



Escuela Universitaria
de Ingeniería Técnica
Industrial de Zaragoza



Instituto de Carboquímica
Dpto. de Energía y
Medioambiente



Curso 2010-2011 - Septiembre de 2011

PREPARACIÓN DE COMPOSITES A PARTIR DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE CARBONO

ESTELA M^a PRIETO MUÑOZ

Directora: Dra. Dña. Isabel Suelves Laiglesia

Codirectores: D. Saúl de Llobet Cucalón

D. Daniel Torres Gamarra

Ponente: Dra. Dña. M^a Isabel Ángeles Teruel Maicas



Me gustaría expresar mi agradecimiento:

En primer lugar, a la Dra. M^a Jesús Lázaro Elorri, directora del Instituto de Carboquímica, al Dr. Luis de Diego Poza, jefe del departamento de Energía y Medioambiente y al Dr. Rafael Moliner Álvarez, responsable del grupo de conversión de combustibles fósiles, la posibilidad de realizar el Proyecto Fin de Carrera en el Instituto de Carboquímica.

Además agradezco el apoyo, dirección y dedicación que me han ofrecido a lo largo de todo el proyecto mis tutores, la Dra. Isabel Suelves Laiglesia, D. Saúl De Llobet Cucalón y D. Daniel Torres Gamarra. También me gustaría agradecer su contribución al servicio de análisis del ICB. Y a mí ponente, la Dra. M^a Isabel Angeles Teruel Maicas.

A mis compañeros del laboratorio 3 por el buen ambiente de trabajo.

A mis amigos de siempre y de la carrera, por permitirme desconectar fácilmente, disfrutar de la vida y de tantos buenos momentos juntos.

Y, por supuesto, a mis padres, a mi hermano y a Víctor, por su paciencia infinita conmigo y por estar ahí siempre, para lo bueno y lo malo.

RESUMEN

En los últimos años las nanoestructuras de carbono han cobrado gran importancia gracias a sus ventajosas propiedades físico-químicas, pudiendo ser adecuadas a diferentes aplicaciones mediante la variación de las condiciones de síntesis. La obtención de materiales compuestos de matriz polimérica capaces de conducir la electricidad, puede generar un amplio espectro de aplicaciones en las que en la actualidad se deben utilizar metales (por su conductividad intrínseca), o matrices plásticas cargadas con gran cantidad de aditivos para conseguir una mínima conductividad. Así, los nanofilamentos de carbono son capaces de conducir la corriente eléctrica, por lo que es posible fabricar materiales compuestos conductores y aplicarlos en sectores como el pintado o la disipación electrostática.

En este contexto, el principal objetivo del Proyecto: “*Preparación de composites a partir de materiales nanoestructurados de carbono*” consiste en el estudio y comparación de las propiedades físico-químicas de distintos nanofilamentos de carbono como aditivo en materiales compuestos poliméricos con propiedades eléctricas mejoradas. Para ello, se han caracterizado los nanofilamentos de carbono utilizados para la preparación de los composites, se ha realizado un amplio estudio de la conductividad eléctrica de los nanofilamentos en polvo y de los composites preparados, y se ha optimizado el método de preparación de estos últimos con el objetivo de aumentar la conductividad eléctrica de los mismos.

El Proyecto Final de Carrera ha sido realizado en el Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Este trabajo se enmarca en una de las líneas de investigación del Grupo de Conversión de Combustibles que trata de determinar la viabilidad de la aplicación de los nanofilamentos obtenidos en el proceso de Descomposición Catalítica de Metano (DCM) como aditivo en composites.

Las propiedades de las nanoestructuras de carbono, y por extensión la de los composites preparados a partir de éstas, pueden adecuarse a una aplicación determinada mediante la variación tanto de la composición del catalizador como de la temperatura de tratamiento de los nanofilamentos; se ha observado una mejor conductividad eléctrica a altas temperaturas de tratamiento, a consecuencia de una reducción de los defectos superficiales de los mismos y un mayor orden estructural.

Índice

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivos	2
2.- ANTECEDENTES	3
2.1. Clasificación de materiales compuestos	4
2.2. Matrices poliméricas.....	4
2.3. Fibras de refuerzo	7
2.4. Nanofibras de Carbono	8
2.4.1. Definición de nanofibras y nanotubos de carbono	8
2.4.2. Mecanismos de crecimiento.....	12
2.4.3. Procesos de fabricación.....	14
2.4.4. Post-tratamientos de nanofibras de carbono	21
2.4.5. Aplicaciones de las nanofibras de carbono.....	26
3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
3.1. Medida de la conductividad eléctrica	32
3.1.1. Fundamento Teórico de la medida	32
3.1.2. Medición de conductividad eléctrica	33
3.2. Materiales empleados	35
3.2.1. Matriz polimérica	35
3.2.2. Material carbonoso.....	35
3.3. Preparación de materiales compuestos	42
3.4. Técnicas de caracterización.....	43
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
3.4.2. Difracción de rayos X (XRD).....	45
3.4.3. Fisisorción de nitrógeno	46
3.4.4. Análisis Multielemental Inorgánico.....	46
3.4.5. Análisis elemental	47

4.- RESULTADOS.....	48
4.1. Caracterización de los nanofilamentos de carbono	48
4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
4.1.2. Difracción de rayos X (XRD)	53
4.1.3. Fisisorción de nitrógeno	57
4.1.4. Análisis Multielemental Inorgánico	59
4.1.5. Análisis elemental	61
4.1.6. Densidad.....	62
4.2. Medición de la conductividad eléctrica.....	63
4.2.1. Conductividad eléctrica en nanofilamentos.....	63
4.2.2. Conductividad eléctrica en composites.....	67
4.3. Optimización del método de preparación de composites.....	70
4.3.1. Efecto molienda	71
4.3.2. Dispersión de nanofilamentos en acetona	72
5.- CONCLUSIONES	75
6.- BIBLIOGRAFÍA	78
7.- ANEXOS	82
7.1. Informes de análisis de caracterización químico física	82
7.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	82
7.1.2. Difraccion de Rayos X (XRD).....	90
7.1.3. Fisisorción de nitrógeno	95
7.1.4. Análisis multielemental inorgánico	104
7.2. Registro de composites.....	110
7.3. Medida de los nanofilamentos en polvo	118
7.4. Medida de los nanofilamentos en pastilla	123
7.5. Optimizacion del método de preparación de composites.....	126
7.5.1. Medida de los nanofilamentos molidos en pastilla.....	126
7.5.2. Medida de los nanofilamentos molidos y con acetona en pastilla	126

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. *Introducción*

Desde su aparición, en los años 50, los composites han evolucionado de manera considerable y variada en función de sus ámbitos de utilización. Inicialmente los composites fueron utilizados para fabricar piezas como cobertores, o capots, sin función estructural ni resistente. Cuando se descubrió la elevada resistencia estructural respecto al peso de los composites, y la altísima resistencia a la corrosión, su uso se vio ampliamente extendido en el diseño de estructuras. En lugares donde el peso, con una determinada resistencia estructural, era el elemento de decisión, los composites se definieron como la solución más adecuada. Hoy en días las posibles aplicaciones de este tipo de materiales se han extendido a diferentes áreas, siendo una de las más importantes la fabricación de nuevos materiales con propiedades eléctricas mejoradas.

Los composites o resinas compuestas son materiales sintéticos que están mezclados heterogéneamente y que forman un compuesto, como su nombre indica. El proceso básico de producción consiste en ‘mojar’ unas fibras, previamente patroneadas, y colocarlas en un molde para que, al polimerizar la resina, queden con la forma deseada.

En los últimos años, se han puesto de manifiesto las propiedades únicas que presentan los materiales carbonosos nanoestructurados (nanofibras y nanotubos). Dichos materiales están siendo extensamente investigados para aplicarlos en diferentes áreas. Por una parte, la alta mesoporosidad, conductividad eléctrica, resistencia tanto a medios ácidos como básicos y estabilidad a altas temperaturas hacen que los nanofilamentos de carbono sean buenos soportes para catalizadores heterogéneos. Además, los nanofilamentos de carbono son capaces de conducir la corriente eléctrica, por lo que es posible fabricar materiales compuestos conductores y aplicarlos en sectores como el pintado electrostático o la disipación electrostática.

Estas características justifican su estudio actual en el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) [1], lugar en que ha sido realizado el presente Proyecto Final de Carrera. El mencionado grupo de investigación posee una amplia

experiencia en el estudio de la Descomposición Catalítica de Metano (DCM) para la obtención de nanofilamentos de carbono e hidrógeno [2]. En este sentido, este trabajo se enmarca en una de las líneas de investigación del grupo que trata de determinar la viabilidad de la aplicación de los nanofilamentos obtenidos en el proceso de DCM como aditivo en materiales compuestos poliméricos con propiedades eléctricas mejoradas [3].

1.2. *Objetivos*

La obtención de materiales compuestos de matriz polimérica capaces de conducir la electricidad, puede generar un amplio espectro de aplicaciones en las que en la actualidad se deben utilizar metales (por su conductividad intrínseca), o matrices plásticas cargadas con gran cantidad de aditivos para conseguir una mínima conductividad. El objetivo de este proyecto de investigación es el desarrollo de materiales compuestos conductores de matriz polimérica con resina de tipo epoxi y nanofilamentos de carbono procedentes de la Descomposición Catalítica de Metano (DCM).

Para lograr dicho objetivo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización de los nanofilamentos de carbono obtenidos mediante DCM en reactor de tipo rotatorio y de lecho fluidizado sobre los catalizadores metálicos $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50) y Ni:Cu:Al (78:6:16) respectivamente.
- Caracterización de las nanofibras de carbono comerciales.
- Estudio de la conductividad eléctrica de los distintos materiales nanoestructurados de carbono.
- Preparación de materiales compuestos a partir de distintos tipos de nanofilamentos de carbono y estudio de la conductividad eléctrica de los mismos.
- Optimización del método de síntesis de materiales compuestos.

2.- ANTECEDENTES

Se entiende por material compuesto al formado por dos o más fases, no miscibles y de diferente estructura, cuyas propiedades individuales se combinan dando lugar a un material heterogéneo con propiedades estructurales o funcionales globales mejoradas. Así por ejemplo, materiales ingenieriles, como por ejemplo, el cemento, el asfalto mezclado con arena o la fibra de vidrio en resina, son compuestos muy presentes en nuestra sociedad.

Por lo tanto, se considera que un material compuesto es un material multifase cuyas fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una intercara. Debe a su vez conservar una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes, de manera que presente la mejor combinación posible. Macroscópicamente puede parecer un material homogéneo, pero microscópicamente son dos o más materiales diferentes.

Los materiales compuestos empiezan a emplearse en campos tan diversos como el transporte, los artículos deportivos, los electrodomésticos, los biomateriales y la industria química. Pero no sólo esto, sino que conforme se avanza en su conocimiento, se van abriendo las puertas para su introducción en aplicaciones, reemplazando a otros materiales, principalmente metálicos.

Por lo tanto, un material compuesto será un sistema heterogéneo, polifásico, en el cual habrá que distinguir una fase principal o matriz y una secundaria o fase dispersa, que suele actuar de refuerzo. Las funciones principales de la matriz son [4]:

- Fijación de las fibras en el ordenamiento geométrico deseado.
- Transmisión de los esfuerzos a las fibras.
- Protección a las fibras frente a los esfuerzos de compresión.
- Protección a las fibras de los medios externos.

El segundo componente de un material compuesto es el refuerzo. Dicho componente es el encargado de suministrarle mayor resistencia y un buen comportamiento mecánico al material. Estas fibras se han utilizado como refuerzo de matrices metálicas, cerámicas o poliméricas. Sin embargo, los valores de resistencia están limitados por la orientación de las fibras en la matriz, es decir, por su carácter anisotrópico. Se ha demostrado, que los mayores valores de resistencia se obtienen

en la dirección longitudinal de la fibra, siendo casi nulos en la transversal. Por lo tanto, los materiales compuestos reforzados con fibras presentan anisotropía, la cual puede ser evitada empleando en los materiales compuestos dispositivos en laminados o tipo sándwich, así como partículas esféricas como refuerzo.

Los estudios más recientes se centran en materiales nanocompuestos de matriz polimérica y cerámicos nanocristalinos, ya que existe un amplio margen de mejora de las propiedades de estos sistemas, en comparación con los materiales compuestos de escala micrométrica [5-6].

2.1. Clasificación de materiales compuestos

La clasificación de los materiales compuestos es compleja. Una primera clasificación los divide en materiales compuestos naturales (madera, hueso, bambú...), materiales microcompuestos (aleaciones, termoplásticos endurecidos, plásticos reforzados...), y macrocompuestos (acero galvanizado, vigas de hormigón armado...) [7]. Respecto a la naturaleza de la matriz y del refuerzo se clasifican en composites de naturaleza polimérica, metálica o cerámica. Y, por último, clasificándolos en función de la distribución de los diferentes tipos de compuestos, tanto de factores dimensionales como morfológicos de los refuerzos, se tienen:

- Fibras continuas: orientadas, o distribuidas aleatoriamente.
- Fibras cortas: orientadas, o en disposición aleatoria.
- Particulado (macropartículas esféricas, planas, elipsoides, irregulares, huecas).
- Dispersión reforzada (particulados, pero con la limitación en el tamaño de partícula por debajo de 1μm).
- Estructuras laminares.
- Esqueletos o redes interpenetrantes.
- Multicomponentes, fibras, partículas, etc.

2.2. Matrices poliméricas

Las matrices poliméricas, en general, son compuestos orgánicos de elevado peso molecular, producto de reacciones de polimerización por adición o condensación de diferentes compuestos de base. La longitud de la cadena de átomos que constituye cada uno de los polímeros determina una propiedad básica polimérica conocida como peso molecular y puede alcanzar varios cientos de unidades de longitud. Cuando el

peso molecular aumenta, las propiedades mecánicas (como la tensión máxima a la tracción y tenacidad) mejoran [8]. Sin embargo, el aumento de las propiedades mecánicas es menos acusado cuanto mayor es el peso molecular, y además la facilidad de procesar un polímero disminuye rápidamente debido a que el punto de fusión y la viscosidad de éste aumentan.

Las macromoléculas se pueden unir entre sí por fuerzas de diversa intensidad. Cuando estas fuerzas son de baja intensidad, podrán ser superadas con un simple calentamiento dando lugar al plástico fundido. Los polímeros con estas características reciben el *nombre de termoplásticos* y se pueden fundir o plastificar con un incremento de temperatura. Cuando las fuerzas de unión entre sí de estos filamentos son tan intensas que llegan a igualar a las de construcción de estos mismos, se romperán antes de separarse, lo que implica que al incrementar la temperatura no podrán cambiar de estado sólido a líquido, denominándose a estos polímeros *termoendurecibles* o *termoestables* [9].

En la Tabla 2.1 se resumen las características de diferentes matrices termoestables, que es el tipo de resina utilizada en el Proyecto.

Tabla 2.1- Características de las matrices termoestables

Propiedades	<i>Matriz</i>				
	Poliéster insaturado	Resina Epoxi	Resina Fenólica	Resina Vinilester	Resina Polimida
Densidad (g/cm3)	1,17-1,26	1,17-1,25	1,25-1,3	1,17-1,25	1,27-1,42
Alargamiento (%)	< 3	6-8	< 3	3,5-7	6-8
Fluencia	Muy baja				
Temperatura de Moldeo(°C)	T _{amb} hasta 180	T _{amb} hasta 170	150-190	T _{amb} hasta 175	≈ 350
Temperatura de Reblandecimiento	80 - 160	80 - 130	100 – 150	100 - 150	260
Propiedades reológicas		Muy buenas			En función de la resina
Calor de reacción		Reacción exotérmica dependiente de la geometría de la pieza			
Contracción de fraguado (%)	6-10	1-3	0,5 – 1,5	0,1 - 1	0,5 – 0,7
Contracción posterior (%)	Hasta 3	Prácticamente ninguna	Hasta 0,4	Hasta 1	Casi ninguna
Resiste a:	Agua, soluciones acuosas, fuel, gasolina	Alcohol, gasolina, benzol, aceites y grasas	Alcohol, gasolina, benzol, aceites y grasas	37% HCl, ClO ₂ , agua salina, alquitranes	-
No resiste a:	Agua hirviendo, ácidos y lejías, benzol y alcohol	Agua hirviendo, ésteres, ácidos y bases, cetonas.	Ácidos y bases concentradas	H ₂ SO ₄ al 75%, NaCl al 6%, NaOH al 15%, agua hirviendo	-
Inflamabilidad	No autoextinguible	Difícilmente inflamable, después arde	Difícilmente inflamable	No autoextinguible	-

2.3. *Fibras de refuerzo*

Es muy importante realizar una selección apropiada del tipo, la cantidad y la orientación de las fibras a la hora de fabricar un material compuesto, ya que estos aspectos influyen directamente en las características del material. Las fibras, presentadas bajo la forma de filamentos, son las responsables de conferir las propiedades mecánicas al material. Entre sus principales características destacan sus buenas propiedades mecánicas (elevada resistencia a la tracción específica y elevado módulo específico), ligereza, resistencia térmica, compatibilidad con las resinas, dureza, rigidez y adaptabilidad al proceso de fabricación.

En la mayoría de los casos, el refuerzo representa entre el 30 y el 70% del volumen del material compuesto, dependiendo del tipo de refuerzo y del proceso de fabricación empleado.

Los tipos de fibras de refuerzo se pueden clasificar según su origen, ya sea mineral u orgánico. Las fibras de origen mineral pueden ser fibras cerámicas (Carburo de silicio, la Alúmina- Zirconia o el basalto), metálicas y de origen inorgánico (Carbono, Vidrio o Boro). Las fibras de origen orgánico son fibras como la aramida o el polietileno [8].

Las fibras de más altas prestaciones son la fibra de vidrio, la fibra de carbono y la fibra de aramida. Las fibras se pueden presentar de diferentes formas: bajo forma lineal, como fibra corta o larga; como conjunto superficial, en forma de tejido como ensamblaje multidireccional o como whisker. Existe también la posibilidad de utilizar distintos tipos de fibra en el mismo material compuesto, dando lugar a los llamados “híbridos”, donde se conjugan las propiedades de las fibras de las que se parte.

En la Tabla 2.3 se resumen las propiedades de distintos tipos de fibras.

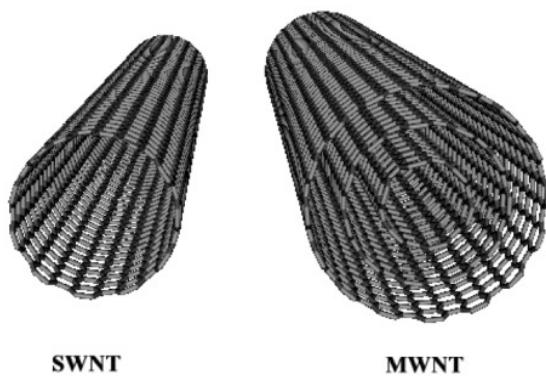
Tabla 2.2- Características comparadas de los principales tipos de fibras utilizadas como refuerzo

Fibra		Precio (€/Kg)	Densidad (g/cm3)	Diámetro (mm)	Resistencia térmica (°C)
Sintéticas	Aramid	20-46	1,39-1,47	12	150-425
	Polietileno	20-46	0,97	27-38	< 100
Vidrio	Vidrio C	4-20	2,45	20	750
	Vidrio E	1-4	2,6	8-20	840
Carbono	Vidrio R o S	8-46	2,5-2,53	10	970
	Carbono HT	25	1,75-1,83	7-8	
	Carbono HS	36-46	1,78-1,83	5-7	Hasta 3000
	Carbono HM	100	1,79-1,91	6,5-8,0	

2.4. Nanofibras de Carbono

2.4.1. Definición de nanofibras y nanotubos de carbono

Desde un punto de vista estructural, los nanofilamentos carbonosos se pueden clasificar como nanotubos (NTC) o nanofibras (NFC) de carbono. Idealmente, los nanotubos pueden describirse como capas de grafeno enrolladas para formar cilindros, bien de pared simple, SWNT, o bien de pared múltiple formando cilindros concéntricos, MWNT. En la Figura 2.1 se muestra la estructura de ambos tipos de nanotubos de carbono.

**Figura 2.1- Nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y de pared múltiple (MWNT)**

El interés sobre este tipo de materiales sufrió un considerable impulso a raíz del descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple, MWNT, por Iijima en 1991 [10] y de los nanotubos de carbono de pared simple, SWNT, en 1993 [11-12]. Desde entonces, y debido a las excelentes propiedades de estos materiales, los

nanotubos y las nanofibras de carbono (CNF) son una de las áreas más activas de investigación en nanociencia y nanotecnología.

El diámetro interno de los SWNT varía entre 0,4 y 2,4 nm y la longitud desde pocas micras a varios milímetros. Los MWNT pueden considerarse como un conjunto de SWNT concéntricos, de diámetro creciente y dispuesto coaxialmente. El número de capas de los MWNT está entre 2 y 50, de forma que el diámetro externo de estos materiales puede alcanzar hasta más de 10 nm. La distancia entre las paredes concéntricas es de aproximadamente 0,34 nm, similar a la distancia que existe entre las capas de una estructura tridimensional de grafito [13].

Por otro lado, existen varios tipos de CNF, pudiéndose diferenciar en primer lugar entre nanofibras huecas y nanofibras sólidas o macizas. Existen tres tipos de CNF sólidas dependiendo de la disposición de las capas de grafeno que las constituyen, como se puede observar en los modelos bidimensionales de la Figura 2.2.

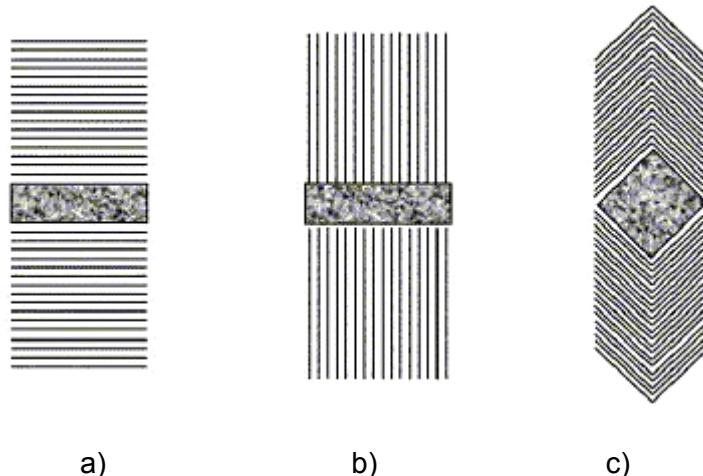


Figura 2.2- Disposición de las capas de grafeno en nanofibras de carbono: a) perpendicular, b) paralela y c) oblicua, con respecto a la dirección longitudinal [14]

Las nanofibras del primer tipo son denominadas de tipo “platelet”, “nanorods” o “nanowires”, las del segundo tipo se denominan de tipo “ribbon” o cinta, y las del tercer tipo son denominadas de tipo “fishbone”, “herringbone” o raspa de pescado. El diámetro de las nanofibras es generalmente superior al de los nanotubos y puede superar los 150 nm [14]. La disposición de los planos basales o capas de grafeno puede ser cualquiera de las mostradas en la Figura 2.3 [15].

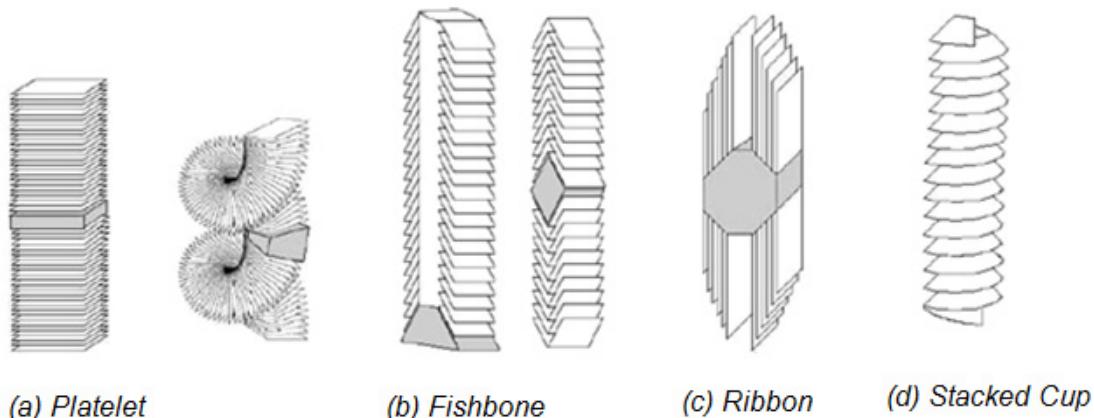


Figura 2.3- Disposiciones de las capas de grafeno en las nanofibras de carbono, modelos tridimensionales [15]

A continuación se describe más detalladamente los tipos de nanofibras más comunes.

- CNF tipo “*platelet*”: En este caso la estructura fibrilar está compuesta de pequeñas capas de grafito dispuestas perpendicularmente a lo largo del eje. Suelen ser de un diámetro desde 20 hasta algo más de 100 nm. La fibra tiene que tener una cantidad de hidrógeno considerable para poder estabilizar todos los extremos de las capas grafíticas. Pueden ser o bien rectas o bien enrolladas. Generalmente la partícula catalítica está en medio de la fibra dando lugar a un crecimiento en dos sentidos opuestos.
 - CNF tipo “*fishbone*”: Los planos grafíticos en este caso están inclinados respecto al eje longitudinal de la fibra. También es necesario hidrógeno para estabilizar los extremos de los planos. Las CNF de este tipo pueden tener un hueco central o ser macizas. No hay consenso en la bibliografía sobre la forma de la sección transversal de la fibra, ya que algunos autores aseguran que la sección es poligonal (cuadrada, hexagonal) mientras que otros consideran que están formadas por conos o conos truncados.
 - CNF tipo “*ribbon*”: Los planos grafíticos son paralelos al eje longitudinal de la fibra, como los nanotubos de carbono, pero en este caso los planos son rectos y no están enrollados sobre sí mismos y por lo tanto no tienen una sección cilíndrica.

- CNF tipo “*stacked cup*”: Éste es el último tipo de CNF descubiertas hasta la fecha. Consiste en un plano de grafito continuo enrollado en forma de espiral a lo largo de todo el eje longitudinal. Este tipo de fibras son huecas. Recientemente Kim y col. demostraron que las CNF “*stacked cup*” tienen una sección transversal circular y son diferentes a las CNF “fishbone”, aunque ambas vistas al microscopio electrónico de transmisión (TEM) tienen la misma proyección de planos. Estos autores también afirman que este tipo de CNF, con un gran hueco central, sólo crecen con el catalizador en estado fundido.

Las propiedades únicas de las fibras y otras estructuras de carbono son debidas a la naturaleza altamente anisótropa del cristal de grafito. La estructura cristalográfica del grafito se muestra en la Figura 2.4. El cristal de grafito está formado por apilamientos de capas de átomos de carbono (planos basales o capas de grafeno), las cuales están separadas entre sí por una distancia de 0,3354 nm [16], denominado dominio cristalino (d_{002}). En dichas capas, los átomos de carbono presentan enlaces covalentes con una fuerza de 400 kJ/mol, creados por la hibridación sp^2 de los orbitales electrónicos. Estos enlaces fuertes conducen a que la estructura grafítica sea extremadamente resistente y rígida en la dirección cristalográfica axial “a”. De hecho, los valores teóricos del módulo elástico y de la resistencia mecánica del grafito en la dirección cristalográfica “a” son de 1050 GPa y 106 GPa, respectivamente. En la dirección normal a los planos basales, la dirección cristalográfica “c”, los átomos de carbono presentan enlaces débiles de van der Waals. El valor del módulo elástico del grafito en la dirección cristalográfica “c” es de aproximadamente 36 GPa.

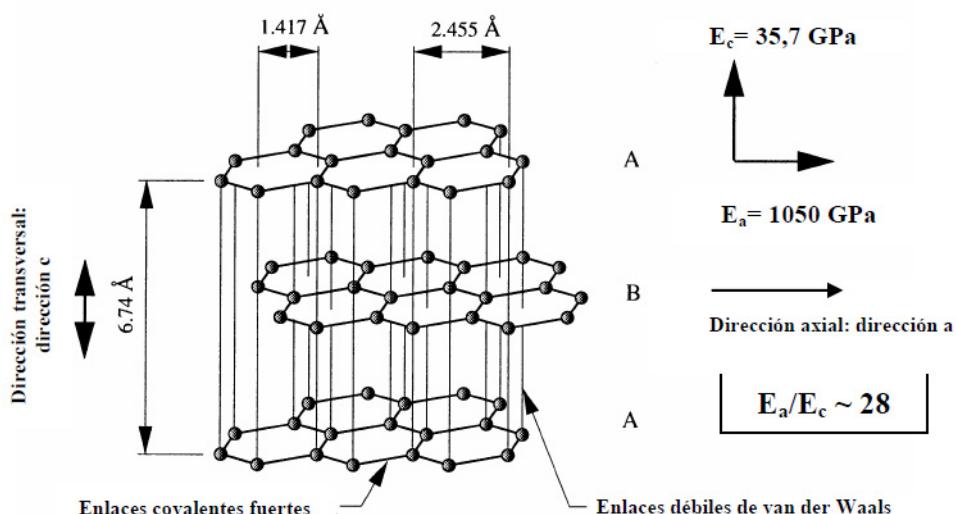


Figura 2.4- Estructura cristalográfica del grafito [16]

2.4.2. Mecanismos de crecimiento

Después de todos los trabajos de investigación realizados sobre nanotubos y nanofibras de carbono, todavía no están totalmente aclarados cuáles son todos los mecanismos físico-químicos involucrados en los procesos de formación de las nanofibras y nanotubos de carbono. En la Figura 2.5, se muestra un esquema de las etapas consideradas habitualmente en el mecanismo de formación de las nanofibras de carbono. En dicho mecanismo, existe una primera etapa de adsorción (Figura 2.5.1) y descomposición del hidrocarburo (Figura 2.5.2), o del monóxido de carbono, sobre la partícula metálica que actúa como catalizador (Fe, Co, Ni). Tras esta etapa, los átomos de carbono que quedan sobre la superficie del metal reaccionan con éste, formando un carburo superficial que es inestable en las condiciones de reacción y que se descompone rápidamente (Figura 2.5.3). Este proceso de segregación del carburo permite que el carbono se introduzca en el seno de la partícula metálica y difunda a través de ella o de su superficie. La fuerza impulsora de este proceso se ha atribuido al efecto de un gradiente de temperaturas en la partícula metálica o también al efecto de un gradiente de concentración en carbono en la misma. Finalmente, una vez que el carbono alcanza el exterior de la partícula precipita y sale de la misma formando los filamentos. Estos filamentos pueden ser sólidos o huecos. La presencia de un tipo de filamento u otro se ha adscrito al efecto del tamaño de partícula metálica, a su estado sólido y a la diferente interacción metal-soporte (Figura 2.5.4a y 2.5.4b).

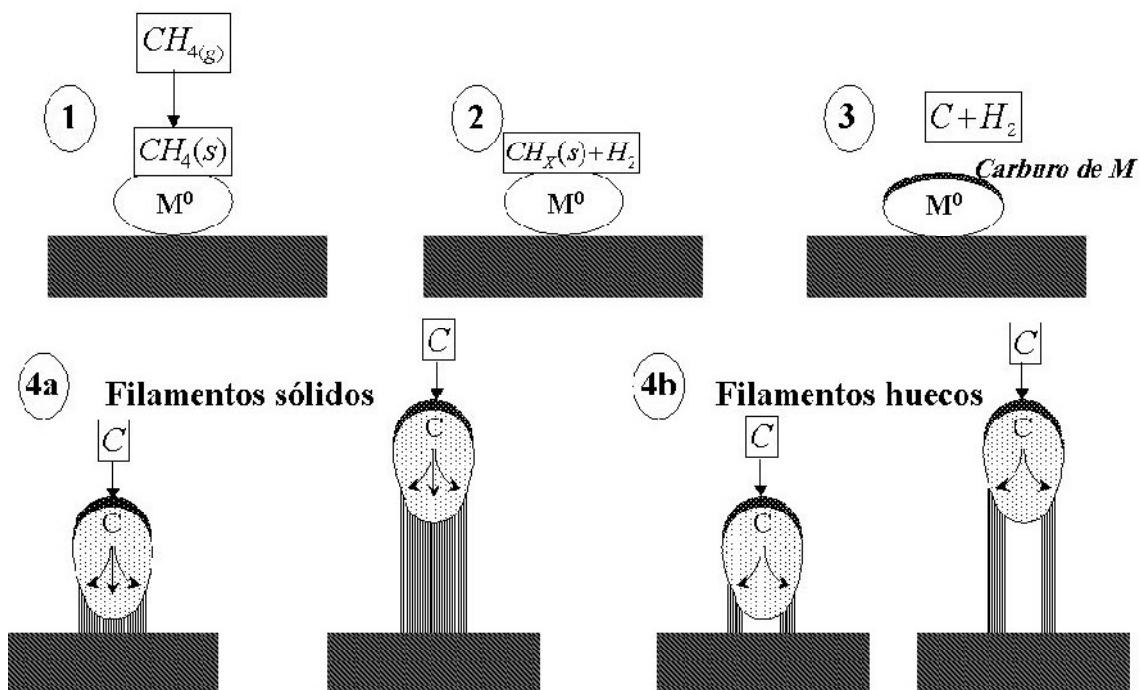


Figura 2.5- Mecanismos de crecimiento de nanofibras de carbono [14]

Oberlin y col. [17] llevaron a cabo en 1976 una serie de estudios sobre el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas mediante técnicas de caracterización microestructural. La deposición pirolítica de carbono es responsable del engrosamiento de los filamentos, y dicho proceso de engrosamiento es análogo al proceso de crecimiento, y en consecuencia muy difícil de evitar. Una vez que el proceso de crecimiento llega a su término tiene lugar el proceso de engrosamiento pirolítico, responsable de un aumento continuado del diámetro de los filamentos de carbono.

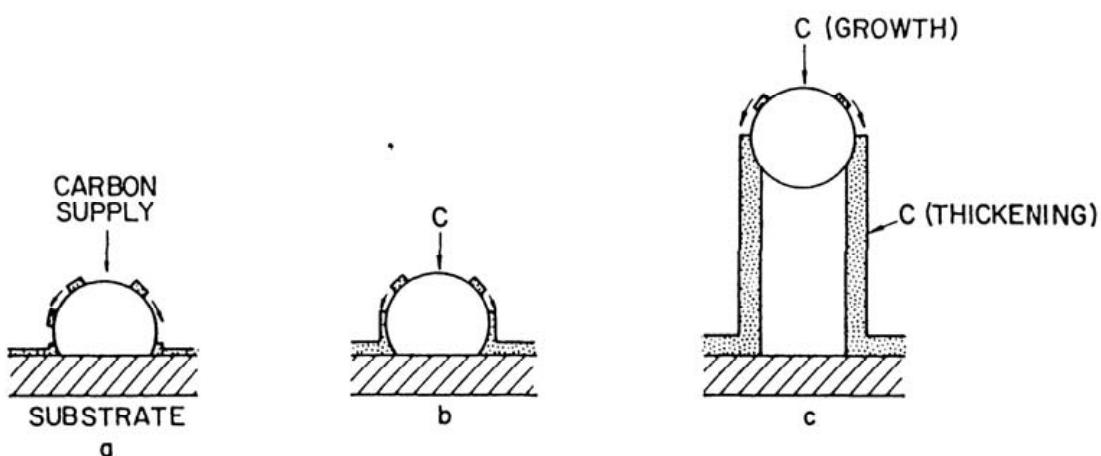


Figura 2.6- Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas, propuesto por Oberlin [17]

Por otro lado, Baker [18] estudió el crecimiento de los filamentos de carbono por microscopía electrónica, en atmósfera controlada, a partir de la pirólisis de acetileno sobre partículas de níquel. Como conclusión, propuso un modelo de crecimiento basado en la difusión de carbono a través de las partículas catalíticas. El proceso de crecimiento de los filamentos se detiene cuando la partícula catalítica se desactiva, es decir, cuando sus centros activos son recubiertos por un exceso de carbono.

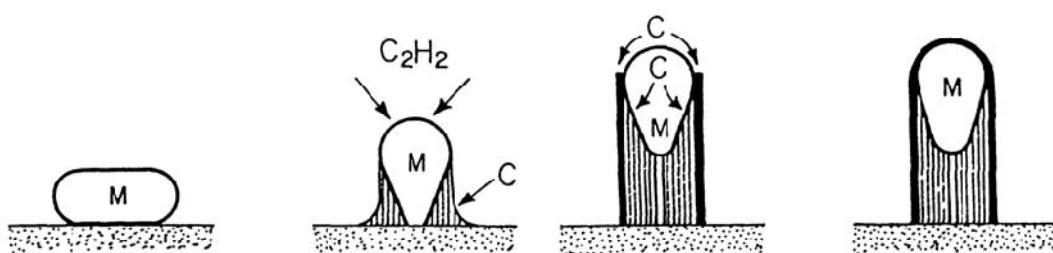


Figura 2.7- Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuesto por Baker [18]

2.4.3. *Procesos de fabricación*

Las técnicas de producción de filamentos o nanofibras de carbono vienen siendo investigadas de forma intensiva desde hace más de treinta años, mediante la fabricación de filamentos de carbono, utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro. Esta fabricación constaba de dos etapas: la primera de alargamiento de los filamentos desde la partícula catalítica, y la segunda de engrosamiento por deposición química de carbono desde la fase gaseosa.

Se denominan fibras de carbono crecidas en fase de vapor o VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) a los filamentos anteriores (SWNT, MWNT, NFC) que hayan incrementado su diámetro por deposición de carbono no catalítico sobre su superficie. Se pueden llegar a alcanzar diámetros de varias decenas de micrómetros.

Por lo tanto, las nanofibras de carbono son producidas a partir de la descomposición de hidrocarburos gaseosos sobre partículas catalíticas metálicas. Se trata de un proceso de producción muy diferente al de las fibras de carbono convencionales, donde se parte de un material precursor, bien de origen polimérico o bien a partir de breas. Además, las fibras de carbono utilizadas como refuerzo en materiales compuestos suelen ser sometidas, después de su fabricación, a un tratamiento superficial que facilitará su incorporación a la matriz del material compuesto. Existen diferentes procesos para la producción de nanofilamentos de carbono. A continuación se describen los métodos de fabricación más importante:

- **Ablación laser**

La ablación láser consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor. Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce nanotubos monocapa con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor [19].

- **Descarga en arco eléctrico**

La corriente típica para producir un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito era de unos 100 amperios y, paradójicamente, lo que se pretendía era producir fullerenos. La descarga se produce entre dos electrodos enfrentados dentro de una

atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa, la cual hace sublimar los átomos de carbono, de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de estos.

En un arco abierto al aire, y a presión normal, (una atmósfera) el electrodo positivo alcanza una temperatura de unos 3000 °C. El rendimiento típico, usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos monocapa como multicapa de una longitud típica de unas 50 µm.

Esta técnica es el método más importante usado en la síntesis de nanotubos, puesto que fue la primera en la que la producción de esta forma alotrópica era apreciable [20].

- Deposición Catalítica en fase vapor (CVD)

Existen dos tipos de Deposition catalitoca en fase vapor.

En primer lugar las nanofibras de carbono, al igual que los nanotubos de carbono, pueden ser fabricadas por CVD sobre un sustrato donde son depositadas las partículas precursoras de los mismos. Dicho proceso de producción es discontinuo, ya que es necesaria la separación posterior de las nanofibras producidas del sustrato. Este método consta esencialmente de tres etapas en serie. La primera etapa consiste en la reducción del catalizador. Después se introduce al reactor una mezcla de la fuente de carbono (un hidrocarburo o CO) e H₂ y se incrementa la temperatura a la que se desean formar los filamentos (entre 500 y 1100°C). A partir de este momento comienza la nucleación y crecimiento de la fibra, a medida que la fuente de carbono se va descomponiendo y difundiendo a través del catalizador. La orientación de la "alfombra" de fibra formada está influenciada por la gravedad y por el sentido del flujo a través del lecho. La velocidad de crecimiento de las fibras puede ser de varios milímetros por minuto. Si se desea engrosar el filamento catalítico para la producción de VGCF micrométrica, existe una tercera y última etapa donde se corta el flujo de hidrógeno y se mantiene el de la fuente carbonosa.

La segunda variante con que cuenta la tecnología de producción de las nanofibras de carbono consiste en la técnica del catalizador flotante. Los compuestos generadores de partículas catalíticas metálicas y los gases de reacción 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

nanofibras de carbono a partir de los gases. Así, cuando alcanzan el colector a la salida del horno se han producido nanofibras 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 nanofibras de carbono, que en cantidades masivas presentan a simple vista el mismo aspecto que el negro de carbono o que la fibra de carbono comercial molida, es decir, de un material pulverulento negro muy fino y con una densidad aparente muy baja. La calidad estructural de las nanofibras de carbono es inferior a la de los nanotubos, pues mientras estos últimos presentan los planos basales muy bien ordenados, las nanofibras crecidas mediante la técnica del catalizador flotante muestran una estructura más irregular, los planos basales más desordenados, así como una mayor proporción de carbono amorfico y pirolítico. No obstante, la facilidad de producción en continuo de las nanofibras por la técnica del catalizador flotante, frente al método discontinuo del catalizador soportado en substrato fijo, hace que el precio de este tipo de nanofibras sea sensiblemente inferior para aplicaciones que admiten las imperfecciones estructurales intrínsecas a este método de fabricación [21-22].

En nuestro caso, el proceso utilizado para la producción de nanofilamentos es la Descomposición Catalítica de Metano (DCM).

2.4.3.1. *Descomposición Catalítica de Metano (CDM)*

La Descomposición Catalítica de Metano se propone como una de las alternativas más atractivas para la producción de H₂, y por lo tanto de energía, en un futuro próximo, ya que es el único proceso de producción de H₂ a partir de combustibles fósiles que permite una producción limpia, libre de CO₂. Además, se produce conjuntamente material carbonoso nanoestructurado con un alto valor añadido [23].

Esta reacción no es un proceso nuevo, sino que ha existido durante décadas con el objetivo de producir negro de humo (“Thermal Black process”) para cauchos o pigmentos, mientras que el hidrógeno que se producía servía como combustible suplementario para el proceso [24].

2.4.3.1.1. Descripción del proceso. Aspectos termodinámicos

La descomposición catalítica de metano permite obtener en una sola etapa hidrógeno y carbono. Es un proceso que tiene lugar a altas temperaturas, según la reacción:



Se trata de una reacción endotérmica y la energía necesaria para producir un mol de H₂ es de 37.8 kJ/mol. El proceso es sencillo, y requiere elevadas temperaturas, en torno a los 1100°C, por lo que para disminuir esas temperaturas se necesita el uso de catalizadores, que además hacen que la cinética aumente y disminuya la energía de disociación de los enlaces C-H, haciendo que el proceso discorra a temperaturas entre 600-900°C [25].

Esta reacción requiere un aporte de energía, por lo que según la procedencia de esta energía, existirá o no, una emisión de CO₂ de manera indirecta. En la Figura 2.8, se muestra el esquema del proceso de la Descomposición Catalítica del Metano:

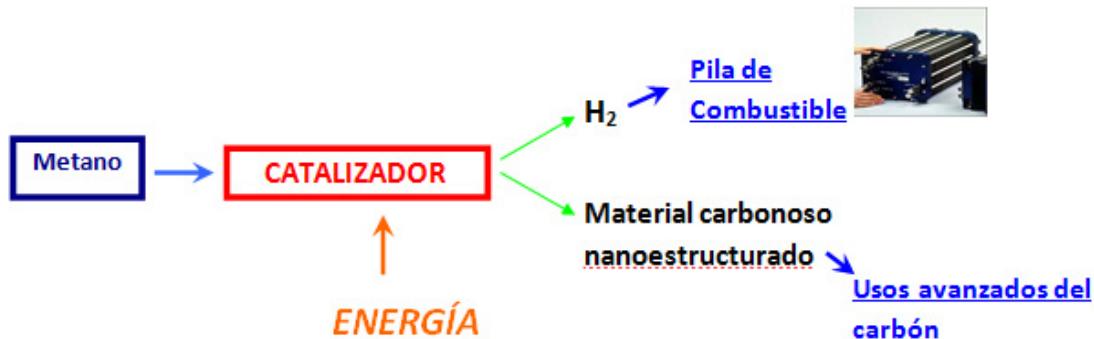


Figura 2.8- Esquema proceso DCM

2.4.3.1.2. Tipos de catalizadores

Para llevar a cabo la DCM se pueden emplear dos tipos de catalizadores diferentes: carbonosos y metálicos.

- Catalizadores carbonosos:

Los catalizadores carbonosos son más duraderos, tienen mayor disponibilidad y menor coste que los catalizadores metálicos. Además no sufren envenenamiento por azufre como ocurre con los metálicos, por lo que no requieren proceso de

desulfuración, y pueden soportar temperaturas mucho mayores. La descomposición del metano tiene lugar sobre las partículas de carbón catalíticamente activas con la consiguiente producción de hidrógeno y carbono depositado en la superficie de las partículas del carbón original. Sin embargo, una de sus mayores desventajas es que las conversiones que se alcanzan no son muy altas.

Se pueden utilizar una gran variedad de catalizadores carbonosos de diferente origen y estructura, como pueden ser carbonos activos (AC), negros de humo (CB) o “carbón blacks”, grafitos microcristalinos y nanoestructuras de carbono [26].

- **Catalizadores metálicos:**

Los catalizadores metálicos son más efectivos que los carbonosos ya que presentan valores más altos de conversión y ofrecen una mayor actividad catalítica. Presentan envenenamiento por azufre, por lo que hay que someter a la corriente alimentada (gas natural) a un proceso de limpieza por el proceso de desulfuración. Además, presentan temperaturas óptimas de trabajo menores que los catalizadores carbonosos, entorno a los 700°C. La estructura del carbono producido puede determinarse en función de las condiciones de operación y la composición de la fase activa del catalizador metálico, obedeciendo a una estructuración molecular mayor que en el caso de catalizadores carbonosos, se puede producir la formación de un compuesto de mejores y más variadas propiedades y, por tanto, de mayor valor comercial. La separación del catalizador y el material carbonoso nanoestructurado producido es difícil.

Con el objeto de reducir la temperatura máxima en la CDM, se han usado numerosos catalizadores basados en distintos metales de transición. La principal característica de la acción catalítica es que el carbono se deposita sobre las partículas metálicas formando estructuras que se denominan nanofibras de carbono. La desactivación del catalizador ocurre cuando las partículas metálicas son encapsuladas por capas graffíticas no reactivas. La descomposición de metano sobre catalizadores metálicos puede producir también otras formas de carbono, incluyendo carbono grafitico, turboestrático y cabídico, que ocurre usualmente a elevadas temperaturas y viene acompañado por una rápida desactivación del catalizador debido al bloqueo de sus centros activos por depósitos de carbono. En todos los casos, el carbono producido ha de ser quemado y eliminado de la superficie del catalizador para regenerar su actividad inicial.

Los catalizadores basados en Ni son muy interesantes, ya que tienen una elevada actividad catalítica y la capacidad de producir nanofibras de carbono (CNF) a temperaturas moderadas (500-700°C). El níquel es la fase metálica activa en la mayoría de catalizadores comerciales de descomposición de metano, debido a su alta actividad por centro metálico superficial, a su estabilidad y sobre todo a su bajo precio. Los catalizadores basados en Fe, operan de forma efectiva en rangos de temperatura mayores, tienen menos eficacia y pueden catalizar la formación de CNT.

La fase activa del catalizador se compone de óxidos metálicos (NiO, FeO...) dispersados sobre el soporte (Al₂O₃, MgO, SiO₂...) que han de ser reducidos a la forma metálica (Ni, Fe...) antes de la reacción de descomposición de metano. La reducción de los óxidos metálicos se lleva a cabo con H₂ gas antes de la reacción. La descomposición del metano es catalizada por la fase activa en forma metálica.

Durante el transcurso de la reacción (después de un máximo inicial) se produce el agotamiento de la fase metálica catalíticamente activa en una etapa de descomposición estable en la que el carbono producido bloquea los centros activos del catalizador. El carbono se deposita sobre la superficie del catalizador desactivándolo, así que para regenerar su actividad catalítica, se pueden aplicar varios métodos: quemar el carbono para separarlo del catalizador o gasificar con vapor para producir una cantidad adicional de hidrógeno [27].

2.4.3.1.3. Reactores

Para llevar a cabo la descomposición catalítica de metano a nivel industrial, se pueden utilizar varios reactores:

- Reactores de lecho fijo

Son simples y versátiles. Ampliamente utilizados en refinerías para la pirólisis de hidrocarburos. El principal problema que llevan es la deposición de carbono dentro de la zona de reacción. El carbono producido se adhiere a las paredes del reactor y son estas las que catalizan rápidamente la descomposición del metano, causando la rápida obstrucción del catalizador, por eso se usan materiales con mínima actividad catalítica a la descomposición de metano. Los más adecuados son los tubos de cerámica o cuarzo, en vez de los tubos de naturaleza metálica, ya que el hierro y sus aleaciones, son catalíticamente activos [29].

- Reactores de lecho fluidizado

Este sistema proporciona un flujo constante de sólidos, lo que lo hace particularmente adecuado para la continua adición o retirada de partículas de carbón desde el reactor. Este tipo de reactor es muy similar al proceso del craqueo catalítico del fuel, FCC, llevado a cabo en la industria petroquímica. En el reactor de lecho fluidizado, el lecho de finas partículas de carbón se comporta como un líquido proporcionando alta transferencias de calor y masa entre las partículas del catalizador y el hidrocarburo. Además, el uso de este reactor evita los problemas de aglomeración asociados típicamente al reactor de lecho fijo o tubular, por lo que resulta ser el más apropiado para la descomposición térmica catalítica [29].

- Reactores de lecho rotatorio.

El reactor de rotación es una unidad de transformación que gira sobre su eje en el que se produce una reacción entre el gas y los sólidos que fluyen a través de la unidad, por lo general a alta temperatura.

El reactivo gaseoso debe difundirse a través de la capa exterior límite en la superficie de rotación de los sólidos y, a continuación, a través del espacio vacío en la capa donde está la mayor parte del sólido. Este proceso de difusión reduce drásticamente la conversión de la reacción, a veces en un orden de magnitud inferior respecto a la de otros métodos de contacto. Esta resistencia a la difusión es claramente una desventaja en un reactor rotatorio en los casos en que el proceso involucre reacción química entre gases y sólidos.

En procesos como la Descomposición Catalítica de Metano (DCM) se han obtenido resultados muy satisfactorios de producción de NFC y NTC evitándose problemas asociados a la aglomeración del producto.

2.4.3.1.4. *Un subproducto muy valioso: Carbono*

La descomposición catalítica de metano trae consigo la producción de material carbonoso nanoestructurado, un subproducto con alto valor añadido. Este material carbonoso puede tener unas aplicaciones u otras, dependiendo de sus características que a su vez dependen de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción.

Se podría utilizar como aditivo en la industria del caucho, como agente reductor para la producción de aleaciones de hierro en la industria metalúrgica y química, como

soporte de catalizadores, en la fabricación de adsorbentes y carbones activos, como aditivo para materiales de carbono, composites de carbono, etc. La industria metalúrgica podría hacer uso así mismo del carbono producido en aplicaciones de alto interés tecnológico, como es la producción de carburos metálicos [28-29]. Los materiales carbonosos encuentran gran aplicación como materiales estructurales, poseen extraordinarias propiedades; elevada conductividad del calor, resistencia elevada a medios agresivos, baja sensibilidad a cambios bruscos de temperatura, etc.

Estos materiales carbonosos pueden ser fácilmente mecanizados por herramientas tradicionales. Hoy en día, los materiales de carbono grafitizados son usados en la industria de la construcción, revestimientos químicos y de equipamiento tecnológico, entre otras [24].

En un futuro se espera un incremento sustancial en el carbono destinado para la producción de carburos metálicos. Estos son ampliamente utilizados en la producción de nuevos materiales: el SiC y TiC como material refractario; CaC₂, SiC y Cr₂C₃ en la industria química; B₄C y ZrC en reactores nucleares; Be₂C y TiC en la industria aeronáutica; ZrC, TiC, Mo₂C y SiC en ingeniería electrónica; SiC y B₄C en la producción de abrasivos, etc [24].

Es muy probable que surjan otras aplicaciones totalmente nuevas, como sería la producción de adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno o la producción de electrocatalizadores para pilas de combustible. Este uso supondría un consumo muy elevado de carbono en un escenario en el que los vehículos utilizarán hidrógeno como combustible.

Cada año, la producción de estos materiales se incrementa, pero es muy difícil suponer que todo el carbono producido por la descomposición térmica catalítica será consumido. Una posible alternativa sería guardarlo para usos futuros, ya que el carbón posee ciertas características apropiadas para ello: es una sustancia relativamente inerte, ya que no reacciona con agua ni aire bajo condiciones suaves, su densidad es dos veces mayor que la del agua y puede ser conformado según convenga [29].

2.4.4. Post-tratamientos de nanofibras de carbono

Antes de que las fibras de carbono convencionales encontraran aplicaciones adecuadas como materiales estructurales de refuerzo, se hicieron unos esfuerzos

considerables para investigar cómo se podía llevar a cabo una modificación de su superficie que incrementara su adherencia con cada una de las matrices a reforzar y que permitiera por otra parte su manipulación sin alterar sus propiedades superficiales.

Una vez que los filamentos de carbono son producidos, deben ser sometidos a tratamientos posteriores de purificación, funcionalización o activación química para modificar su superficie de acuerdo con los requerimientos para sus aplicaciones industriales. Según la aplicación que se pretenda (refuerzo en materiales compuestos con matrices termoestables o termoplásticas, polímeros conductores, supercondensadores, baterías ión litio, etc.) será necesario un tratamiento u otro.

2.4.4.1. Purificación

2.4.4.1.1. Eliminación de volátiles, semivolátiles y hollín

Durante el crecimiento de la nanofibra a lo largo del reactor se forman una serie de compuestos secundarios, mediante reacciones de craqueo no catalítico de la fuente carbonosa. La mayoría de estos compuestos son hidrocarburos policíclicos aromáticos (“polycyclic aromatic hydrocarbons” - PAHs) de mayor o menor peso molecular, desde el benceno hasta el coroneno e incluso mayores, siendo el principal precursor de hollín el pireno [30]. A la salida del reactor estos compuestos condensarán sobre los filamentos formados o sobre las zonas frías del reactor.

Si este craqueo y posterior condensación tiene lugar en gran medida puede provocar que los filamentos de carbono no mojen adecuadamente el polímero para formar el material compuesto (composite), debido al carácter hidrófobo de este tipo de compuestos.

Por lo tanto, la eliminación de los PAHs sobre la superficie de las nanofibras de carbono es prioritaria por dos motivos fundamentales: 1) los PAHs confieren un alto grado de hidrofobicidad a la superficie de los filamentos, dificultando el mojado con el polímero en la formación de materiales compuestos y 2) por motivos de seguridad e higiene es importante reducir al máximo la presencia de este tipo de compuestos, debido a que muchos de ellos son cancerígenos.

Los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la de los puntos de ebullición de los diversos compuestos condensados, sobre la superficie de las

nanofibras, son efectivos para purificarlos [31]. Tomando como referencia el punto de ebullición del coroneno (525 °C), se puede considerar que un tratamiento en atmósfera inerte a 500°C elimina la práctica totalidad de volátiles y semivolátiles condensados sobre las nanofibras de carbono.

El hollín formado por CVD se podría eliminar mediante una oxidación selectiva con aire, CO₂ o H₂O₂, aprovechando la diferente reactividad del carbono amorfó y los filamentos grafíticos.

2.4.4.1.2. *Eliminación del catalizador*

La presencia del metal usado como catalizador (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt...) en las nanofibras es inherente al mecanismo de formación y no puede evitarse. Sin embargo, algunas de las aplicaciones industriales requieren que las fibras no tengan contenido en metal o que tengan la mínima cantidad posible.

Los métodos más comunes para la eliminación de metales en materiales carbonosos son los tratamientos con ácidos como el ácido clorhídrico. Otros tratamientos ácidos como el ácido nítrico y el ácido sulfúrico también eliminan parte del catalizador, pero al mismo tiempo modifican la química superficial de las nanofibras de carbono.

La eliminación de la totalidad del metal mediante tratamientos ácidos no es factible, ya que el metal ocluido dentro de los filamentos no se elimina fácilmente. Por ejemplo, para eliminar el metal ocluido dentro de MWNTs es necesario abrir los extremos del nanotubo multicapa con tratamientos más agresivos (NaOH) [32].

2.4.4.2. *Funcionalización*

Los tratamientos de funcionalización son ampliamente referenciados en la literatura para todo tipo de carbones, y también específicamente para nanotubos y nanofibras de carbono [33].

La adhesión de la superficie de la fibra con la matriz polimérica puede ser mejorada mediante el incremento de la superficie específica de la fibra, con la evidente consecución de más puntos de contacto entre la fibra y la matriz, o con la mejora de la interacción físico-química entre los dos componentes, fibras y matriz. Todas las fibras de carbono utilizadas en la industria son tratadas superficialmente. El tipo de

tratamiento superficial aplicado es un secreto de cada productor de fibras de carbono. Por otra parte, los tratamientos superficiales de dichas fibras pueden ser personalizados para el tipo de matriz polimérica utilizado. Los tratamientos superficiales de fibras de carbono más utilizados para la fabricación de materiales compuestos poliméricos pueden ser clasificados como se indica en la Figura 2.9 [34]. Estos tratamientos se clasifican en dos grandes grupos: oxidantes y no oxidantes. Los tratamientos no oxidantes se caracterizan por la deposición de formas de carbono activas sobre la superficie de las fibras. Para conseguir un buen efecto de refuerzo de la matriz polimérica se debe dar la posibilidad de una unión química entre los grupos superficiales de las fibras y los grupos funcionales de la matriz.

Los métodos más importantes para conseguir grupos funcionales en la superficie de las fibras de carbono son los tratamientos superficiales oxidantes, mediante los cuales se introducen grupos funcionales, tales como los hidroxilo (C-OH), los carbonilo (C=O) o los carboxilo (C-OOH).

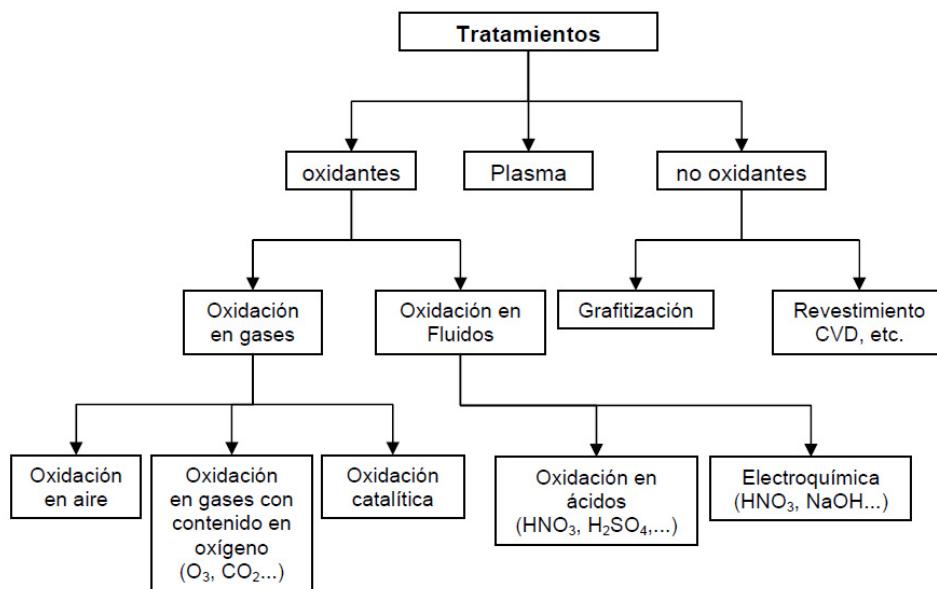


Figura 2.9- Posibles tratamientos superficiales de fibras de carbono [34]

2.4.4.3. Activación química

En el proceso de tratamiento térmico con KOH y/o NaOH se produce la purificación y activación de los filamentos de carbono, entendiendo la activación como un aumento de la superficie específica de los filamentos, es decir, se produce un desarrollo poroso en su estructura. El análisis de diferentes tipos de poros (forma y

tamaño) es importante para predecir sus aplicaciones. Por ello es necesaria una clasificación de los poros en función de su tamaño. Ha sido acordada internacionalmente por la IUPAC la siguiente clasificación en función del diámetro de poro: microporos (ancho inferior a 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y *macroporos* (superior a 50 nm).

La activación química produce una gran cantidad de defectos en las paredes de los filamentos de carbono, incluso hasta llegar a romperlos, generando fragmentos sueltos de filamentos. La alta eficiencia de este proceso es atribuida a reacciones redox entre los filamentos de carbón y el KOH y NaOH, seguido de una intercalación del Na y K entre los planos grafíticos.

Estos tratamientos son adecuados para la aplicación de materiales como supercondensadores, donde se requiere por un lado una alta conductividad eléctrica, y por otro, una elevada porosidad [32-35].

2.4.4.4. *Grafitización. Tratamientos térmicos*

Después de la DCM se obtienen las denominadas fibras de carbono de uso general (FCUG). Para obtener fibras de carbono de altas prestaciones (FCAP), fibras de carbono conductoras (FC) o fibras de grafito (FG) es necesario someter las FC a tratamientos térmicos adicionales a temperaturas que pueden variar entre los 1500 y los 3000 °C, que les confiere un orden cristalino tridimensional que puede observarse mediante difracción de rayos X.

La grafitización se hace a temperaturas superiores a los 1500°C y durante esta etapa aumenta el grado de orientación preferida de los cristales tipo grafito dentro de las fibras. El aumento del módulo a través de una mayor temperatura de grafitización generalmente resulta en una disminución de la resistencia a la tensión y viceversa. Cuando el módulo aumenta junto con la grafitización, resulta en un aumento de conductibilidad térmica y eléctrica.

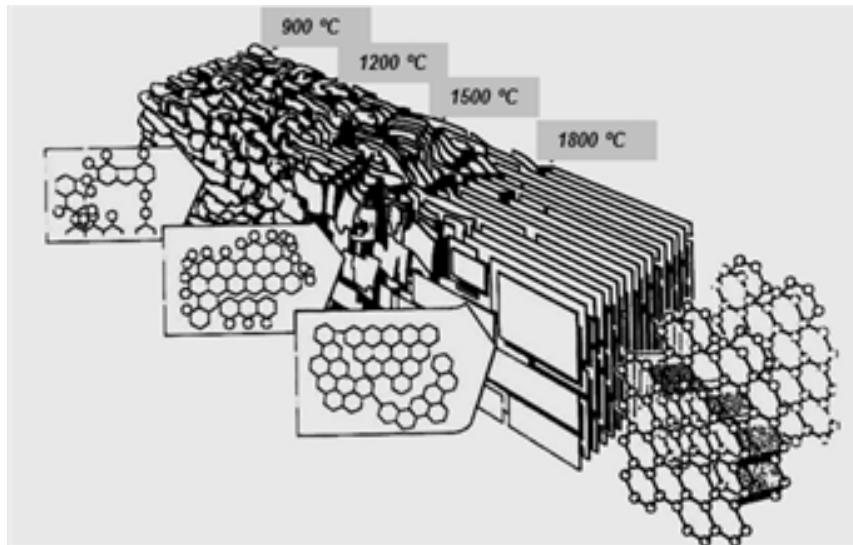


Figura 2.10- Transformación de un carbón no grafítico (pero grafitable) en un carbón grafítico por un proceso de grafitización

Si aumentamos la escala y nos fijamos ahora en unas cuantas láminas grafíticas (planos basales) podemos dividir a los carbones en: carbones grafíticos, sustancias formadas por el elemento carbono en la forma de grafito, independientemente de la presencia de defectos estructurales, carbones no grafíticos, sustancias que están constituidas principalmente por el elemento carbono, la estructura presenta un orden bidimensional de átomos de carbono en láminas planas hexagonales, pero no hay ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión (dirección c) aparte del hecho de que las láminas sean más o menos paralelas.

A su vez, los carbones grafíticos pueden ser: grafitizables, es decir, carbón no grafítico que se convierte en carbón grafítico mediante un tratamiento térmico de grafitización, y no grafitizables, que son aquellos en los que el carbón no grafítico que no se puede transformar en carbón grafítico mediante un simple tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3000 °C a presión atmosféricas o presiones inferiores a la atmosférica.

2.4.5. *Aplicaciones de las nanofibras de carbono*

Cada uno de los tipos de nanofilamentos de carbono tiene unas aplicaciones específicas que son conferidas por su morfología. Los filamentos de carbono de estructura grafítica (SWNT, MWNT, NFC) comparten muchos campos de aplicación,

mientras que las VGCF tienen un campo de aplicación algo más reducido. Este apartado se centra en las aplicaciones presentes y futuras de las NFC.

Existen una serie de aplicaciones para las cuales el único requerimiento añadido del material, una vez producido, es un proceso de limpieza y funcionalización, ya que sobre las nanofibras se deposita un recubrimiento muy fino de compuestos policíclicos aromáticos condensados durante el proceso de producción. Esta deposición tiene lugar durante el proceso de enfriamiento del gas que acompaña a las nanofibras en el sistema de recogida de producto.

Tales aplicaciones son principalmente las relacionadas con la introducción de las NFC en matrices poliméricas, debido a la capacidad de las nanofibras de impartir propiedades térmicas y eléctricas, a la actuación de las nanofibras como moderadoras del coeficiente de expansión térmica, y a la capacidad de reforzar una determinada matriz [37].

2.4.5.1. *Aditivo para conferir conductividad eléctrica en materiales poliméricos*

Las nanofibras de carbono tienen la capacidad de establecer redes conductoras altamente eficaces a bajas concentraciones, en matrices poliméricas [38]. Además, las muestras fabricadas con matrices poliméricas cargadas con nanofibras de carbono presentan acabados superficiales de calidad superior a las muestras fabricadas con cargas conductoras alternativas, tales como las fibras de carbono convencionales, las fibras metálicas o el negro de humo. De esta forma, es posible fabricar piezas reciclables con capacidad de conducir o disipar cargas eléctricas, para aplicaciones tales como depósitos de combustible, piezas de plástico pintables por el método electrostático, polímeros con capacidad de apantallamiento electromagnético, etc.

Debido a sus propiedades y a su alto grado de enmarañamiento, las nanofibras de carbono también pueden ser utilizadas para impartir conductividad eléctrica en adhesivos y pinturas, sin que tenga lugar un aumento significativo de la viscosidad y sin perder procesabilidad en el sistema polimérico. Además, las nanofibras de carbono también imparten capacidad anticorrosiva y lubricante, incluso a altas temperaturas. Los compuestos poliméricos con bajo contenido en nanofibras de carbono tienen prácticamente la misma procesabilidad que las matrices sin carga, siendo posible

producir piezas con propiedades mecánicas similares, incluyendo la resistencia a impacto, al del material original. Por otra parte, a diferencia de las fibras micrométricas convencionales, las nanofibras de carbono son menos orientables en la dirección del flujo durante el llenado del molde. Por tanto, las propiedades de las piezas moldeadas tienden a ser isótropas. El grado de conductividad eléctrica alcanzado al cargar una determinada matriz con CNF depende de las propiedades morfológicas y estructurales de las CNF, del porcentaje de carga utilizado y del tipo de procesado requerido para fabricar el material compuesto, así como en cierta medida de las características propias de la resina de la matriz. Existe una gran dependencia entre el grado de conductividad eléctrica alcanzado y el método de procesado del material compuesto.

Hay tres aplicaciones principales relacionadas con las propiedades de conductividad eléctrica de los materiales compuestos de matriz polimérica con contenido en nanofibras de carbono (Figura 2.11):

- La primera de ellas es la *disipación de electricidad estática*. Estas aplicaciones están relacionadas con casos en los que es necesario evitar eventuales descargas eléctricas, como por ejemplo en líneas de combustible o en equipos electrónicos sensibles. Los valores de resistividad eléctrica requeridos para estas aplicaciones ($\rho \leq 10^{10}$ Ohm·cm) son fácilmente alcanzables incluso para niveles de carga de nanofibras de carbono extremadamente bajos.
- La segunda de las aplicaciones es el *pintado electrostático* de paneles, por ejemplo, para la industria del automóvil. Para que la superficie sea pintable por este método se debe alcanzar una resistividad eléctrica en el rango de 10^4 – 10^6 Ohm·cm. Esta resistividad puede alcanzarse para un tanto por ciento de carga de CNF relativamente bajo.
- La tercera aplicación es el *apantallamiento de radiación electromagnética*. Para satisfacer los requerimientos necesarios para esta aplicación es necesario alcanzar una resistividad eléctrica del orden de 1 Ohm·cm o inferior. En la actualidad se está experimentando un rápido incremento en el desarrollo de materiales avanzados para aplicaciones de apantallamiento electromagnético.

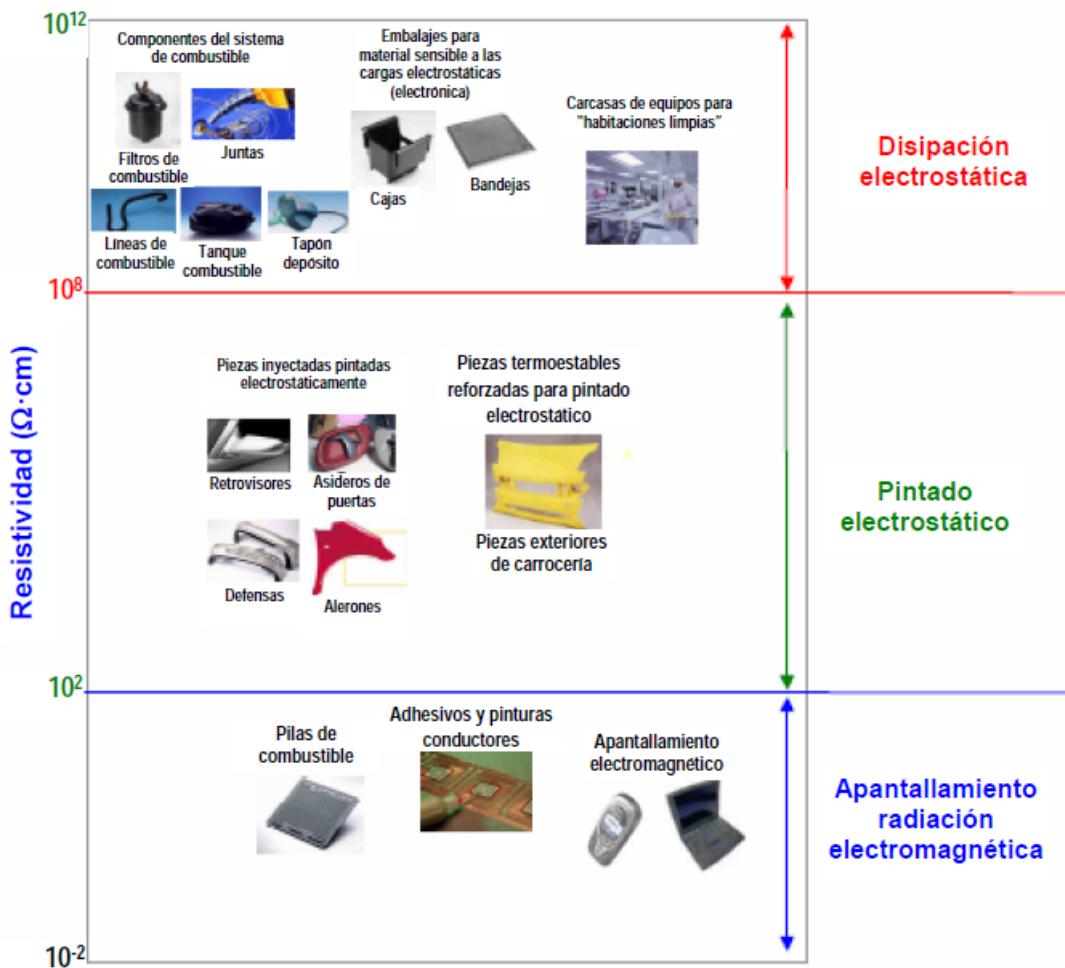


Figura 2.11- Resistividad eléctrica de composites [38]

2.4.5.2. Utilización en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía

La nueva generación de baterías de ión litio, recargables y de alta energía, están siendo objeto de una gran actividad investigadora en la actualidad. Estos sistemas de almacenamiento de energía requieren de un material para el ánodo que presente conductividad eléctrica, una superficie específica alta, y la capacidad para intercalar iones de litio fácilmente y de forma reversible. Las nanofibras de carbono son un candidato perfecto para esta aplicación, siendo ésta la principal aplicación que está siendo desarrollada en Japón para este material, debido a su alta conductividad eléctrica, a su pequeño diámetro y a su estructura grafítica altamente ordenada. Asimismo, las nanofibras de carbono también pueden ser utilizadas en el cátodo de las baterías para incrementar la conductividad eléctrica de los óxidos metálicos empleados. Otra aplicación para las nanofibras de carbono es su utilización en los denominados supercondensadores o ultracondensadores [39].

2.4.5.3. *Aplicaciones futuras*

Existen otro tipo de aplicaciones para las nanofibras de carbono muy atractivas por el alto volumen de mercado o por su carácter innovador, si bien la utilización de las mismas en este tipo de aplicaciones requiere de un abaratamiento del proceso de producción del material y/o de procesos posteriores de tratamiento superficial específicos.

Las aplicaciones de los materiales compuestos en la construcción suponen una parte muy significativa del mercado de los mismos, y dicha relevancia se considera que irá incrementándose en los próximos años. El mercado para el cemento mejorado es especialmente importante para las estructuras de alto coste, donde el ciclo de vida del material es importante. Las nanofibras de carbono tienen ventajas particulares en este tipo de matrices, debido a que sus dimensiones le permiten su inclusión en el procesado del mismo, y debido a su alto grado de enmarañamiento y formación de agregados, los cuales pueden evitar la propagación de microgrietas. Otra de las propiedades que hacen atractivas las nanofibras de carbono en este mercado es su capacidad para impartir conductividad eléctrica a bajos niveles de carga y por sus propiedades anticorrosivas. También se ha desarrollado aplicaciones en las que se utilizan dispositivos basados en nanofibras de carbono como sensores, biosensores y actuadores [40].

Otra posible aplicación de las nanofibras de carbono que está generando una gran controversia es su capacidad para almacenar hidrógeno y metano [41]. Para esta aplicación es necesario que el material presente una relación alta de superficie frente a volumen, así como de un control exquisito de sus propiedades estructurales y superficiales. El pequeño diámetro de las nanofibras de carbono y la posibilidad de modificar su estructura variando los parámetros de fabricación del material, llevan a que parte de la comunidad científica sea optimista con respecto a esta aplicación.

Algunos investigadores han demostrado que las nanofibras de carbono pueden ser también utilizadas como soporte de catalizadores [42-43]. Sin embargo, para lograr este objetivo es necesario abaratar el proceso de producción y modificar considerablemente el estado superficial de las nanofibras, para así conseguir una dispersión adecuada de los catalizadores sobre las nanofibras de carbono.

La calidad de las nanofibras de carbono como material de refuerzo en materiales compuestos, así como la capacidad de impartir conductividades eléctrica y

térmica en matrices aislantes, es previsiblemente inferior a la de los nanotubos de carbono. Sin embargo, la capacidad mundial de producción de nanofibras de carbono es superior en varios órdenes de magnitud a la capacidad de producción de nanotubos de carbono. Este hecho es incluso más notable si se considera el precio de venta del material. Las nanofibras de carbono suelen ser más baratas que los nanotubos de carbono. A partir de estas consideraciones, y a pesar de la necesidad de renunciar a cierto nivel de calidad de producto cuando se fabrican nanofibras de carbono de forma masiva, en lugar de nanotubos de carbono, se considera mucho más atractiva desde un punto de vista industrial, la investigación en el campo de la aplicación en materiales compuestos de las nanofibras de carbono que la de los nanotubos de carbono, por disponibilidad del material y por precio.

En los últimos años está creciendo, tanto la utilización de nanofibras como de nanotubos de carbono. Las expectativas de crecimiento, tanto de la producción de nanotubos y nanofibras de carbono como de sus aplicaciones son elevadísimas. Dicho crecimiento se verá incrementado a medida que se posean nanofibras con propiedades específicas y controlables, o nanofibras que puedan dispersarse tanto en polímeros como en otros medios.

3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En los siguientes apartados se expondrá todo lo relativo al procedimiento experimental. Se explicará el fundamento teórico en el que se basa el sistema experimental, los materiales empleados, la preparación de los composites, la medición de la conductividad eléctrica y las técnicas de caracterización físico-química.

3.1. *Medida de la conductividad eléctrica*

3.1.1. *Fundamento Teórico de la medida*

En la Figura 3.1 se muestra el circuito eléctrico diseñado para la determinación de la resistencia de la muestra (R_m). Aplicando un potencial determinado (E_a) al circuito y midiendo directamente los valores de caída de potencial VC_1 y VC_2 , siendo R_c una resistencia eléctrica calibrada, la resistencia de la muestra (R_m) se puede determinar cómo:

$$R_m = \frac{VC_1}{VC_2} \cdot R_c$$

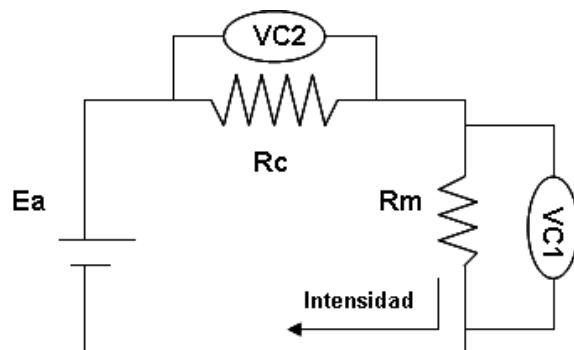


Figura 3.1- Circuito eléctrico del sistema de medida de conductividad eléctrica

En realidad, esta resistencia R_m engloba a la de la muestra (R'_m) y a las externas (R_{ext}), de manera que hay que eliminar la contribución de las resistencias externas. Para ello hay que realizar un ensayo en blanco con el mismo procedimiento descrito pero sin muestra entre los dos electrodos, de tal manera que:

$$R'_m = R_m - R_{ext}$$

Una vez conocida la resistencia de la muestra (R'_m) y conocidos los factores geométricos, área de contacto y espesor de la muestra, la conductividad eléctrica se calcula con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R'_m \cdot A}$$

dónde:

σ : conductividad eléctrica de la muestra (S/cm)

ρ : resistividad eléctrica de la muestra ($\Omega \cdot \text{cm}$)

e: espesor de la muestra (cm)

R'_m : resistencia de la muestra (Ω)

A: sección de la columna de muestra (cm^2)

3.1.2. **Medición de conductividad eléctrica**

3.1.2.1. **En polvo**

La conductividad eléctrica de las muestras de nanofilamentos en polvo se ha determinado con el sistema de medición que aparece en la Figura 3.2.



Figura 3.2- Esquema y equipo experimental de medida de conductividad eléctrica

El dispositivo consiste en un cilindro de PVC de 8 mm de diámetro interno y de 60 mm de longitud. El material a analizar se introduce en su interior y se presuriza mediante un pistón de acero, que se encuentra en contacto con dos bases de latón conectadas al circuito eléctrico, y aisladas del resto del sistema por dos láminas de polimetilmetacrilato (PMMA).

La presión es ejercida por una prensa hidráulica manual Specac Atlas Series. Mediante un software diseñado para este dispositivo, se hacen pasar corrientes eléctricas a través de la muestra, desde 10 hasta aproximadamente 15 mA con una fuente de alimentación ARRAY 3645. De esta forma se mide la diferencia de potencial eléctrico entre las bases de latón con un multímetro digital ARRAY M3500A de 6 ½ dígitos. La altura de la columna de la muestra se mide con un micrómetro digital Mitutoyo para cada presión ejercida.

Para cada muestra de nanofilamentos se han medido conductividades eléctricas utilizando cantidades entre 0,15 y 0,20 g, bajo 14 presiones distintas comprendidas entre 0,5 y 80 MPa. Previamente, para cada tanda de medidas, se realiza la medición del blanco (sin material carbonoso) con el fin de restar la contribución de la resistencia de carácter óhmico del circuito externo.

3.1.2.2. *En composite*

Para llevar a cabo la medición de la conductividad eléctrica de los composites es necesario en primer lugar prepararlos. Dicha preparación aparece detallada posteriormente en el apartado 3.3 “Preparación de materiales compuestos”. La conductividad eléctrica de los composites se ha determinado con el dispositivo que aparece en la Figura 3.3.

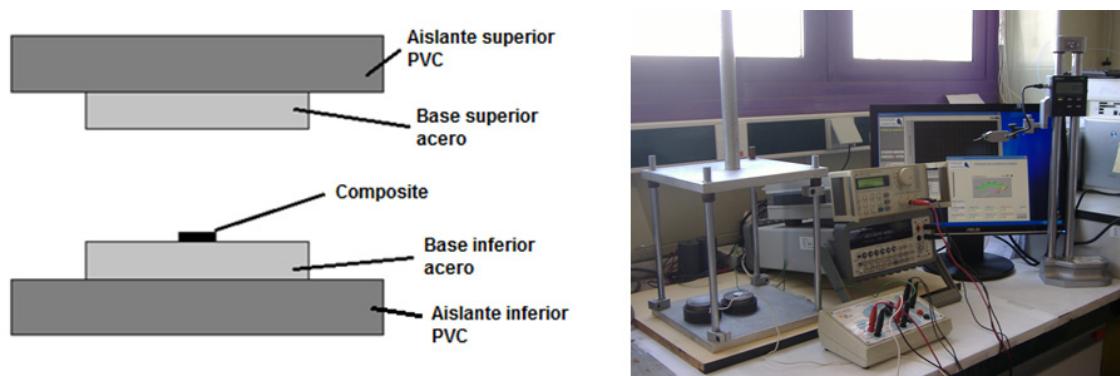


Figura 3.3- Esquema de medida de conductividad eléctrica

La pastilla a analizar se introduce entre las dos bases conectadas al circuito eléctrico. Se baja la plataforma para que los electrodos (bases) hagan contacto con la pastilla y se procede a realizar la medida.

Como se ha comentado en la medida de material carbonoso en polvo, con el software indicado, se hacen pasar corrientes eléctricas a través de la muestra con la fuente de alimentación ARRAY 3645. Se realizan 3 barridos. El espesor de la pastilla se mide con un micrómetro digital Mitutoyo. El diámetro de las pastillas se corresponde con el de los moldes, 16 mm.

Tabla 3.1- Contenido en nanofilamentos (wt.%) de las pastillas preparadas

	Catalizador	%NFC								
		0,5	0,75	1	1,5	2	4	6	8	10
Fe:Al ST	Fe:Al	X	-	X	-	X	X	X	X	X
Fe:Al 1500	Fe:Al	X	-	X	-	X	X	X	X	X
Ni:Cu:Al ST	Ni:Cu:Al	X	-	X	-	X	X	X	X	X
Ni:Cu:Al 1500	Ni:Cu:Al	X	-	X	-	X	X	X	X	X
Ni:Cu:Al 2000	Ni:Cu:Al	X	-	X	-	X	X	X	X	X
Ni:Cu:Al 2400	Ni:Cu:Al	X	-	X	-	X	X	X	X	X
PR-24-PS-ST	-		X	X	X	X	X	X	X	X
PR-24-XT-LHT	-		X	-	X	X	X	X	-	-
PR-24-XT-HHT	-		X	X	X	X	X	X	-	-

3.2. Materiales empleados

Los composites preparados están formados por tres componentes. Dos de ellos forman parte de la matriz polimérica y el tercero se corresponde con los nanofilamentos de carbono.

3.2.1. Matriz polimérica

Como matriz polimérica se ha utilizado la resina epoxi comercial “Triepox L, M” de la marca GAIRESA, formada por la resina (Componente 1) y el endurecedor (Componente 2). La relación de mezcla (Componente 1:Componente 2) de ambos componentes viene determinado por el fabricante y se corresponde con 2.31:1 en peso y 1.90:1 en volumen.

3.2.2. Material carbonoso

Se han utilizado 3 tipos de nanofilamentos para la preparación de composites, sintetizados en el ICB y comerciales (Pyrograph) [44]. En el caso de los materiales de carbono producido en el ICB, podemos distinguir dos tipos diferentes en función del catalizador empleado. El primer tipo de material carbonoso fue obtenido en un reactor

rotatorio, empleando un catalizador de $\text{Fe}_2\text{Al}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50). El segundo tipo de material carbonoso fue obtenido en un reactor de lecho fluidizado utilizando un catalizador Ni:Cu:Al (78:6:16). En ambos casos las relaciones entre los distintos tipos de elementos presentes en los catalizadores son molares.

La instalación de DCM en lecho fluidizado, cuyo diagrama se representa en la Figura 3.4, está constituido por un reactor con diámetro interno de 0.065 m y 0.8 m de altura, fabricado en Kanthal. La placa perforada, mecanizada con orificios de 1 mm, divide el reactor en dos partes. Se complementa con un sistema de medida y control de flujo de gases de entrada y de temperatura, medidores de presión (ΔP) y presión absoluta en el lecho del reactor.

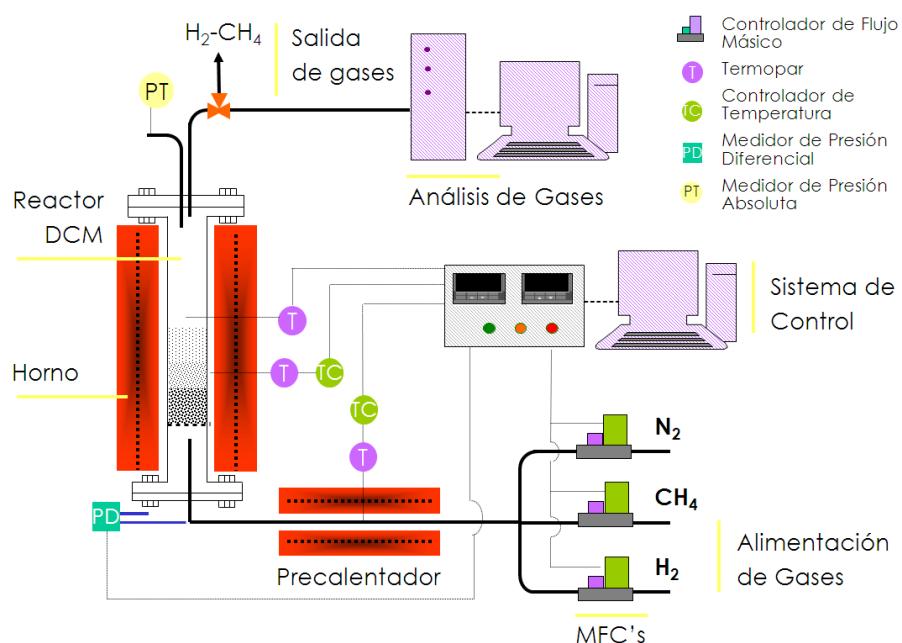


Figura 3.4- Diagrama instalación de DCM en lecho fluidizado

En la Figura 3.5 se muestra una imagen del sistema experimental destacando las partes más importantes.

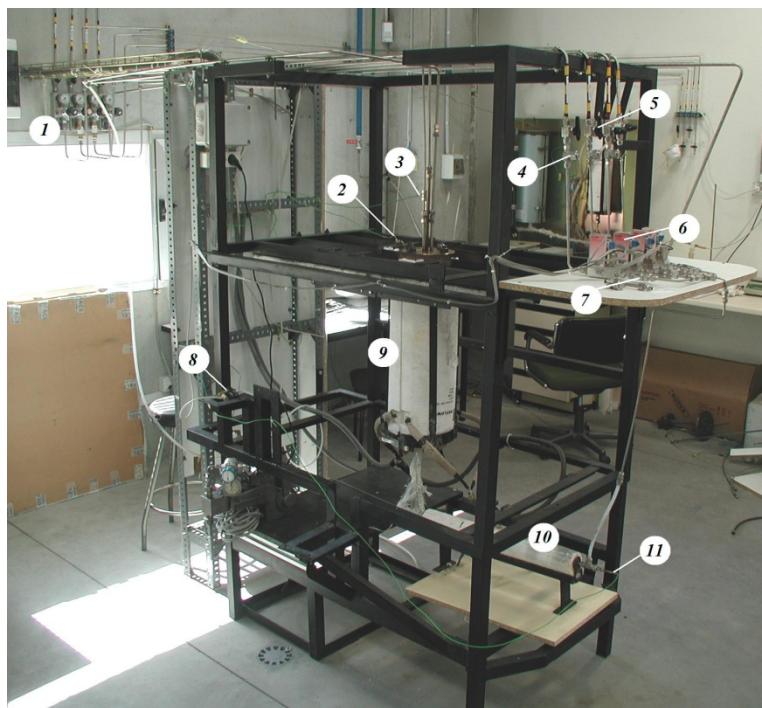


Figura 3.5- Instalación de DCM en lecho fluidizado

- 1) Línea de suministro de gases entrada a la planta (N_2 , H_2 y CH_4)
- 2) Termopar controlador de temperatura en el reactor
- 3) Termopar medidor de temperatura en el reactor
- 4) Filtro en T
- 5) Válvulas de bola
- 6) Medidores/Controladores de flujo de gas (N_2 , H_2 y CH_4)
- 7) Válvulas antirretorno
- 8) Medidor de ΔP en el lecho
- 9) Horno + reactor tubular de Kanthal
- 10) Horno precalentador
- 11) Controlador de temperatura del precalentador

La instalación de DCM en lecho rotatorio, cuyo diagrama aparece reflejado en la Figura 3.6, está constituido por un reactor tubular de lecho rotatorio, integrado en un horno y conectado mediante un sistema de engranajes a un motor, el cual permite que el reactor pueda girar. Se complementa con un sistema de medida y control de flujo de gases de entrada y de temperatura, medidores de presión (ΔP) y presión absoluta en el lecho del reactor.

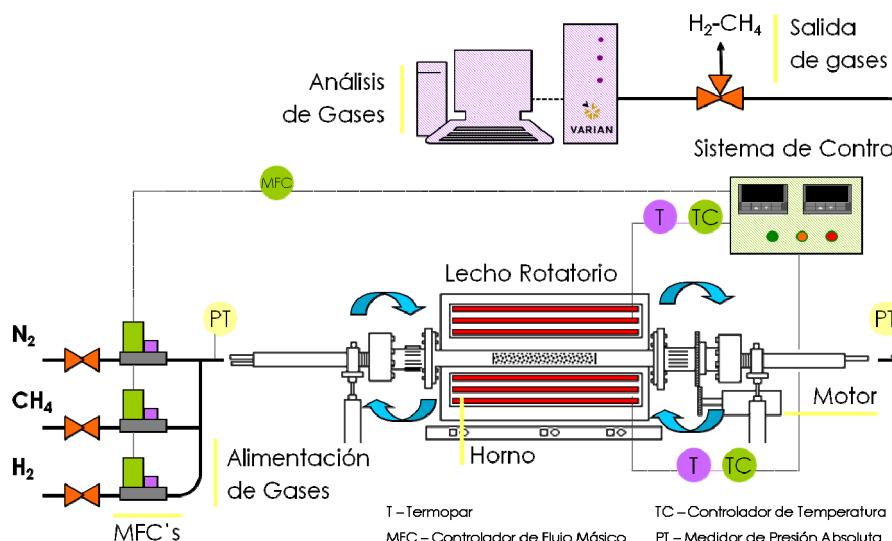


Figura 3.6- Diagrama instalación de DCM en lecho rotatorio

En la Figura 3.7 se muestra una imagen del sistema experimental destacando las partes más importantes.

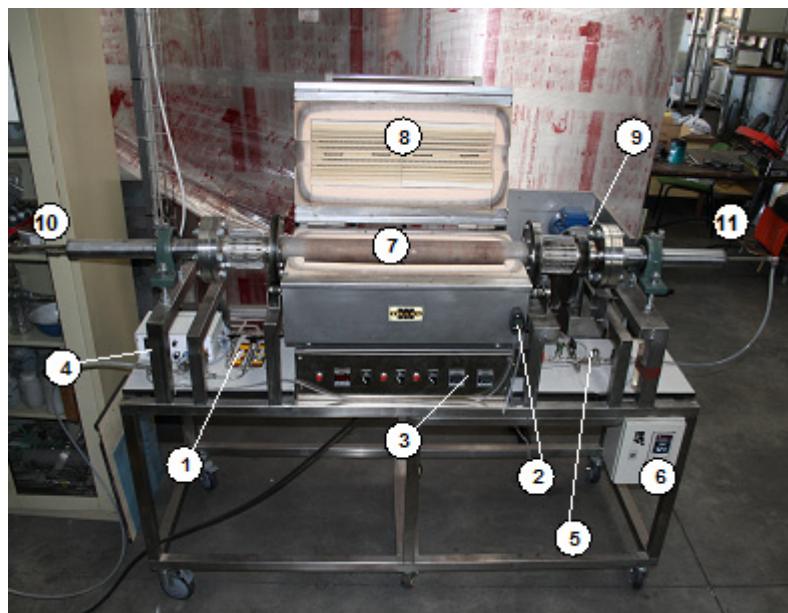


Figura 3.7- Instalación de DCM en lecho rotatorio

- 1) Línea de suministro de gases de entrada a la planta (N_2 , H_2 y CH_4)
- 2) Medidor de presión diferencial.
- 3) Termopar medidor de la temperatura del horno.
- 4) Medidor/Controlador del flujo de gas (N_2 , H_2 y CH_4).

- 5) Filtro, válvula para la toma de muestras y salida de gases.
- 6) Medidor/Controlador del sistema de giro.
- 7) Reactor.
- 8) Horno.
- 9) Motor acoplado a un engranaje para aportar el giro.
- 10) Entrada de gases a reactor y entrada de termopar interno.
- 11) Salida de gases del reactor.

Como se comentó anteriormente, a lo largo del Proyecto Fin de Carrera, se han empleado tres tipos diferentes de nanofilamentos de carbono. En el caso de los nanofilamentos producidos en el ICB, se pueden diferenciar en función del catalizador empleado durante el proceso de la DCM.

El material carbonoso nanoestructurado obtenido mediante DCM en lecho fluidizado a 700°C, sobre un catalizador de Ni:Cu:Al (79:6:16), presenta una estructura en forma de nanofibras de carbono (NFC) de tipo Fishbone [45]. De forma complementaria, algunas de las NFC producidas se sometieron a un proceso de grafitización en el Instituto Nacional del Carbon (INCAR).

En el caso del material carbonoso obtenido en el reactor rotatorio sobre catalizador de Fe:Al (50:50), se observó la formación de nanotubos de carbono (NTC) de pared múltiple [46]. Al igual que en el caso de las NFC producidas con el catalizador de Ni:Cu:Al, algunos NTC fueron tratados a distintas temperaturas mediante un proceso de grafitización.

Finalmente el tercer grupo de nanofilamentos de carbono se corresponde con las nanofibras de carbono comerciales de la marca Pyrograf®-II, obtenidas a partir de deposición en fase de vapor (CVD) empleando hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Al igual que en los casos anteriores, se adquirieron nanofibras de carbono tratadas térmicamente y sin tratar.

A continuación se detallan las condiciones de preparación y tratamiento térmico posterior de los diferentes nanofilamentos utilizados (Tabla 3.2):

Tabla 3.2- Condiciones de operación para la producción de las NFC

ID. NFC	Reactor	Catalizador	Alimentación	T ^a DCM (°C)	Tratamiento térmico (°C)
Fe:Al ST	Rotatorio	Fe:Al	Metano	800	NO
Fe:Al 1500	Rotatorio	Fe:Al	Metano	800	1500
Ni:Cu:Al ST	Fluidizado	Ni:Cu:Al	Metano	700	NO
Ni:Cu:Al 1500	Fluidizado	Ni:Cu:Al	Metano	700	1500
Ni:Cu:Al 2000	Fluidizado	Ni:Cu:Al	Metano	700	2000
Ni:Cu:Al 2400	Fluidizado	Ni:Cu:Al	Metano	700	2400
PR-24-PS-ST	CVD	Fe	PAH	-	NO
PR-24-XT-LHT	CVD	Fe	PAH	-	1500
PR-24-XT-HHT	CVD	Fe	PAH	-	3000

ST: Sin tratamiento térmico

PAH: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Anteriormente se ha comentado en varias ocasiones, que los nanofilamentos de carbono obtenidos tras DCM en el ICB, fueron sometidos a un tratamiento térmico. Dicho tratamiento se corresponde con un tratamiento de grafitización, que consiste en aplicar temperaturas superiores a los 1500°C a los nanofilamentos para conseguir que aumente el orden estructural de los materiales, adoptando estructuras de tipo graftítico.

La grafitización de los materiales de partida (nanofibras de carbono) se llevaron a cabo en un horno eléctrico trifásico Xerion, provisto de un programador de temperatura Eurotherm 2704 que permite controlar la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y el enfriamiento del horno (Figura 3.8).



Figura 3.8- Horno eléctrico de grafitización del INCAR

El horno tiene un sistema externo de refrigeración *Rittal* que alimenta las camisas de agua de la cámara de calentamiento y de los contactos eléctricos, manteniendo la temperatura de la misma por debajo de 35 °C. La parte interna del horno, es de grafito, material adecuado para trabajar a altas temperaturas, y está rodeada de fieltró de grafito que actúa como aislante térmico, evitando el sobrecalentamiento de las camisas de agua exteriores que refrigeran el horno. El horno lleva una resistencia de grafito de sección cilíndrica. La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar Ni/Cr tipo K localizado en la zona central de la cámara de calentamiento, y un pirómetro óptico *KELLER* modelo PZ30, capaz de medir temperaturas hasta 3000 °C a través de un tubo de grafito que atraviesa la pared del horno a la misma altura que el termopar. Cuando el horno alcanza 950 °C, el termopar se retira automáticamente del interior de la cámara de calentamiento, al mismo tiempo que el pirómetro entra en funcionamiento.

La muestra (0,5 – 4 g) se deposita en un portamuestras de grafito cilíndrico que se introduce en el horno, el cual se cierra herméticamente mediante un sistema de anclajes. A continuación y como paso previo al tratamiento térmico, se procede al purgado del horno mediante sucesivos ciclos de vacío/flujo de Ar con la finalidad de garantizar la ausencia de oxígeno en su interior. Las muestras fueron tratadas en flujo de Ar (~ 2 l/min) a temperaturas entre 1500 y 3000 °C, utilizando rampas de

calentamiento de 50 °C/min, 100 °C/min, 25 °C/min y 10 °C/min en los intervalos de temperatura de 20-700 °C, 700-1000 °C, 1000-2000 °C y 2000-2900 °C, respectivamente, y tiempos de estancia de 1h [36].

3.3. Preparación de materiales compuestos

Los composites preparados, se caracterizan por el contenido en material carbonoso nanoestructurado (NFC y NTC) que deseamos añadir a la matriz polimérica. La relación entre el componente 1 y el componente 2, respecto a la resina epoxi (Tipo G), viene determinada por el fabricante.

Por otra parte se registran todos los composites preparados, anotando: fecha, tipo de resina, tiempo de curado, tiempo de postcurado, % NFC y tipo de fibras entre otras. Este registro puede encontrarse en el apartado 7.2. de los Anexos.

Cronológicamente, el proceso de fabricación de composites se desarrolla de acuerdo a las siguientes etapas:

- Pesado de la cantidad del material carbonoso requerido, mediante balanza analítica (Figura 3.9.1) y adición al vaso de precipitados del componente 1 de la resina epoxi mediante balanza granatario (Figura 3.9.2).
- Agitación manual de la mezcla resultante evitando la formación de burbujas de aire.
- Mezcla y dispersión de los nanofilamentos mediante introducción de la mezcla en baño de ultrasonidos durante 30 minutos a temperatura ambiente (20°C). Se debe tener especial cuidado en que el agua del baño de ultrasonidos no entre dentro de los vasos de precipitados, porque esto podría llegar a causar la polimerización de los nanofilamentos.
- Preparación de los recipientes de molde para la preparación de composites. Los moldes son tubos de acero cilíndricos. Antes del vertido del composite líquido en los moldes es necesaria la aplicación de un desmoldeante por las paredes interiores del molde que facilite la retirada del composite tras el postcurado (Figura 3.9.4).

- Tras los 30 minutos de ultrasonidos se añade el componente 2 de la resina epoxi en la balanza granatario (Figura 3.9.3), y se agita manualmente. Posteriormente se introduce la mezcla en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos [47]. Se vierte en los moldes el composite líquido (mezcla de los tres componentes) y se deja secar durante 24 horas a temperatura ambiente (etapa de curado). Posteriormente se procederá a la etapa de postcurado en la estufa a 70°C durante 5 horas.
- Se retira el composite de los moldes, y se cortan pastillas con un espesor entre 1 y 3 mm (Figura 3.9.5).
- Finalmente, se lima la pastilla para que la superficie sea lo más uniforme posible por las dos caras. Luego se limpia con agua milli-Q. Una vez que este seca, se pintan las dos caras con pintura de plata “Silver conductive Paint” para poder realizar la medida de conductividad, con especial cuidado en no pintar los bordes de la pastilla (Figura 3.9.6).

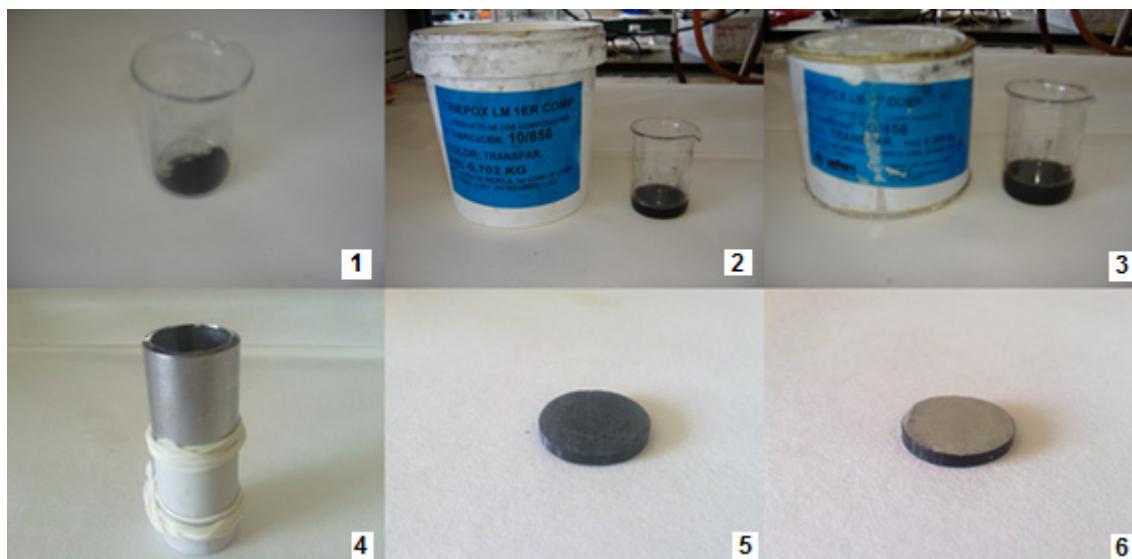


Figura 3.9- Vaso con NFC (1), Vaso con NFC + componente 1 (2), Vaso con nanofibras de carbono + componentes 1 y 2 (3). Molde del composite (4), pastilla sin pintar (5), pastilla pintada (6)

3.4. Técnicas de caracterización

El material carbonoso producido en la DCM, se ha caracterizado mediante diferentes técnicas analíticas para estudiar sus propiedades físico-químicas. Las técnicas empleadas para la caracterización han sido la microscopía electrónica de

barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), adsorción de N₂ a 77 K, espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), análisis elemental y medida de densidad.

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos en tres dimensiones. El único requisito de la muestra es que sea buena conductora eléctrica, si no es así es necesario recubrirla con una película conductora metálica o de carbono.

El funcionamiento de dicha técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra realizando un barrido. La interacción entre el haz y la superficie produce distintas formas de radiación, siendo las dos más importantes los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía que son emitidos por los átomos más externos de la muestra como resultado de la colisión del haz incidente. Los segundos son electrones del haz incidente que han sido reflejados en la superficie de la muestra. La intensidad de ambas emisiones depende del ángulo que se forma entre la superficie y el haz incidente, es decir, de la topografía de la muestra. Dicha señal de electrones es recogida por un detector y amplificada, siendo reproducida en forma de imagen en blanco y negro con una resolución entre 3 y 20 nm dependiendo del equipo. El equipo de microscopía de barrido se muestra en la Figura 3.10 [1]:



Figura 3.10- Microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-3400N (servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC))

3.4.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es, fundamentalmente, una técnica de caracterización estructural de sólidos. La longitud de onda de los rayos X empleados (0,15406 nm en este estudio) es del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina. En los experimentos de difracción, las muestras policristalinas se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo (como en nuestro caso), mientras que para una aclaración precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal. El equipo empleado para analizar las muestras carbonosas nanoestructurales es el que aparece en la Figura 3.11 [1].

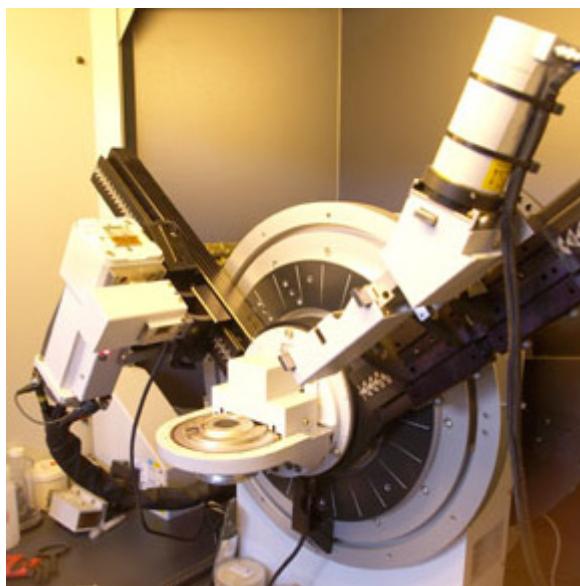


Figura 3.11- Difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2 (servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC))

3.4.3. *Fisisorción de nitrógeno*

Este tipo de análisis se utiliza para conocer la superficie específica de un compuesto. En nuestro caso se analizará los datos empleando la ecuación BET, que son las iniciales de los inventores de este tipo de análisis, Brunauer, Emmett y Teller [47].

La técnica se basa en la adsorción física de una molécula de gas inerte de N₂ a baja temperatura (77K) sobre una superficie sólida, obteniéndose así la isoterma de adsorción que permite evaluar la superficie total específica de la muestra, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros [1].

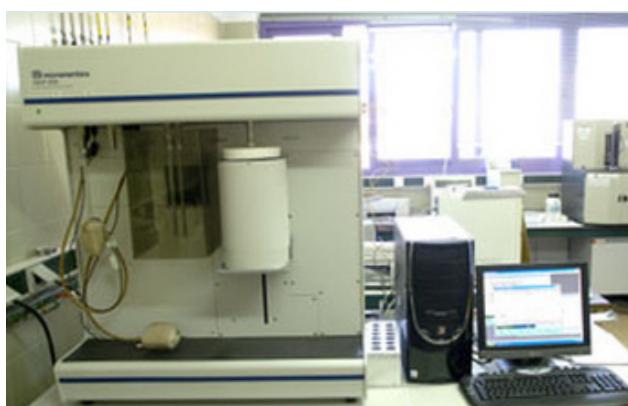


Figura 3.12- Equipo de adsorción de gases Micromeritics ASAP 2020 (servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC))

3.4.4. *Análisis Multielemental Inorgánico*

La Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) es una técnica de análisis multielemental inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/L – mg/L), utilizando una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para disociar los átomos o iones que constituyen la muestra excitándolos a un nivel donde emiten luz de una longitud de onda característica.

Su principal característica es que posee unos límites de detección para la mayoría de los elementos de unas pocas ppb–ppt que la hace ideal para el análisis de elementos traza.

La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados

mediante un analizador y detectados donde se mide la intensidad de luz emitida y calcula la concentración de la muestra.

Ofrece una estimación de todos los elementos presentes en la muestra y el orden de concentración en el que se encuentra cada uno de ellos. Determina qué elementos son mayoritarios, minoritarios o traza [1].



Figura 3.13- Espectrómetro de emisión atómica ICP Jobin Ybon 2000 de configuración radial (servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC))

3.4.5. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas.

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un analizador Carlo Erba 1108 y un analizador Termo Flash 1112 para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno con un rango de detección desde 0,05% hasta 99,95% [1].



Figura 3.14- Analizador Carlo Erba 1108 y un analizador Termo Flash1112 para la determinación de carbono, hidrogeno, nitrógeno, azufre y oxigeno (servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC))

4.- RESULTADOS

4.1. Caracterización de los nanofilamentos de carbono

4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación se adjuntan fotografías de los nanofilamentos de carbono (NFC y NTC) sin tratamiento térmico, correspondientes a las sintetizadas en el ICB a partir de los catalizadores de Fe:Al y Ni:Cu:Al y a la comercial PR-24.

- NTC (catalizador: $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50))

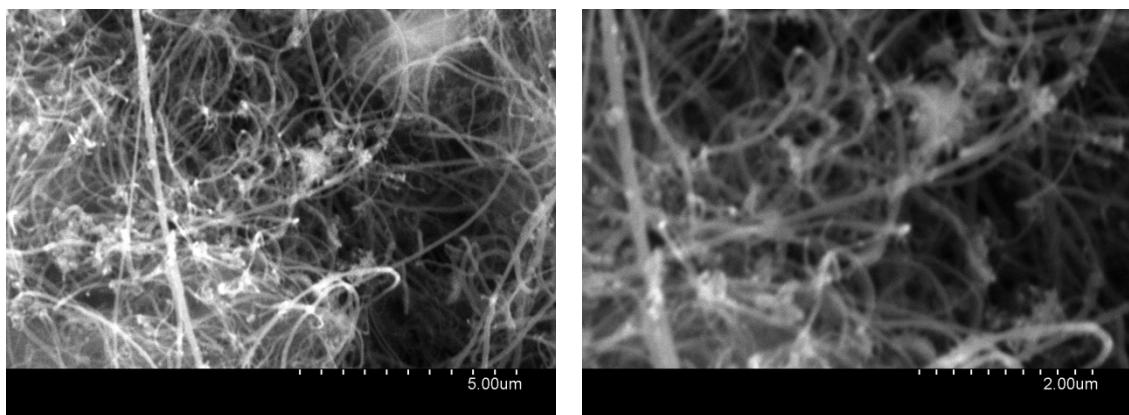


Figura 4.1- NTC (catalizador Fe:Al), aumentos izda.: 10000 y dcha.: 20000

En la Figura 4.1 se muestran las imágenes SEM del material carbonoso nanoestructurado producido durante la DCM empleando un catalizador basado en Fe:Al. Se observa la formación de nanofilamentos de carbono que emergen de las partículas de hierro, ya clasificados como NTC en estudios anteriores [46].

- NFC (Catalizador: Ni:Cu:Al (78:6:16))

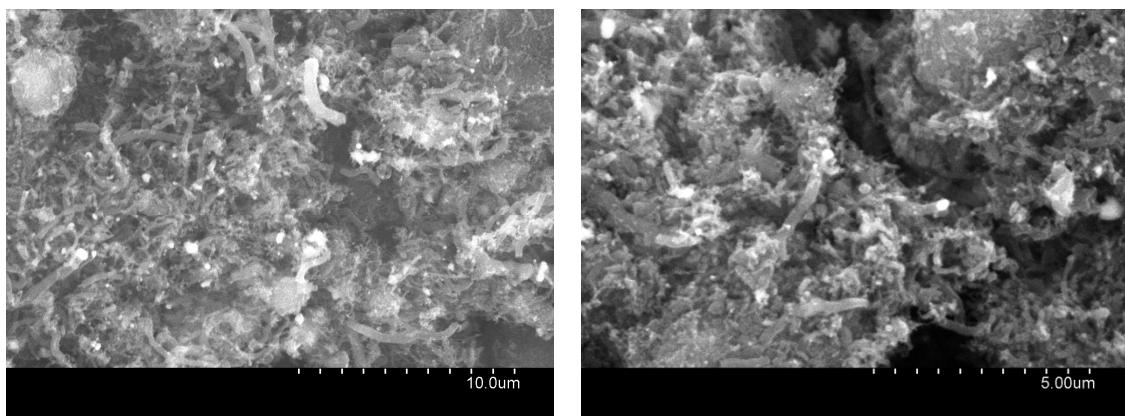


Figura 4.2- NFC (catalizador Ni:Cu:Al), aumentos izda.: 5000 y dcha.: 10000

La Figura 4.2 muestra imágenes SEM obtenidas para el carbón depositado sobre el catalizador Ni:Cu:Al. Se observa la formación de largos nanofilamentos de carbono que emergen de las partículas de níquel, coexistiendo con recubrimientos uniformes de carbono amorfóso sobre dichas partículas. Estas estructuras de carbono se identificaron como NFC de tipo fishbone en estudios anteriores [15].

Independientemente del catalizador empleado, se observa que el carbono depositado forma nanoestructuras tubulares. Aunque existen diferencias morfológicas significativas en función del catalizador utilizado. Al comparar las imágenes de las muestras obtenidas con catalizadores Fe:Al y Ni:Cu:Al, en el segundo de los casos, se observa mayor heterogeneidad en cuanto a los diámetros de las nanofibras formadas, siendo éstos mayores en su conjunto. Las estructuras filamentosas obtenidas con el catalizador Fe:Al presentan, además de buena homogeneidad de diámetros, escasa o nula presencia de aglomerados. Todo lo contrario resulta en el caso del material obtenido con el catalizador Ni:Cu:Al, en el cual se observa que el material se encuentra considerablemente más compactado o aglomerado.

- NFC comercial PR-24

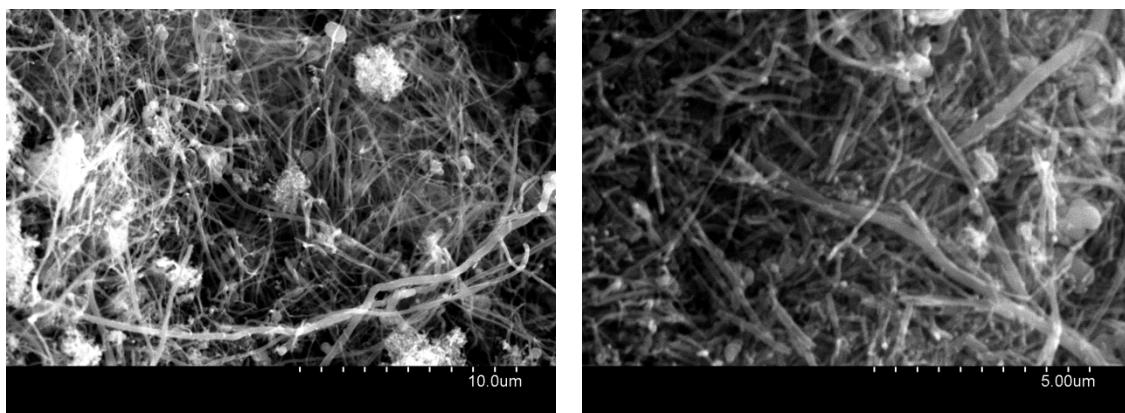


Figura 4.3- NFC comercial PR-24-ST, aumentos izda.: 5000 y dcha.: 10000

Se puede observar que las NFC comerciales sin tratamiento térmico (PR-24-ST) están formadas por filamentos largos y bastante diferenciados. Estas NFC presentan un menor contenido metálico, como se verá en el apdo. 4.1.4., lo que podría explicar la formación más homogénea de nanofilamentos.

Con el fin de apreciar el efecto del tratamiento térmico en la morfología general de los nanofilamentos de carbono formados, se comparan las fotografías SEM de las NFC comerciales sin tratamiento térmico y bajo dos tratamientos térmicos (1500 y 3000°C).

- Comparación entre NFC comerciales PR-24

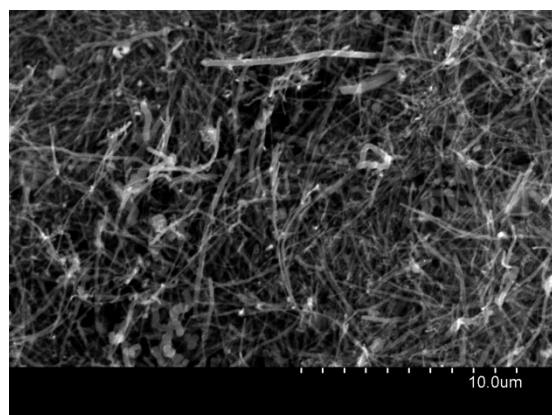


Figura 4.4- NFC comercial PR-24-ST, aumentos: 5000

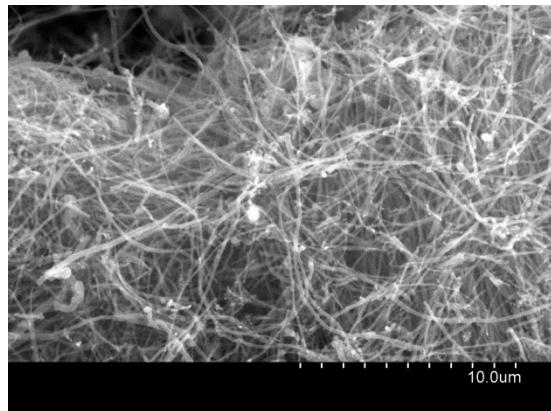


Figura 4.5- NFC comercial PR-24-LHT, aumentos: 5000

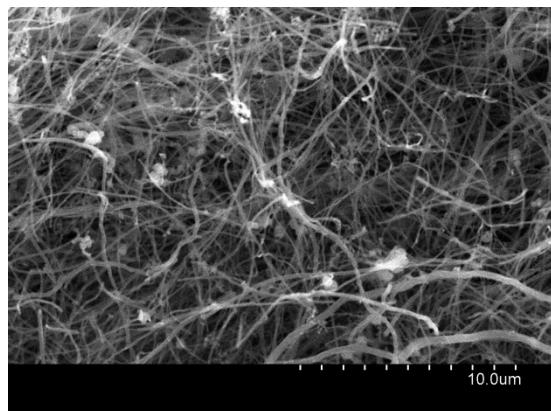


Figura 4.6- NFC comercial PR-24-HHT, aumentos: 5000

En el caso de las nanofibras comerciales sin tratamiento térmico (PR-24-ST), se observan largos filamentos que tienen un diámetro medio de aproximadamente 100 nanómetros [44]. Conforme aumenta la temperatura de tratamiento (1500°C y 3000°C) se puede observar que los filamentos se encuentran menos aglomerados y su longitud aumenta.

- Composite con NFC de Ni:Cu:Al

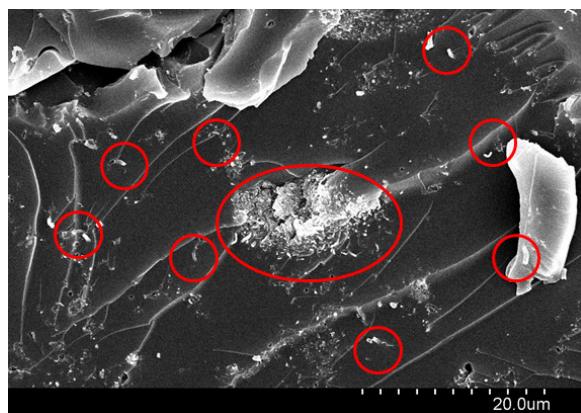


Figura 4.7- Composite de NFC de Ni:Cu:Al, aumentos: 2500

En la Figura 4.7 se observa que las nanofibras que forman parte del composite aparecen formando aglomeraciones (gran cumulo de nanofibras en la parte central) y pequeños filamentos dispersos por todo el composite que no entran en contacto unos con otros (pequeños círculos rojos).

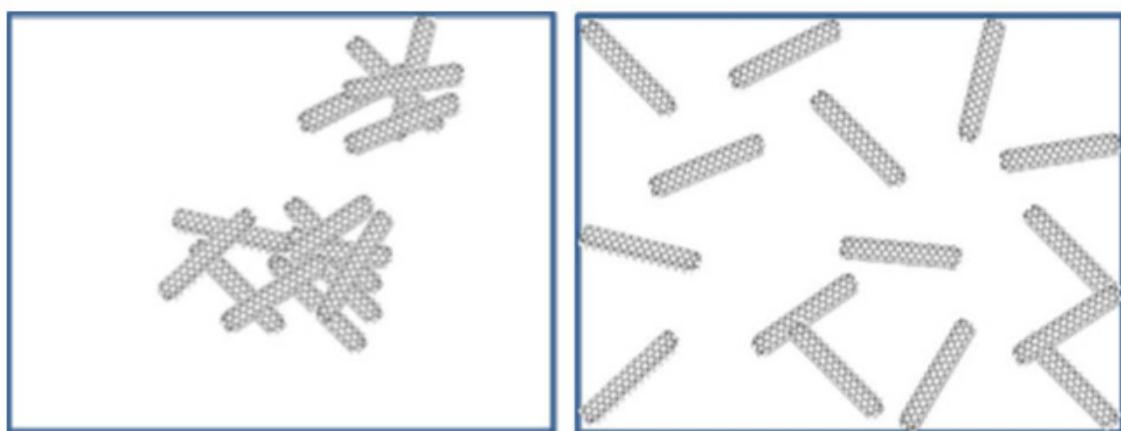


Figura 4.8- Distribucion y dispersión no deseables de nanofilamentos

En la Figura 4.8 se pueden observar los dos tipos de dispersión de nanofibras de carbono que se muestran en la Figura 4.7. En el primero se ve como las nanofibras tienen una mala distribución y dispersión, por lo que no serán buenas para favorecer la conductividad como se explicará más adelante. En el segundo esquema, se ve una buena distribución y dispersión de las nanofibras pero sin que llegue a producirse contacto entre ellas, por lo que no serán buenas conductoras de la electricidad [49].

4.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Se han analizado mediante difracción de rayos X los materiales carbonosos con el fin de caracterizarlos cristalográficamente. Los datos aportados por el Servicio de Análisis han sido el ángulo de difracción (θ) y la anchura a altura media (FWHM), correspondientes al plano 002 del pico del grafito.

La distancia entre las capas de grafenos (d_{002}) de las nanofibras es algo mayor que en un grafito perfecto (0,3354 nm). De manera que, cuanto más se acerque el valor d_{002} al valor del grafito, mayor será el ordenamiento del material, consiguiendo así mejores propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

Para calcular el espaciado interplanar (d_{002}) se ha utilizado la Ley de Bragg, está relaciona el angulo de difracción con la distancia entre planos, mientras que para calcular el tamaño del dominio cristalino (L_c) que está relacionado con FWHM se ha empleado la ecuación de Debye-Sherrer aplicada a la banda 002. Además se muestra el grado de grafitización (g) de las muestras, calculado a partir de la ecuación de Mering y Maire (válido para $0,3354 \leq d_{002} \leq 0,3440$ nm) [50-51].

- Ecuación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2ds\sin(\theta)$$

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 de Debye-Sherrer

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta_1 \cos(\theta)}$$

donde: λ : longitud de onda de los rayos X (0,15406 nm)

L_c : tamaño de dominio cristalino (nm)

$\beta_1/2$: FWHM del pico C(0 0 2) (rad)

θ : ángulo de difracción (rad).

- Ecuación de Mering-Marie

$$d_{002} = 0,3354 + 0,0086(1 - g)$$

donde: d_{002} : distancia entre capas de grafenos (nm)

g: grado de grafitización

Tabla 4.1- Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD de las muestras carbonosas

NFC	T ^a Tratamiento (°C)	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	Grado de grafitización %
FeAl-ST	800	0,3374	7,822	77
FeAl-1500	1500	0,3361	7,885	92
NiCuAl-ST	700	0,3363	7,875	90
NiCuAl-1500	1500	0,3357	7,902	96
NiCuAl-2000	2000	0,3355	7,912	99
NiCuAl-2400	2400	0,3353	7,923	101
PR-24-PS-ST	700	0,3388	7,759	61
PR-24-XT-LHT	1500	0,3382	7,786	68
PR-24-XT-HHT	3000	0,3346	7,954	109

De todas las muestras sin tratar térmicamente analizadas, la que mayor orden estructural presenta es la obtenida con el catalizador Ni:Cu:Al, seguida de la obtenida con el catalizador de Fe:Al y finalmente la comercial. En el caso de las muestras tratadas a 1500°C, la tendencia es la misma. Sin embargo, la muestra que presenta un valor más bajo de d₀₀₂ y por lo tanto la que más grafitizada está es la nanofibra comercial tratada a 3000°C.

En general, conforme disminuye d₀₀₂ y L_c aumenta, se tiene un mayor orden estructural. En la Figura 4.10 se puede observar que conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, d₀₀₂ disminuye y L_c aumenta por lo que las NFC estarán más ordenadas y se acercarán a la estructura del grafito. De todas las muestras sin tratar térmicamente analizadas, la que mayor orden estructural presenta es la obtenida con el catalizador Ni:Cu:Al, seguida de la obtenida con el catalizador de Fe:Al y finalmente la comercial. En el caso de las muestras tratadas a 1500°C, la tendencia es la misma. Sin embargo, la muestra que presenta un valor más bajo de d₀₀₂ (0,3346 nm) y por lo tanto la que más grafitizada está es la nanofibra comercial tratada a 3000°C.

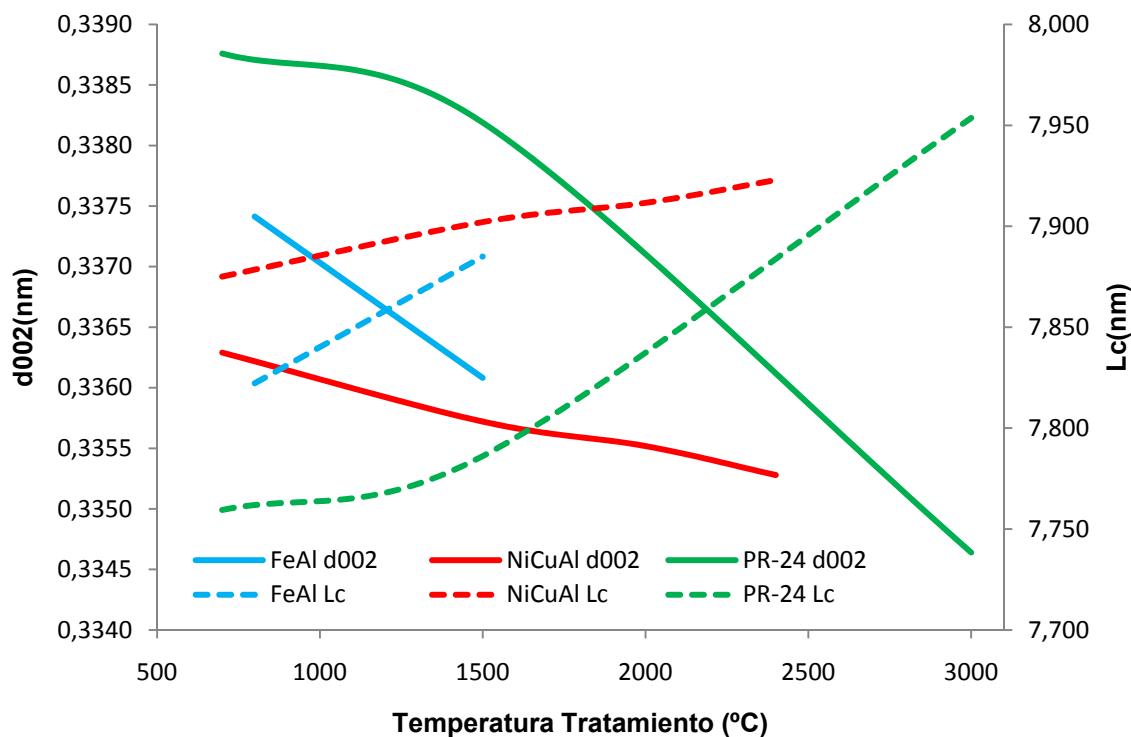


Figura 4.9- Espaciado interplanar (d_{002}) y tamaño del dominio cristalino (L_c) frente a la temperatura de tratamiento de las nanofibras

Los difractogramas obtenidos por XRD muestran la presencia de las distintas especies metálicas. Cada especie cristalina produce la reflexión de los rayos X en unos determinados ángulos (2θ), produciéndose un pico en el difractograma de una intensidad (en unidades arbitrarias) proporcional a la cantidad de especie presente en la muestra.

A continuación se muestran los difractogramas obtenidos de las diferentes muestras, incluyéndose en todos ellos las especies cristalinas determinadas mediante el análisis (los informes de los análisis XRD se incluyen de forma más detallada en los Anexos).

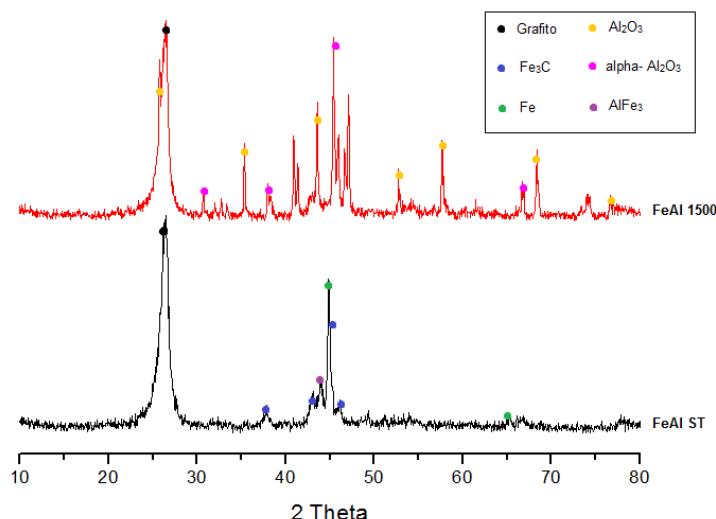


Figura 4.10- Análisis XRD de las NFC de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50, mol) sin tratar (FeAl ST) y tratadas térmicamente a 1500°C (FeAl 1500)

El hierro presente en las NFC de Fe:Al sin tratamiento térmico en forma de Fe, Fe_3C y AlFe_3 , desaparece después del tratamiento térmico a 1500°C, como se puede observar en el difractograma reflejado en la Figura 4.10. En la muestra sin tratar térmicamente, no hay picos relacionados con la presencia de aluminio, sin embargo en la muestra tratada a 1500°C, se observan claramente los picos de las especies Al_2O_2 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el difractograma se observa además el pico característico del carbono grafítico que aparece alrededor de los 25°.

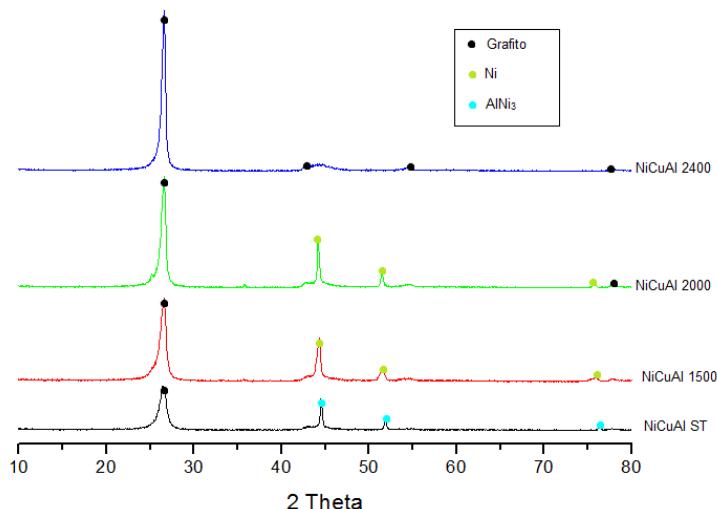


Figura 4.11- Análisis XRD de las NFC de Ni:Cu:Al sin tratar (NiCuAl ST) y tratadas térmicamente a 1500 °C, 2000 °C y 2400 °C (NiCuAl 1500, NiCuAl 2000 y NiCuAl 2400).

El aluminio presente en las NFC de Ni:Cu:Al sin tratamiento térmico en forma de AlNi_3 , desaparece después del tratamiento térmico a 1500°C. El níquel pasa de ser AlNi_3 a Ni cuando la temperatura de tratamiento es de 1500°C y 2000°C. Pero en las NFC tratadas a 2400°C el Ni desaparece. En el difractograma se observa nuevamente el pico característico del carbono grafitico en las inmediaciones de los 25°. Cabe destacar que en las NFC con tratamiento a 2400°C el pico del carbono grafitico a 25° se hace más intenso mientras que los demás picos correspondientes a otros planos se debilitan.

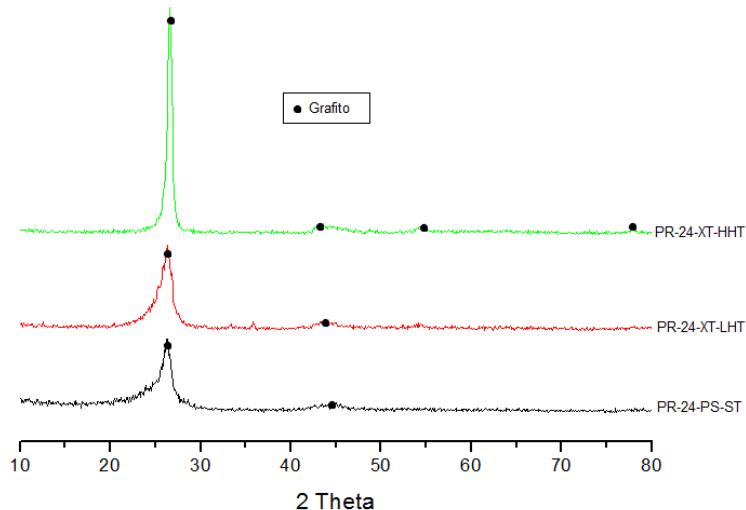


Figura 4.12- Análisis XRD de las NFC comerciales sin tratar (PR-24-PS-ST) y tratadas térmicamente a 1500 °C y 3000 °C (PR-24-XT-LHT y PR-24-XT-HHT)

En los difractogramas que aparecen en la Figura 4.12 se observa el pico característico del carbono grafitico alrededor de los 25°. Además, a diferencia de los demás difractogramas no se observan especies metálicas.

Nuestros nanofilamentos, tanto los obtenidos con el catalizador de Fe:Al como con el de Ni:Cu:Al contienen otros compuestos como se ha comentado antes (Figuras 4.10 y 4.11), que puede que afecten a sus propiedades.

4.1.3. Fisisorción de nitrógeno

En la Tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos tras analizar por adsorción de N_2 a 77 K, las muestras carbonosas. Los parámetros texturales más importantes (Área superficial, volumen y tamaño de poro) fueron calculados aplicando la ecuación BET a las isotermas de adsorción.

Tabla 4.2- Parámetros texturales obtenidos tras adsorción de N₂ a 77K.

NFC	T ^a Tratamiento (°C)	Área(m ² /g)	Vol Poro(cm ³ /g)	Tamaño poro(nm)
FeAl-ST	800	57	0,22	16
FeAl-1500	1500	60	0,31	20
NiCuAl-ST	700	94	0,28	12
NiCuAl-1500	1500	66	0,24	14
NiCuAl-2000	2000	52	0,22	17
NiCuAl-2400	2400	48	0,23	19
PR-24-PS-ST	700	40	0,15	16
PR-24-XT-LHT	1500	37	0,15	16
PR-24-XT-HHT	3000	40	0,16	16

En la Tabla 4.2 se observa que la muestra que mayor superficie específica presenta es la del catalizador Ni:Cu:Al sin tratamiento térmico (NiCuAl-ST), 93 m²/g. También se observa que al tratar térmicamente las nanofibras obtenidas con dicho catalizador, la superficie específica disminuye considerablemente y dicho descenso es más acentuado cuanto mayor es la temperatura de tratamiento. Esto se corresponde con lo esperado, pues al tratar térmicamente las muestras (proceso de grafitización) se reducen los defectos superficiales y las fibras adquieren un mayor orden estructural como reflejaban los resultados derivados del análisis XRD.

En el caso del material carbonoso nanoestructurado obtenido con el catalizador de Fe:Al, no se observa dicha tendencia e incluso el área superficial de la muestra tratada es superior a la muestra sin tratar, 59 y 57 m²/g respectivamente. Sin embargo, ambos valores son muy parecidos y no es posible realizar conclusiones determinantes.

El área superficial de las distintas nanofibras comerciales ronda los 40 m²/g y al igual que en el caso anterior no se observa una dependencia clara con la temperatura. Todas las muestras presentan áreas superficiales muy similares.

El área superficial específica está relacionada con el tamaño de poro de las nanofibras de una muestra, cuanto mayor sea este valor, menor será el área superficial. En la Tabla 4.2 podemos observar que las NFC que siguen esta tendencia son las de catalizador de NiCuAl.

Las densidades están directamente relacionadas con el volumen de poro, cuanto más volumen de poro presente un material por unidad de masa más hueco vacío habrá y, por lo tanto, menos denso será. Por ello, al aumentar el volumen de poro disminuye la densidad de grano. Los resultados obtenidos se corresponden con los medidas experimentalmente que aparecen en el apartado 4.1.6.

4.1.4. Análisis Multielemental Inorgánico

En la Tabla 4.3, se muestran los resultados obtenidos tras realizar el ICP-MS a las muestras carbonosas. En este apartado estudiaremos el porcentaje de aluminio, cobre, hierro, níquel y el contenido metálico total en las muestras.

Tabla 4.3- porcentaje en peso de Al, Cu, Fe, Ni y contenido total en metales de NFC

NFC	T ^a tratamiento (°C)	%Al	%Cu	%Fe	%Ni	Contenido metálico (%, wt.)
FeAl-ST	800	3,10	0,00	5,93	0,00	9,03
FeAl-1500	1500	5,83	0,00	6,72	0,00	12,55
NiCuAl-ST	700	0,47	0,36	0,00	4,18	5,01
NiCuAl-1500	1500	0,41	0,42	0,00	4,35	5,18
NiCuAl-2000	2000	0,52	0,00	0,00	3,48	4,00
NiCuAl-2400	2400	0,12	0,00	0,00	0,06	0,18
PR-24-PS-ST	700	0,09	0,00	0,76	0,00	0,85
PR-24-XT-LHT	1500	0,09	0,00	1,08	0,00	1,17
PR-24-XT-HHT	3000	0,10	0,00	0,21	0,00	0,31

En general, en la Tabla 4.3 se observa que al aumentar la temperatura de tratamiento, el contenido en metales disminuye. Sin embargo, en las muestras tratadas a 1500°C se observa un ligero aumento del contenido en metales. Este comportamiento se debe a que en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura inicial del tratamiento (temperatura ambiente) y la temperatura final (1500°C), todo el carbono amorfo depositado sobre las partículas de catalizador y en las paredes de los nanofilamentos desaparece. Al mismo tiempo una pequeña cantidad de metales también desaparece, pero el porcentaje es menor y por lo tanto se observa ese pequeño aumento del contenido metálico con respecto a la muestra obtenida tras la reacción de DCM. En tratamientos térmicos a mayores temperaturas, el contenido en metales disminuye, porque a esas temperaturas las pérdidas de metales son más importantes.

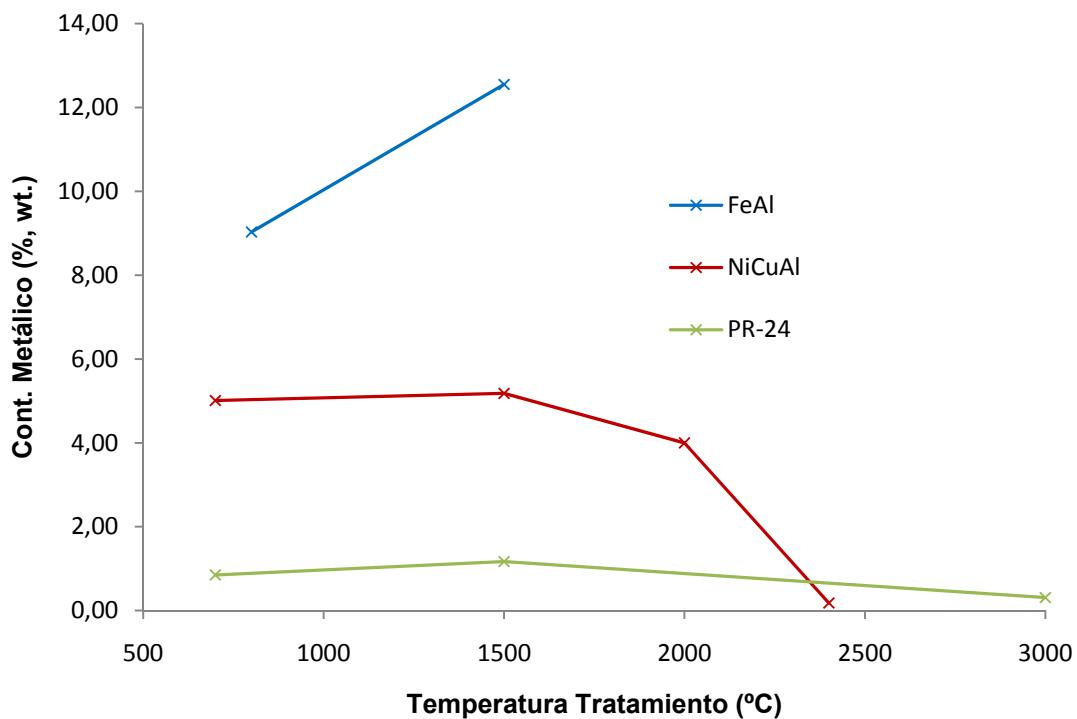


Figura 4.13- Porcentaje en peso de contenido metálico vs temperatura de tratamiento de NFC

En la Figura 4.13 se puede observar que las NFC producidas con el catalizador de Fe:Al presentan un notable aumento en el contenido metálico al realizar el tratamiento térmico. Pero no podemos saber si a partir de los 1500°C de tratamiento, empiezan a desaparecer los metales, porque no se han realizado dichos tratamientos. El contenido total en metales pasa de un 9,03 a un 12,55% en peso.

En el caso de las nanofibras de carbono obtenidas con el catalizador de Ni:Cu:Al, sí que se observa la tendencia explicada anteriormente. El contenido en metales aumenta ligeramente entre la muestra sin tratar (700°C) y la tratada a 1500°C, como ocurría en el caso anterior. Sin embargo, a partir de los 1500°C, el contenido en metales disminuye y entre 2000 y 2400°C dicho descenso es muy acentuado. El contenido total en metales pasa de un 4,00 a un 0,18% en peso.

Finalmente, en el caso de las NFC comerciales, ocurre lo mismo que con las obtenidas con catalizador de Ni:Cu:Al. Hasta 1500°C, la eliminación de los metales no es lo suficientemente importante comparada con la del carbono amorfó, y entre 1500 y 3000°C lo hacen de una forma brusca.

4.1.5. Análisis elemental

En la Tabla 4.4, se muestran los resultados obtenidos tras realizar el ICP-MS a las muestras carbonosas. En este apartado estudiaremos los cambios que produce la temperatura del tratamiento térmico en el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de las muestras.

Tabla 4.4- Porcentaje en peso de C, H, N, S y O de las NFC

NFC	T ^a tratamiento (°C)	%C	%H	%N	%S	%O
FeAl-ST	800	64,02	0,07	0,06	0,00	0,63
FeAl-1500	1500	75,82	0,02	0,00	0,00	0,00
NiCuAl-ST	700	91,43	0,20	0,00	0,00	0,54
NiCuAl-1500	1500	93,39	0,01	0,00	0,00	0,00
NiCuAl-2000	2000	94,26	0,00	0,00	0,00	0,00
NiCuAl-2400	2400	99,80	0,01	0,03	0,00	0,00
PR-24-PS-ST	700	97,27	0,51	0,72	0,56	0,79
PR-24-XT-LHT	1500	97,73	0,06	0,29	0,05	0,27
PR-24-XT-HHT	3000	99,90	0,09	0,01	0,00	0,03

Como se ha comentado en el apartado anterior (4.1.4.), hasta 1500°C el % en peso de metales de la muestra no empezaba a disminuir, debido a la desaparición del carbono amorfo. Sin embargo en la Tabla 4.4 se observa que conforme aumenta la temperatura de tratamiento, aumenta el % de carbono de las muestras. Esto se explica, debido a la desaparición de otro tipo de especies que provocan que la cantidad de carbono de tipo cristalino aumente.

En la Tabla 4.4 se puede observar que los NTC obtenidos con el catalizador de Fe:Al presentan un aumento en la cantidad de carbono al ser tratadas térmicamente. Esto no contradice lo anteriormente dicho, debido a que el aumento no es grande.

Las NFC de Ni:Cu:Al y comerciales presentan un comportamiento parecido, ya que hasta los 1500°C de tratamiento, se mantienen constantes en lo que se refiere a la cantidad de carbono en la muestra, pero a partir de los 1500°C su aumento es más rápido y progresivo. En el caso de las NFC de Ni:Cu:Al, el contenido en carbono pasa de un 94,26 a un 99,80% en peso, cuando la temperatura pasa de 2000 a 2400°C respectivamente. En las NFC comerciales el cambio es menos significativo, de 97,73 a 99,90% en peso de carbono, cuando la temperatura cambia de 1500 a 3000°C.

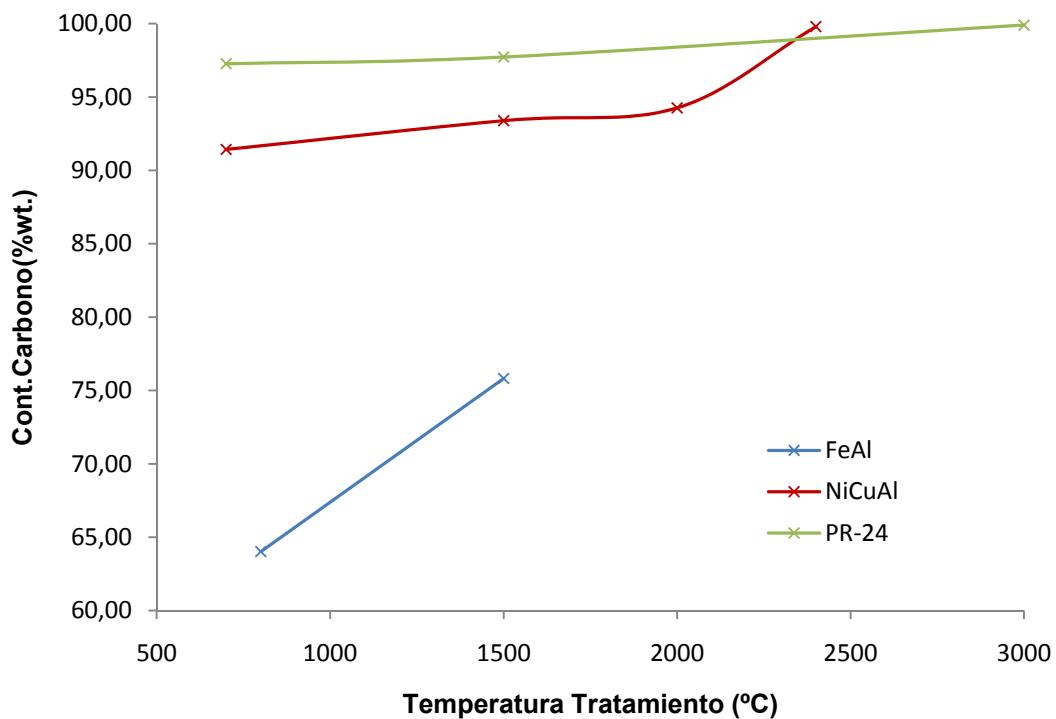


Figura 4.14- Contenido en carbono vs temperatura de tratamiento de NFC

4.1.6. Densidad

La densidad del material carbonoso se ha medido introduciendo cierta cantidad en una probeta de volumen conocido. Para comprobar la repetitividad de la medida, se realizaron varias repeticiones que permitieron calcular la varianza.

En la Tabla 4.5 se puede observar que los NTC obtenidos con el catalizador de Fe:Al, en las muestras tratadas térmicamente, la densidad aumenta de 0,210 a 0,476 g/mL. Sin embargo, en el caso de las NFC obtenidas con el catalizador de Ni:Cu:Al, no se observa ninguna tendencia con respecto a la temperatura de tratamiento. Las NFC comerciales son las menos densas, pero además, presentan un orden de magnitud inferior al del resto, por eso es más difícil trabajar con ellas.

Tabla 4.5- Densidades NFC

NFC	T ^a tratamiento (°C)	Densidad media (g/ml)	Nº Medidas	Varianza
FeAl-ST	800	0,210	7	6,67E-05
FeAl-1500	1500	0,476	7	2,76E-04
NiCuAl-ST	700	0,592	7	6,69E-04
NiCuAl-1500	1500	0,563	7	9,71E-05
NiCuAl-2000	2000	0,577	7	5,83E-04
NiCuAl-2400	2400	0,533	7	1,77E-04
PR-24-PS-ST	700	0,064	7	4,30E-06
PR-24-XT-LHT	1500	0,030	7	2,34E-06
PR-24-XT-HHT	3000	0,038	7	2,22E-06

Conocer la densidad de los nanofilamentos, es importante, ya que es un parámetro fundamental para la manipulación de las mismas, ya que esto conlleva consecuencias tales como buscar otros métodos para por ejemplo, la realización de los composites, o la medición de la conductividad en polvo, como se comentará en el Apartado 4.2.1.2.

4.2. *Medición de la conductividad eléctrica*

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos de la medida de conductividad eléctrica de las fibras de partida y los composites preparados, estudiándose en las primeras su conductividad inicial así como el efecto de la presión.

4.2.1. *Conductividad eléctrica en nanofilamentos*

4.2.1.1. *Conductividades iniciales*

A continuación se muestran las conductividades iniciales de las NFC y NTC, obtenidas por medición en polvo (véase apdo. 4.2.1.2.) a 0,5 MPa.

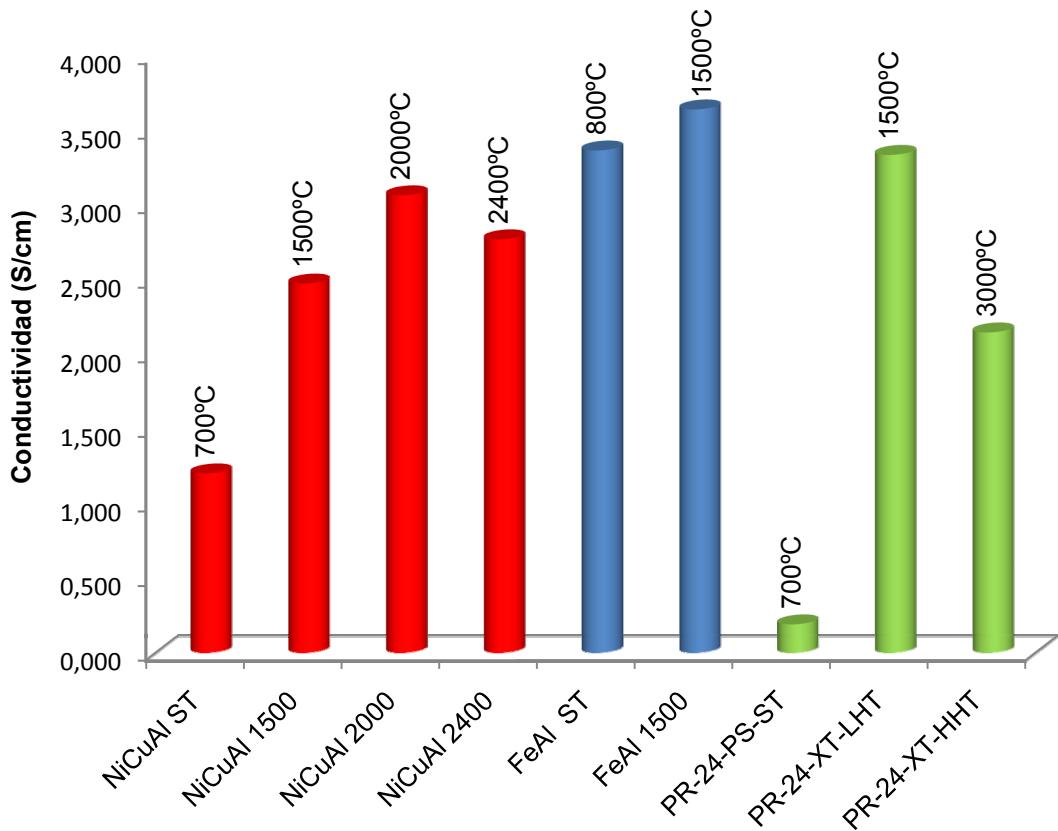


Figura 4.15- Conductividad eléctrica inicial de las diferentes NFC y NTC a 0,5 MPa.

Como se observa en la Figura 4.15, el tratamiento térmico tiene un efecto positivo en la conductividad eléctrica inicial de las fibras estudiadas. Inicialmente, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, la conductividad eléctrica aumenta hasta alcanzar un valor máximo, diferente para cada muestra. A partir de dicho valor, la conductividad disminuye. Howe y col. [52], han publicado que existe una temperatura óptima de grafitización, entre 1300 y 1700°C, que provoca que la conductividad eléctrica sea máxima. Inicialmente, al tratar las muestras térmicamente (1300-1700°C aproximadamente) se eliminan los defectos superficiales de las fibras adquiriendo éstas una estructura de tipo turbostrático. Cuando el tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores, las fibras adquieren un orden estructural aun mayor y presentan una estructura grafítica.

Los resultados que se presentan en la Figura 4.15, se corresponden con lo publicado por Howe y col. Sin embargo, en nuestro caso las temperaturas óptimas son ligeramente superiores al intervalo propuesto por su grupo. En el caso de las nanofibras obtenidas con el catalizador de Ni:Cu:Al, la muestra tratada a 2400°C presenta una conductividad eléctrica inferior a la tratada a 2000°C. Por su parte, en las

nanofibras comerciales, la muestra PR-24-XT-HHT tratada a 3000°C, presenta menor conductividad que la tratada a 1500°C (PR-24-XT-LHT).

Si comparamos las muestras sin tratar térmicamente, las muestras carbonosas obtenidas con el catalizador de Fe:Al presentan mayor conductividad que las de Ni:Cu:Al. Por su parte, las nanofibras comerciales presentan un valor de conductividad muy bajo. Al tratar térmicamente las muestras, la conductividad aumenta hasta alcanzar un máximo como se ha comentado anteriormente. De todas las muestras analizadas aquella que presenta un mayor valor de conductividad es la obtenida con el catalizador de Fe:Al y tratada a 1500°C.

4.2.1.2. Efecto de la presión

Se ha estudiado el efecto de la presión en la conductividad eléctrica de los nanofilamentos estudiados, para lo cual, se tomaron medidas de conductividad bajo distintas presiones de compactación (0.5 - 80 MPa), para una cantidad de sólido conocida. 0.20 gramos en el caso de las muestras de Fe:Al y Ni:Cu:Al y 0.15 gramos en el caso de las muestras comerciales. Estas cantidades fueron elegidas debido a la densidad de los nanofilamentos ya que éste es un parámetro fundamental para la manipulación de los mismos ya que si la densidad es muy pequeña, es mucho más difícil trabajar con ellas y que se produzcan errores con mayor facilidad.

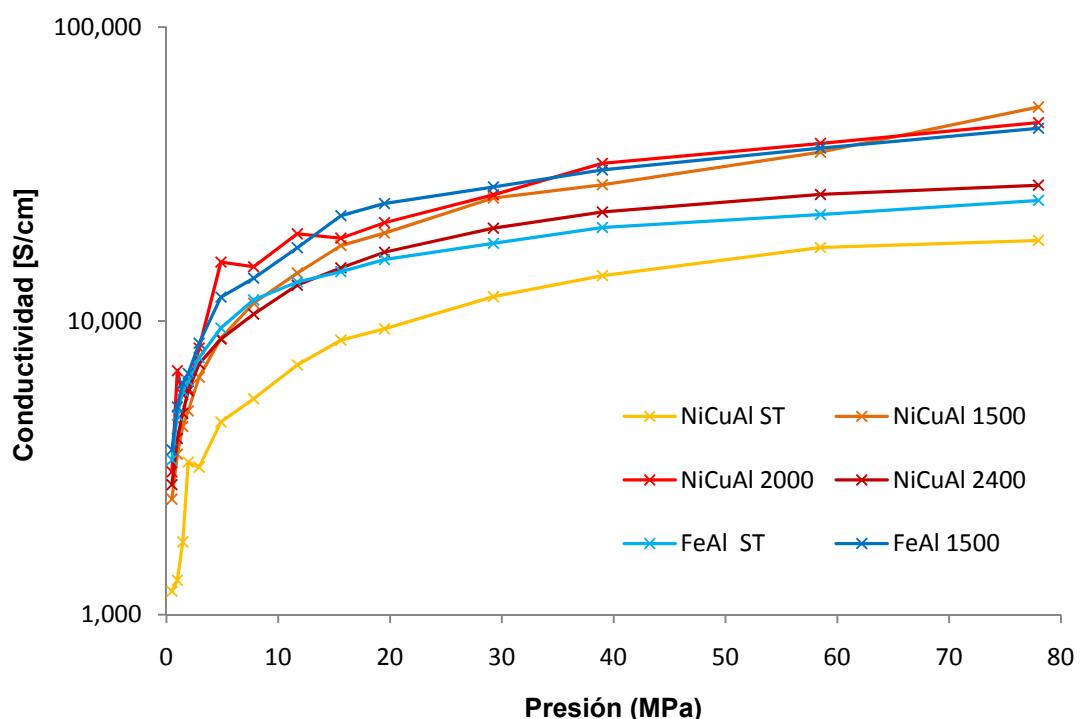


Figura 4.16- Comparación de la conductividad eléctrica de las fibras producidas en el Instituto de Carboquímica (CSIC) en función de la presión.

En primer lugar, se comparará la conductividad eléctrica frente a la presión de las nanofibras obtenidas en el Instituto de Carboquímica (Fe:Al y Ni:Cu:Al). Posteriormente, se compararán las fibras producidas en el ICB con las fibras comerciales (PR-24). Como se puede observar en la Figura 4.16 el grado de compactación de las nanofibras influye en la conductividad impartida por las mismas, de esta manera se obtienen mayores conductividades eléctricas a mayores presiones ejercidas debido a un mayor contacto entre granos (nanofibras), lo que ofrece una menor resistividad al paso de la corriente eléctrica.

Al ejercer presión sobre las muestras carbonosas se deforman los granos elástica o plásticamente, pudiendo llegar a romperse la estructura primaria de las nanofibras. De esta manera, se reducen los huecos existentes y los granos se reordenan consiguiendo incrementar el contacto entre las mismas y aumentando la conductividad eléctrica. Como se puede comprobar en la Figura 4.16, a medida que aumenta la presión, aumenta la conductividad eléctrica de modo logarítmico con la presión [53].

Por otra parte, como se ha comentado anteriormente, al aumentar la temperatura de tratamiento incrementa el grado de cristalinidad del carbono, por ello la conductividad de los nanofilamentos tratados térmicamente es mayor que las obtenidas a bajas temperaturas, dado que las capas grafíticas están más ordenadas y ofrecen menos resistencia al paso de la corriente eléctrica.

Las muestras sin tratar térmicamente presentan menores valores de conductividad eléctrica, siendo las de Ni:Cu:Al las menos conductoras. El tratamiento térmico dota a los dos grupos de muestras (Fe:Al y Ni:Cu:Al) de una mayor conductividad, obteniéndose los mejores resultados para los tratamientos a 1500 y 2000°C. Como ocurría en el caso de las conductividades iniciales, la muestra obtenida con el catalizador de Ni:Cu:Al tratada a 2400°C presenta conductividades eléctricas inferiores a las tratadas a 1500 y 2000°C. De nuevo, hemos superado la temperatura óptima de grafitización provocando un empeoramiento de las características eléctricas de la muestra [52]. A continuación se incluyen los valores de conductividad obtenidos para las nanofibras comerciales:

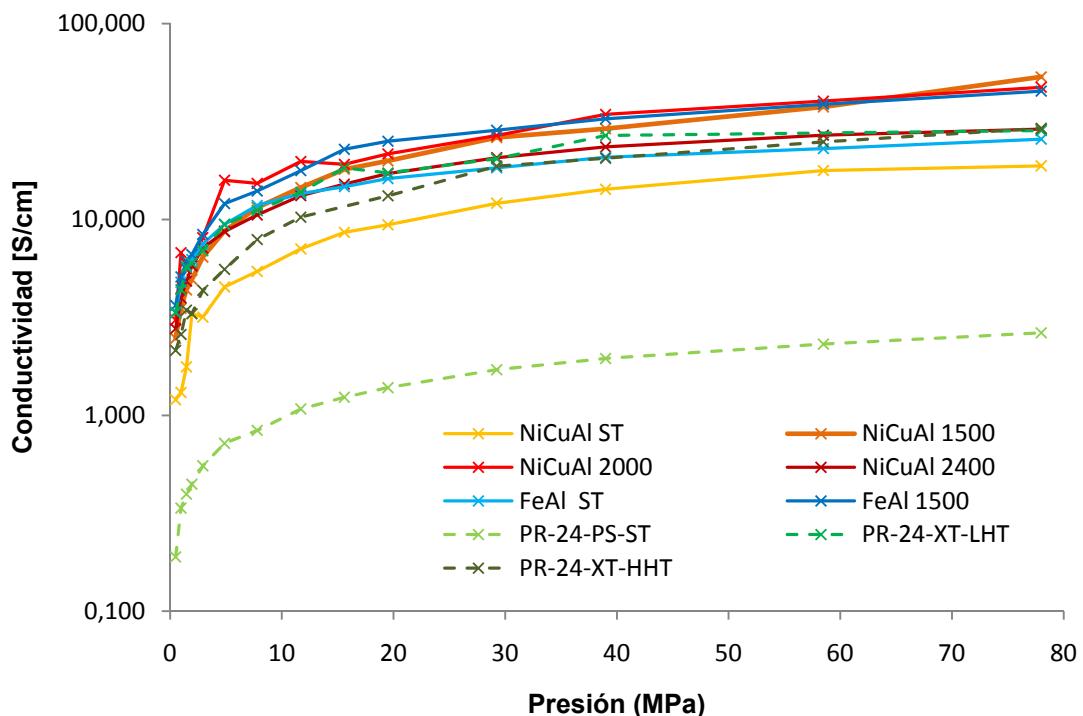


Figura 4.17- Conductividad eléctrica de las muestras en polvo en función de la presión.

Como ocurría con las fibras producidas en el Instituto de Carboquímica, las nanofibras comerciales tratadas térmicamente (LHT a 1500°C y HHT a 3000°C) presentan mayores valores de conductividad. Además, se vuelve a observar el fenómeno publicado por Howe y col. [52]. Las nanofibras tratadas a 3000°C (PR-24-XT-HHT), presentan valores de conductividad ligeramente inferiores a los de las nanofibras tratadas a 1500°C (PR-24-XT-LHT).

En todos los casos, las conductividades de las fibras comerciales son inferiores a las obtenidas con las fibras de Ni:Cu:Al y Fe:Al en las mismas condiciones.

4.2.2. *Conductividad eléctrica en composites*

Con los nanofilamentos caracterizadas anteriormente, se han preparado composites con cargas de material carbonoso nanoestructurado desde 0,5 hasta 10 % (wt). A continuación se muestran los resultados obtenidos para los nanofilamentos sintetizados en el Instituto de Carboquímica.

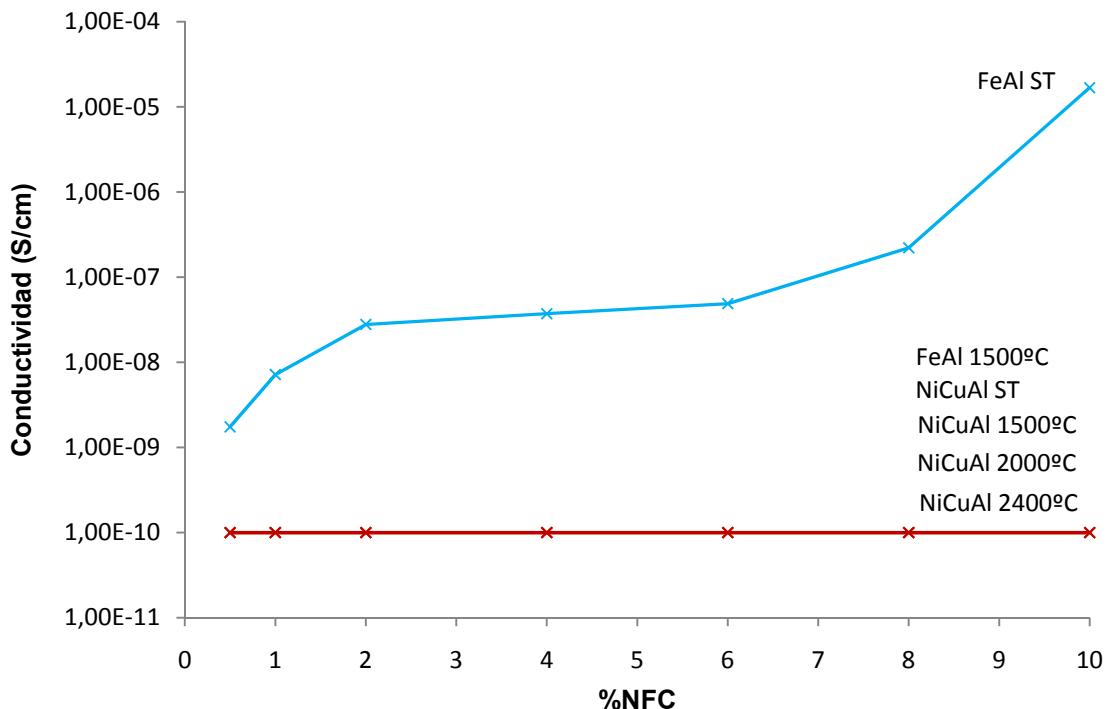


Figura 4.18- Conductividad eléctrica de los composites en función de la concentración en NFC (%, wt.) sintetizadas en el ICB

En la Figura 4.18 se observa que los únicos composites que presentan un cierto grado de conductividad eléctrica son los preparados con las fibras de Fe:Al sin tratar térmicamente. Debido a las limitaciones del equipo de medida, no se puede determinar la conductividad eléctrica de las muestras por debajo de 10^{-10} (S/cm). En la Figura 4.18, se observa cómo, a excepción de los composites Fe:Al ST, todas las muestras presentan conductividades de 10^{-10} (S/cm). Esto significa, que no fue posible determinar su conductividad eléctrica.

Para los composites preparados con las fibras obtenidas con el catalizador de Fe:Al, se aprecia la influencia de la carga de nanofilamentos de carbono de los composites, %NFC (wt), en la conductividad. Conforme aumenta el contenido en nanofilamentos, se observa que la conductividad eléctrica aumenta hasta valores superiores a 10^{-5} (S/cm). El aumento de la conductividad observado sugiere que existen nanofilamentos de carbono en contacto entre sí a lo largo de toda la muestra, formando caminos de conducción (ya que la matriz es aislante), que aumentan cuantitativamente al aumentar la carga.

En el caso de las nanofibras de Ni:Cu:Al sin tratar, no se ha podido medir su conductividad eléctrica y por lo tanto es inferior a 10^{-10} S/cm. Este comportamiento

puede explicarse por una foto SEM realizada a una pastilla con un 10% en peso de NFC, mostrada anteriormente en el apartado 4.1.1. Se observa que las NFC no hacen contacto entre sí, o si lo hacen se encuentran muy aglomeradas y aisladas del resto, y por ello no son conductoras en el rango que podemos medir.

También se puede observar en la Figura 4.18, que los composites preparados con nanofilamentos tratados térmicamente no son conductores en el rango medido. Sin embargo, los composites preparados con nanofibras comerciales tratadas térmicamente sí que presentan valores de conductividad elevados, como se explica más adelante. Por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que los composites preparados con nanofilamentos producidos en el ICB y tratados térmicamente deben tener sus nanofilamentos distribuidos en la matriz polimérica de tal forma que no hacen contacto entre ellos, aislándose del resto de nanofilamentos. Posiblemente, su alto orden estructural y su química superficial deficiente en grupos funcionales, sean la razón de dicho comportamiento.

En general todas las pastillas preparadas con nanofibras comerciales presentan elevadas conductividades y en la Figura 4.19 se comparan con las pastillas preparadas con nanofilamentos obtenidos en el ICB que mayor conductividad tienen, es decir las obtenidas con el catalizador Fe:Al. Se observa claramente como las nanofibras comerciales en líneas generales dan lugar a composites mucho más conductores. Solo en el rango comprendido entre 0.5 y 2%, los composites preparados con nanofilamentos del ICB (FeAl ST) presentan conductividades mayores que los preparados con la nanofibra comercial análoga (PR24PS ST). Este fenómeno, puede deberse a que las nanofibras comerciales se dispersan mejor que los NTC en el composite ya que las medidas experimentales en polvo reflejaban un comportamiento totalmente diferente.

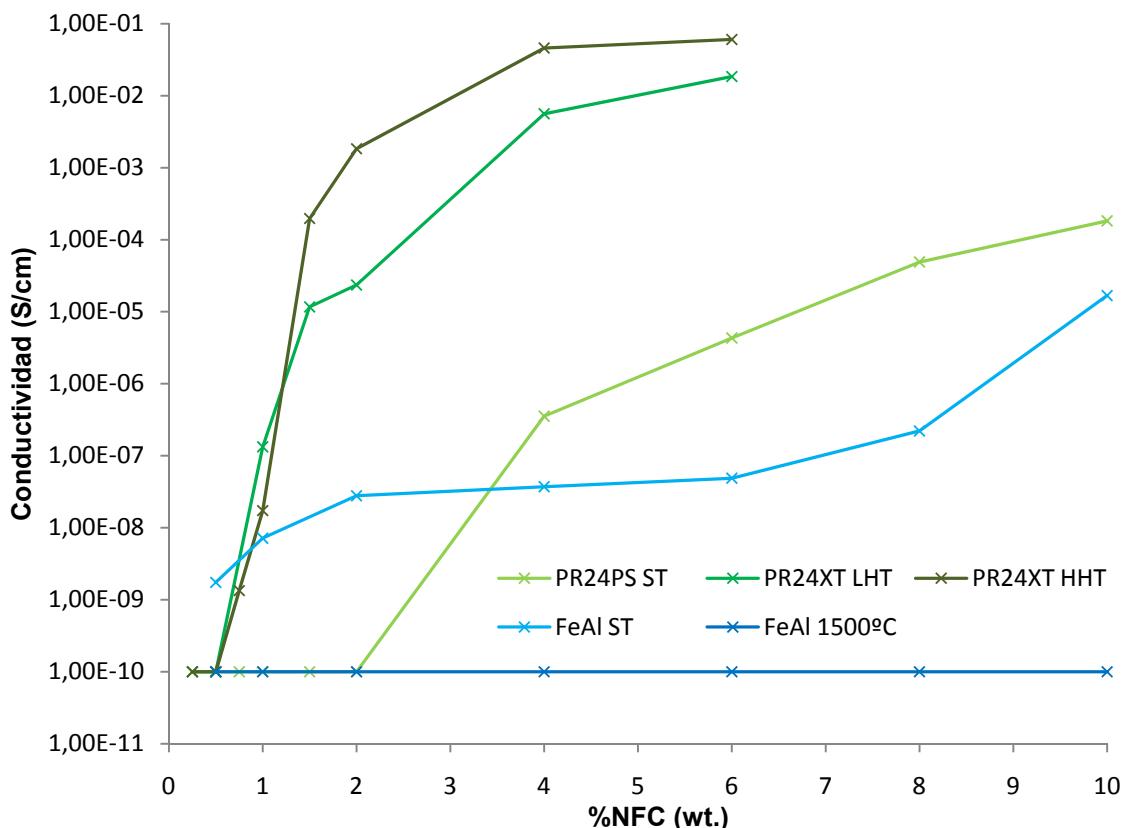


Figura 4.19- Comparación de la conductividad eléctrica de las NFC de Fe:Al y comerciales

A diferencia de los composites preparados con los CNT de Fe:Al, los composites preparados con las nanofibras comerciales tienen una desventaja, y es que es muy difícil trabajar con ellas, debido a la baja densidad que presentan (Apartado 4.1.6.). Al hacer composites de alto porcentaje en NFC (6, 8 y 10%) se forman conglomerados muy viscosos que es difícil introducir en los moldes para preparar los composites.

4.3. Optimización del método de preparación de composites

A la vista de los resultados obtenidos, se decidió modificar el método de preparación de los composites. Para ello se añadirán dos nuevos pasos al proceso de fabricación con el objetivo de mejorar la dispersión de los nanofilamentos en la matriz polimérica. En primer lugar, se estudiará el efecto que tiene moler previamente los nanofilamentos y a continuación se expondrán los resultados obtenidos tras añadir un disolvente (acetona) al proceso con el objetivo de aumentar la dispersión de las fibras.

Para tal fin, se han escogido los nanotubos obtenidos con el catalizador de Fe:Al y las nanofibras comerciales tratadas a 1500°C.

4.3.1. Efecto molienda

Como se ha comentado anteriormente, en primer lugar se presentan los resultados obtenidos tras moler los nanofilamentos en un mortero. Tras molerlos, el método de preparación de los composites es el mismo al presentado en el apartado 3.3. de la Metodología Experimental.

El efecto de la molienda tiene dos efectos en los nanofilamentos. Por una parte rompemos los nanofilamentos reduciendo su longitud y además conseguimos mejorar su dispersión pues separamos posibles conglomerados de nanofilamentos como los observados en las micrografías SEM.

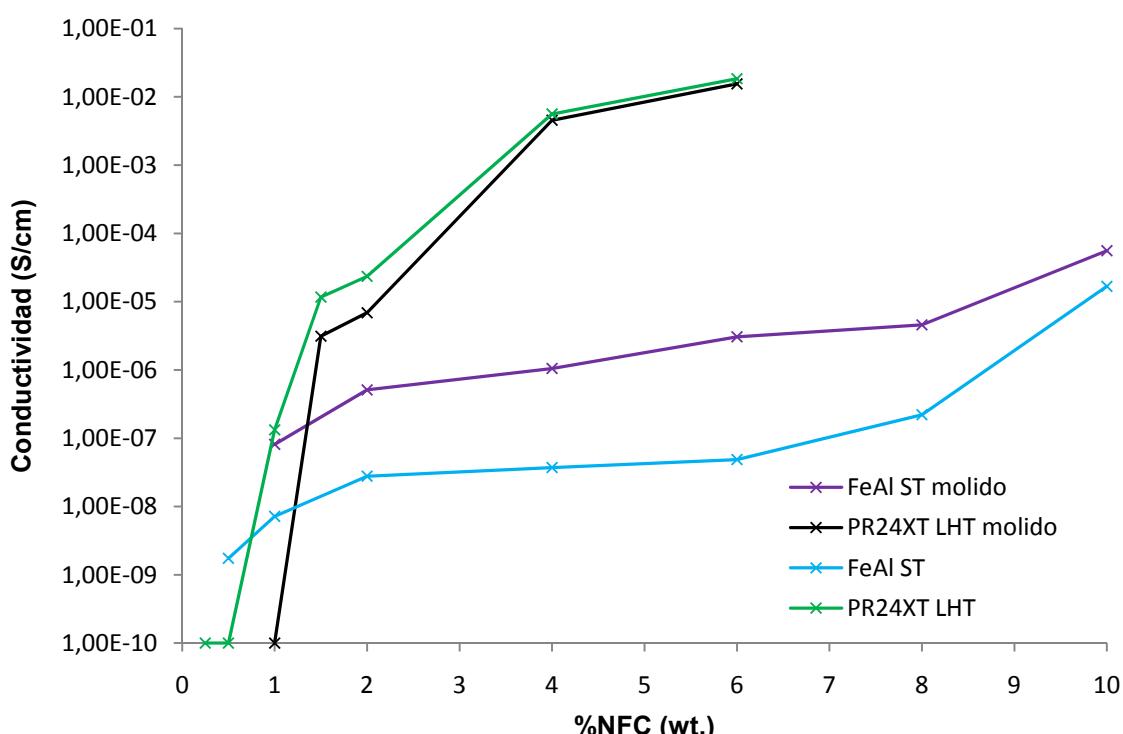


Figura 4.20- Comparación conductividad eléctrica NFC FeAl sin tratamiento y comerciales a 1500°C con y sin molienda

En la Figura 4.20 podemos observar que, en el caso de los composites preparados con los nanotubos de Fe:Al, el efecto de la molienda es beneficioso para conseguir mejores resultados en la conductividad del material compuesto, debido a que los nanotubos de Fe:Al están aglomerados, como se puede observar en las

imágenes SEM (apartado 4.1.1.). Por lo general, al realizar la molienda de los nanotubos, la conductividad de los composites de Fe:Al ha aumentado un orden de magnitud.

Sin embargo, en los composites fabricados con nanofibras PR-24-XT-LHT, ocurre lo contrario. En este caso, la molienda hace que los nanofilamentos sean más pequeños y dado que no existían conglomerados en este tipo de nanofilamentos, su ruptura resulta perjudicial para la conductividad de los composites. Además como se observa en la Figura 4.20, a cargas superiores al 4% en peso, los valores de conductividad se asemejan independientemente de la realización o no de la molienda.

4.3.2. *Dispersión de nanofilamentos en acetona*

Lo que se pretende con esta otra variación del método es intentar mejorar la dispersión de los nanofilamentos. En este caso, además de hacer los composites como se ha descrito anteriormente, y de molerlos, se les añadirá una pequeña cantidad de acetona para conseguir un aumento en su dispersión y por lo tanto, resultados más positivos en lo que se refiere a la conductividad eléctrica.

En la realización de este método, primero se muelen los nanofilamentos en polvo. Se mide la cantidad necesaria de nanofilamentos para hacer cada composite y antes de añadir el 1º componente de la matriz polimérica, se añade una pequeña cantidad de acetona, con que los nanofilamentos se humedezcan, es suficiente. Se prosigue con el método, pero antes de añadir el segundo componente, se introduce la mezcla en la estufa a 80°C durante 3 horas, para eliminar la acetona. Para finalizar el método se siguen los pasos descritos en la Metodología Experimental (Apartado 3.3).

En la Figura 4.21, se comparan los composites preparados con los nanotubos obtenidos con el catalizador de Fe:Al. Comparamos tres series de composite. La primera de ellas normal, la segunda moliendo previamente los nanotubos y la tercera, moliendo los nanotubos y dispersándolos en acetona.

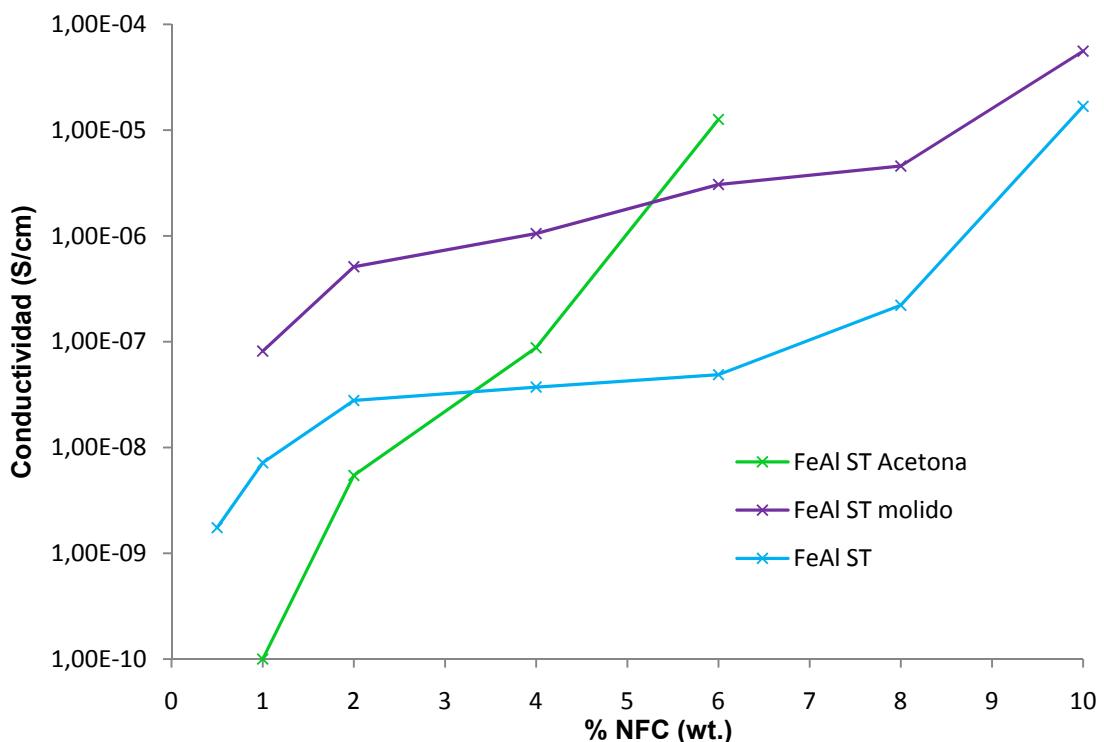


Figura 4.21- Comparación conductividad eléctrica NFC FeAl sin tratamiento con y sin molienda y con acetona

Como ya se había dicho en la Figura 4.20, el efecto de la molienda es beneficioso para la conductividad de los composites de Fe:Al sin tratamiento térmico. Sin embargo en el caso de añadir el paso de la acetona al método, observamos dos comportamientos totalmente diferenciados. A bajas concentraciones de nanofilamentos, añadir acetona al método para penalizar la conductividad de los composites. Puede ocurrir que estemos dispersando demasiado los nanotubos de forma que entren peor en contacto unos con otros. Este comportamiento se invierte a cargas superiores al 4% de nanofilamentos. En esos casos, el contenido de nanotubos es tan alto, que conseguir una mayor dispersión resulta ventajoso.

En la Figura 4.22 se comparan las tres series de composites preparadas con las NFC comerciales (PR-24-XT-LHT), como se hizo anteriormente con los nanotubos producidos con Fe:Al.

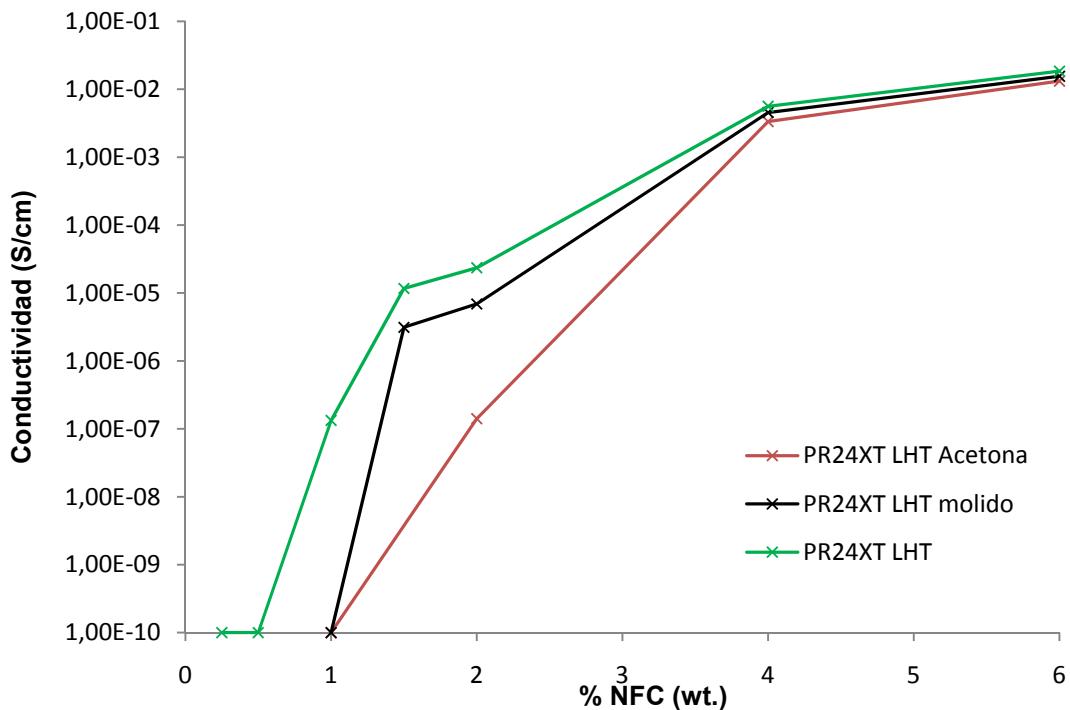


Figura 4.22- Comparación conductividad eléctrica NFC PR-24-XT-LHT (1500°C) con y sin molienda y con acetona

En la Figura 4.20 se pudo observar que el efecto de la molienda no fue beneficioso para estas nanofibras, ya que la conductividad disminuía. Lo mismo sucede con el método de la acetona. Al añadir acetona, está disminuyendo un orden de magnitud la conductividad. Aunque hay que destacar que se observa una tendencia, ya que a partir del 4% en carga de NFC, las pastillas de composite llegan a tener la misma conductividad siendo poco importante el tratamiento realizado en su preparación [54].

5.- CONCLUSIONES

En el presente Proyecto se muestran las medidas de conductividad de distintos nanofilamentos en polvo y en composite, obtenidos mediante la Descomposición Catalítica del Metano (DCM) por el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Se han llevado a cabo numerosas medidas para poder determinar cuál es el método de preparación adecuado para obtener la conductividad eléctrica óptima. Además, se ha caracterizado todo el material carbonoso estudiado para poder entender su comportamiento eléctrico.

Caracterización de los nanofilamentos de carbono.

Las imágenes SEM muestran la estructura microscópica de los nanofilamentos estudiados, al igual que algunas de las partículas que los contienen. En el caso de los nanofilamentos producidos en el ICB independientemente del catalizador empleado, se observa que el carbono se deposita en forma de nanoestructuras tubulares. En las nanofibras comerciales se observan largos filamentos, y una tendencia menos aglomeración y aumento de la longitud del filamento cuando aumenta la temperatura de tratamiento.

El análisis de la estructura cristalina de los materiales carbonosos ha permitido conocer cuál de ellos es el más ordenado y más semejante al grafito. Se ha podido comprobar que a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento la distancia interplanar (d_{002}) de las muestras se asemeja cada vez más a la del grafito. Lo mismo ocurre con el dominio cristalino (L_c). Las muestras que más se acercan a la estructura del grafito han resultado ser las NFC de catalizador Ni:Cu:Al tratadas térmicamente a 2000 y 2400°C, alcanzando un grado de grafitización del 101 y 99% respectivamente.

Las áreas superficiales obtenidas son mayores a medida que disminuye la temperatura de reacción. Entre los nanofilamentos estudiados, la muestra del catalizador Ni:Cu:Al sin tratamiento térmico tiene mayor superficie específica, $93\text{ m}^2/\text{g}$, de manera que, a priori, es la más favorable para obtener una adecuada dispersión.

Se ha observado que al aumentar la temperatura de tratamiento, el contenido en metales disminuye y el de carbono aumenta. Se ha comprobado que hasta una

temperatura de tratamiento térmico de 1500°C el contenido en metales aumenta debido a la desaparición del carbono amorfó. A partir de esta temperatura el contenido en metales disminuye.

A partir de la medida de la densidad de los nanofilamentos estudiados, se puede concluir que las nanofibras comerciales presentan los valores de densidad más bajos, un orden de magnitud inferior al resto de muestras. A posteriori esta característica provoca que la preparación y manejo de las muestras sea más complicada.

Estudio de la conductividad eléctrica y del efecto de la presión en la misma de los distintos nanofilamentos de carbono.

Las medidas de conductividad eléctrica realizadas a todas las muestras en polvo, han revelado que, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, incrementa la conductividad eléctrica. En las muestras medidas en polvo, los nanofilamentos de catalizador de Fe:Al y Ni:Cu:Al tratados térmicamente a 1500 y 2000°C respectivamente, son los que presentan mayores conductividades independientemente de la presión ejercida, siendo superiores a las muestras comerciales. Los resultados obtenidos se corresponden con lo publicado por Howe y col. [52], dado que existe un valor óptimo de la temperatura de tratamiento térmico (1500-2000°C, en nuestro caso) que provoca que la conductividad sea máxima.

En cambio, en el caso de los composites, los preparados con nanofibras comerciales son los que presentan mayores valores de conductividad eléctrica. En el caso de utilizar nanofilamentos producidos en el ICB, los nanofilamentos obtenidos con el catalizador Fe:Al sin tratamiento térmico son los que mejores resultados presentan. Queda de manifiesto que la dispersión de los nanofilamentos en la matriz polimérica y el grado de adhesión a la misma son parámetros muy importantes.

Optimización del método de síntesis de materiales compuestos.

Se ha demostrado que la molienda y la adicción de acetona para disminuir la viscosidad y facilitar la dispersión de los nanofilamentos mejora la conductividad eléctrica, hasta un orden de magnitud en cada caso, en los materiales compuestos preparados con nanofilamentos de catalizador Fe:Al sin tratamiento térmico. Sin embargo, dichos procesos disminuyen la conductividad de los composites preparados con las NFC comerciales (PR-24-XT-LHT).

Aplicaciones de los materiales compuestos

Desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, todos los materiales compuestos fabricados por este método podrían ser utilizados en aplicaciones de pintado electrostático y/o apantallamiento de radiación electromagnética por poseer valores de conductividad eléctrica entre 10^{-2} y 10^{-12} S/cm.

Ha quedado de manifiesto, con los resultados obtenidos en este proyecto, que es posible preparar materiales compuestos a partir de nanofilamentos de carbono obtenidos como subproducto en la Descomposición Catalítica de Metano. Dichos materiales compuestos podrían emplearse en aplicaciones como el pintado electrostático pues presentan conductividades comprendidas entre 10^{-2} y 10^{-8} S/cm. El método de preparación de los composites, así como las características físico-químicas del material carbonoso nanoestructurado elegido para prepararlos, influyen significativamente en los resultados finales. Además, se puede asegurar que a lo largo del proyecto se han cumplido todos los objetivos establecidos en un primer momento:

- Se han caracterizado los nanofilamentos de carbono utilizados para la preparación de los composites.
- Se ha realizado un amplio estudio de la conductividad eléctrica de los nanofilamentos en polvo y de los composites preparados con dicho nanofilamentos.
- Se ha intentado optimizar el método de preparación de composites con el objetivo de aumentar la conductividad eléctrica de los mismos.

A nivel personal, desarrollar el proyecto en una institución pública, ajena a la Universidad de Zaragoza, me ha servido como experiencia para conocer un tipo de entorno diferente y una de las posibles salidas profesionales de la titulación de Ingeniería Técnica Industrial Química. Así mismo, me ha dado la posibilidad de aprender técnicas experimentales nuevas, emplear una metodología de trabajo concreta y la capacidad de tomar decisiones desde un primer momento.

6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (ICB) www.icb.csic.es.
- [2] 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". Hydrogen Production, D. Honnery and P. Moriarty Eds. Abril 2011.
- [3] R. Utrilla, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner. "Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO₂-free hydrogen and carbon nanofibre based polymers" Fuel, Vol. 90, 2011, Pages 430-432
- [4] "Materiales compuestos. Tecnologías de producción", Centro tecnológico de materiales INASMET, San Sebastián, España (1998)
- [5] Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T-W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Composite Science Technology 61, 1899-1912 (2001).
- [6] Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gun'ko, Y.K., Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon 44, 1624-1652 (2006).
- [7] Smith, W. F., "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", Ed. Mc Graw Hill, España (2004).
- [8] Miravete, A. "Materiales Compuestos", Zaragoza, España (2000).
- [9] Michaeli, W. "Introducción a la tecnología de los plásticos", Ed. Hanser, España (2000).
- [10] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354, 56-58 (1991)
- [11] Bethune, D.S., Kiang, C.H., De Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez J., Beyers, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature 363, 605-607 (1993).
- [12] Iijima, S., Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature 363, 603-605 (1993).
- [13] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph., "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications", Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (2001).
- [14] Latorre, N., Ubieto, T., Royo, C., Romeo, E., Villacampa, J.I., Sánchez Blas, E., Monzón, A., Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono: Aspectos básicos y métodos de producción. Ingeniería Química 417, 200-208 (2004).

- [15] Martin-Gullón, I., Vera, J., Conesa, J.A., González, J.L., Merino, C., Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. Carbon 44, 1572-1580 (2006).
- [16] Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S., "Faserverbundbauweisen, Fasern und Matrices", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. Deutschland (1995).
- [17] Oberlin, A., Endo, M., Koyama, T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. Journal of Crystal Growth 32, 335-349 (1976).
- [18] Baker, R.T.K., Barber, M.A., Feates, F.S., Harris, P.S., White, R.J., Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. Journal of Catalysis 26, 51-62 (1972).
- [19] webs.uvigo.es/jserra/archivos%20de%20docencia/Tecnicas-2004/2005/Deposito%20por%20Ablacion%20Laser.pdf
- [20] bacterio.uc3m.es/docencia/profesores/herreros/itts/ficheros/Arco.pdf
- [21] Park, C., Keane, M.A., Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. Journal of Catalysis 221, 386-399 (2004).
- [22] Masuda, T., Mukai, S.R., Hashimoto, K., The liquid pulse injection technique: A new method to obtain long vapor grown carbon fibers at high growth rates. Carbon 31, 783-787 (1993).
- [23] Muradov N.Z.; Veziroglu T.N. - "From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy" – International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 225-237.
- [24] N.Z. Muradov N. "How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission". International Journal Hydrogen Energy. Vol. 18, N-3, pp.211-215, 1993.
- [25] Wang S.; Lu G.Q.; Tang H.S.; - Energy & Fuels, 10, 896-904, (1996)
- [26] Muradov N.Z. – "CO₂-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel" – Energy & Fuels 1998, 12, 41-48.
- [27] Shah N.; Panjala D.; Huffman G.; - "Hydrogen production by catalytic decomposition of fossil fuels" – International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 1165-1175.
- [28] D.Hart, P.Freund and A. Smith. Hydrogen Today and Tomorrow. IEA GHG Programme. April 1999. ISBN 1898373248.
- [29] N. Muradov, Hydrogen via methane descomposition; an application for decarbonisation of fossil fuels, International Journal Hydrogen energy, VOL. 26, pp.1105 -75, 2001.
- [30] Kazakov, A., Wang, H., Frenklach, M., Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar. Combustion and Flame 100, 111-120 (1995).

- [31] Endo, M., Kim, Y.A., Hayashi, T., Yanagisawa, T., Muramatsu, H., Ezaka, M., Terrones, H., Terrones, M., Dresselhaus, M.S., Microstructural changes induced in "stacked cup" carbon nanofibers by heat treatment. Carbon 41, 1941- 1947 (2003).
- [32] Raymundo-Pinero, E., Cacciaguerra, T., Béquin, F., "A single step process for the simultaneous purification and opening of MWNTs" en Carbon 2004 (Providence, Rhode Island. USA., 2004).
- [33] Li, P., Zhao, T.-J., Zhou, J.-H., Sui, Z.-J., Dai, Y.-C., Yuan, W.-K., Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process. Carbon 43, 2701-2710 (2005).
- [34] Donnet, J.-B., "Carbon Fibers", Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1990).
- [35] Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Delpeux, S., Frackowiak, E., Szostak, K., Beguin, F., High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation. Carbon 40(4), 1614-1617 (2002).
- [36] <http://www.incar.csic.es/>
- [37] Merino, C., Ruiz, G., Soto, P., Melgar, A., Gobernado, I., Villarreal, N., Gómez De Salazar, J.M., "Desarrollo de nanofibras de carbono. Parte 2: Posibles aplicaciones y acciones futuras". The International Conference on Carbon (Oviedo, Spain, 2003).
- [38] Allaoui, A., Hoa, S.V., Pugh, M.D., The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites. Composites Science and Technology 68(2), 410-416 (2008).
- [39] Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K., Béquin, F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. Journal of Power Sources 153 (2), 413-418, (2006).
- [40] Li, C., Thostenson, E.T., Chou, T-W. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. Composites Science and Technology 68, 1227-1249 (2008).
- [41] Danilov, M.O., Melezhyk, A.V., Kolbasov, G. Ya. Carbon nanofibers as hydrogen adsorbing materials for power sources. Journal of Power Sources 176, 320-324 (2008).
- [42] Chung, D.D.L., "Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications?", NATO Science Series, Vol. 372, pg. 275, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (2001).
- [43] Cunha, A.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., Catalytic decomposition of methane on Raney-type catalysts. Applied Catalysis A: General 348, 103-112 (2008).
- [44] [www.pyrografproducts.com.](http://www.pyrografproducts.com)
- [45] J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios, Characterization of nanofibrous carbon produced at pilot-scale in a fluidized bed reactor by methane decomposition Original Research Article Chemical Engineering Journal, Volume 156, Issue 1, 1 January 2010, Pages 170-176

- [46] J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, A.B. García., Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor Original Research Article Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 8, August 2011, Pages 1480-1488
- [47] Choi Y-K, Sugimoto K, Song S-M, Gotoh Y, Ohkoshi Y, Endo M, Carbon 43 (2005) 2199-2208.
- [48] Brunauer S, Emmett P H & Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society 60:309-19, 1938.
- [49] Mohammed H. Al-Saleha and Uttandaraman Sundararaj, A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada T6G 2G6
- [50] Marina A. Ermakova, Dmitry Yu. Emakov, Andrey L. Chuvilin y Gennady G. Kuvshinov. Decomposition of methane over iron catalysts al 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. Journal of Catalysis, 201 (2001) 183-197.
- [51] Vogel W., Hosemann R. The paracrystalline nature of pyrolytic carbons. Carbon, 17 (1979) 41-48.
- [52] Howe, J. Y.; Tibbetts, G. G.; Kwag, C.; Lake, M. L., Heat treating carbon nanofibers for optimal composite performance, Journal of Materials Research, vol. 21, issue 10, pp. 2646-2652
- [53] Celzard A., Marêché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. Carbon, 40 (2002) 2801-2815.
- [54] Patton RD, Pittman Jr CU, Wang L, Hill JR Composites Part A: 30 (1999) 1081-1091