, Y. Min and A. J. Epstein, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 55.
- 32 J. Shen, Y. Zhu, C. Chen, X. Yang and C. Li, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2580–2582.
- 33 S. Zhu, J. Zhang, S. Tang, C. Qiao, L. Wang, H. Wang, X. Liu, B. Li, Y. Li, W. Yu, X. Wang, H. Sun and B. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4732–4740.
- 34 F. Liu, M.-H. Jang, H. D. Ha, J.-H. Kim, Y.-H. Cho and T. S. Seo, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 3657–3662.
- 35 C.-T. Chien, S.-S. Li, W.-J. Lai, Y.-C. Yeh, H.-A. Chen, I. S. Chen, L.-C. Chen, K.-H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla and C.-W. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6662–6666.
- 36 Z. Wang, H. Zeng and L. Sun, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 1157–1165.
- 37 S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Li, L. Tian, F. Liu, R. Hu, H. Gao, H. Wei, H. Zhang, H. Sun and B. Yang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6858–6860.
- 38 Y. Shin, J. Lee, J. Yang, J. Park, K. Lee, S. Kim, Y. Park and H. Lee, *Small*, 2014, **10**, 866–870.
- 39 Y. Sun, S. Wang, C. Li, P. Luo, L. Tao, Y. Wei and G. Shi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 9907–9913.
- 40 J. Peng, W. Gao, B. K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, L. Song, L. B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, S. A. Vithayathil, B. A. Kaiparettu, A. A. Marti, T. Hayashi, J.-J. Zhu and P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 844–849.
- 41 Y. Dong, J. Lin, Y. Chen, F. Fu, Y. Chi and G. Chen, *Nanoscale*, 2014, **6**, 7410–7415.
- 42 X. Zhou, Y. Zhang, C. Wang, X. Wu, Y. Yang, B. Zheng, H. Wu, S. Guo and J. Zhang, *ACS Nano*, 2012, **6**, 6592–6599.
- 43 N. Fuyuno, D. Kozawa, Y. Miyauchi, S. Mouri, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yasuda, N. Komatsu and K. Matsuda, *Adv. Opt. Mater.*, 2014, **2**, 983–989.
- 44 D. Wang, L. Wang, X. Dong, Z. Shi and J. Jin, *Carbon*, 2012, **50**, 2147–2154.
- 45 U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz and J. N. Coleman, *Carbon*, 2012, **50**, 470–475.
- 46 S. Ciftan Hens, W. G. Lawrence, A. S. Kumbhar and O. Shenderova, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 20015–20022.
- 47 R. Ye, C. Xiang, J. Lin, Z. Peng, K. Huang, Z. Yan, N. P. Cook, E. L. G. Samuel, C.-C. Hwang, G. Ruan, G. Ceriotti, A.-R. O. Raji, A. A. Marti and J. M. Tour, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2943.
- 48 J. Luo, L. J. Cote, V. C. Tung, A. T. L. Tan, P. E. Goins, J. Wu and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17667–17669.
- 49 S. De Llobet, J. L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, J. Arroyo, F. Moreno, M. Muñoz, C. Monné, I. Cameán, A. Ramos, N. Cuesta and A. B. Garcia, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 15084–15091.
- 50 W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339.
- 51 S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**, 217–224.
- 52 D. Torres, J. L. Pinilla, R. Moliner and I. Suelves, *Carbon*, 2015, **81**, 405–417.
- 53 Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong and K. P. Loh, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2950–2956.
- 54 Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou and Z. Luo, *Carbon*, 2007, **45**, 1686–1695.
- 55 R. Franklin, *Acta Crystallogr.*, 1951, **4**, 253–261.
- 56 R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 271–279.
- 57 H. Estrade-Szwarckopf, *Carbon*, 2004, **42**, 1713–1721.
- 58 H.-M. Ju, S. H. Huh, S.-H. Choi and H.-L. Lee, *Mater. Lett.*, 2010, **64**, 357–360.
- 59 S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, **45**, 1558–1565.
- 60 D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228–240.

- 61 M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla and Y. J. Chabal, *ACS Nano*, 2010, **4**, 5861–5868.
- 62 J. H. Lee, N. Park, B. G. Kim, D. S. Jung, K. Im, J. Hur and J. W. Choi, *ACS Nano*, 2013, **7**, 9366–9374.
- 63 A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla and V. B. Shenoy, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 581–587.
- 64 A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster and J. Klinowski, *Solid State Ionics*, 1997, **101–103(2)**, 857–862.
- 65 J. Kim, L. J. Cote and J. Huang, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1356–1364.
- 66 L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K. S. Teng, C. M. Luk, S. Zeng, J. Hao and S. P. Lau, *ACS Nano*, 2012, **6**, 5102–5110.
- 67 S. N. Baker and G. A. Baker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6726–6744.
- 68 Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin and G. Chen, *Carbon*, 2012, **50**, 4738–4743.
- 69 K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda and M. Chhowalla, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 1015–1024.
- 70 M. Li, S. K. Cushing, X. Zhou, S. Guo and N. Wu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 23374–23379.
- 71 A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 2213–2228.