



Universidad
Zaragoza



Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Máster de Introducción a la Investigación en Ingeniería Química y
del Medio Ambiente

SÍNTESIS Y TRATAMIENTOS DE NANOFIBRAS DE CARBONO SOBRE SOPORTES ESTRUCTURADOS

Autor: Carlos Plana Turmo

Director: Dr. Don Enrique García-Bordejé

Dpto de Procesos Químicos

Instituto de Carboquímica

Septiembre 2011

RESUMEN

El objetivo general de este trabajo es desarrollar catalizadores estructurados basados en nanofibras de carbono. El trabajo está dividido en dos secciones claramente diferenciadas. En la primera sección, se trabajará con nanofibras de carbono crecidas sobre soportes de espuma de carbón. En la segunda sección se trabajará con monolitos cerámicos recubiertos con nanofibras dopadas con nitrógeno, a los que se realizará un tratamiento térmico con la intención de aumentar su estabilidad.

El objetivo en la primera sección es partir del soporte de espuma de carbón, y estudiar la síntesis de nanofibras de carbono fijadas a dicho soporte. Para ello se variarán parámetros como el catalizador utilizado, el tiempo de crecimiento, o el pretratamiento realizado sobre el soporte. Se estudiarán los diferentes crecimientos mediante micrografía SEM y mediante un estudio exhaustivo de la masa de nanofibras crecidas, y se completará el estudio con un análisis de área superficial de la muestra elegida.

En la segunda sección, el objetivo es estudiar el efecto de un tratamiento térmico en atmósfera inerte sobre nanofibras dopadas con nitrógeno soportadas en monolitos cerámicos. Se les realizará dicho tratamiento a diferentes temperaturas, y se estudiará el efecto de dicho tratamiento sobre las nanofibras, su estructura, su composición y su estabilidad. Para ello se recurrirá a experimentos de TPO (temperature programmed oxidation) para estudiar su estabilidad frente atmósfera oxidante, a análisis de micrografías SEM para comprobar el efecto sobre su estructura, y a análisis de XPS para estudiar el efecto sobre la composición de las nanofibras dopadas.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 Materiales Carbonosos Nanoestructurados	5
1.2 Reactores Macroestructurados.....	7
1.3 Nanofibras dopadas con nitrógeno	9
2. OBJETIVOS	11
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	13
3.1 Crecimiento de CNF sobre espuma de carbón.....	13
3.2 Mejora de la estabilidad de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno sobre monolitos cerámicos	14
4. RESULTADOS.....	17
4.1. Crecimiento de CNF sobre espuma de carbón.....	17
4.2 Mejora de la estabilidad de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno sobre monolitos cerámicos	23
5. CONCLUSIONES.....	29
6. REFERENCIAS	31
7. ANEXOS.....	35
Anexo I. Espectros XPS de monolitos crecidos con CNF-N	35
Anexo II. Aparatos Utilizados.....	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales Carbonosos Nanoestructurados

Desde el descubrimiento por parte de Iijima de los nanotubos de carbono (CNT) en el año 1991 [1], los materiales carbonosos nanoestructurados han concentrado un gran interés científico e industrial. Se consideran materiales carbonosos nanoestructurados los nanotubos ya mencionados, así como también las nanofibras de carbono (CNF), que fueron estudiadas en profundidad por primera vez por el grupo de Baker [2;3] . Los nanotubos de carbono consisten en láminas de grafeno enrolladas en forma cilíndrica, con el interior hueco. Si están formados por una sola lámina se consideran nanotubos de capa única, mientras que si están formados por varias láminas de grafeno se consideran nanotubos de capa múltiple. Las nanofibras, por otra parte, están formadas por láminas de grafeno apiladas con una cierta inclinación con relación al eje de crecimiento. Según el grado de inclinación, podemos distinguir nanofibras de tipo “platelet” (perpendiculares al eje vertical), tipo “fishbone” (con una cierta inclinación respecto al eje) y tipo “tubular” (láminas paralelas al eje horizontal) [4]. Ambos materiales presentan unos diámetros típicos entre 1 y 100 nm, siendo el diámetro de las nanofibras generalmente mayor. Estos materiales presentan una serie de características que los hacen muy prometedores en una gran variedad de campos, como la microelectrónica, la ciencia de materiales o la catálisis [5] . Presentan unas conductividades térmica y eléctrica muy elevadas, así como una gran resistencia mecánica. Además, su área superficial es elevada, de más de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y presentan una porosidad también alta, en el rango de los mesoporos, lo que disminuye en gran medida las resistencias difusionales. Por todo esto, una de las aplicaciones más estudiadas de estos materiales es como soporte de catalizadores [6], donde se han obtenido muy buenos resultados.

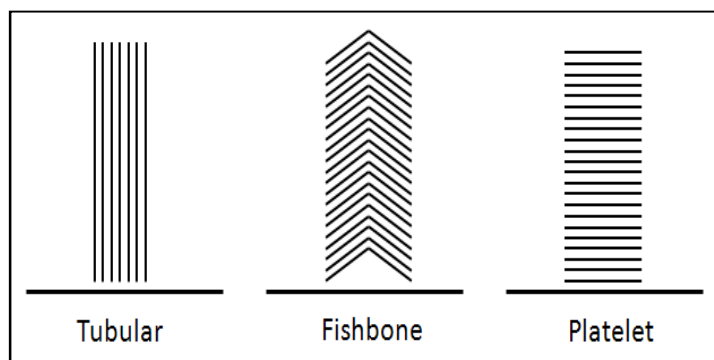


Fig.1.1.1 Tipos de estructura en las CNF

En los últimos años, algunos investigadores han estudiado la capacidad de las nanofibras de carbono para actuar como catalizadores por sí mismas, y no únicamente como soportes. Se ha comprobado la actividad catalítica de estos materiales en diversas reacciones, especialmente aquellas en las que la selectividad al producto deseado tiene una importancia capital. Algunos ejemplos son la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno [7;8] y butano[9]. En estas reacciones, las nanofibras de carbono han presentado una selectividad al producto deseado mucho mayor que las fases activas habituales, basadas en óxidos metálicos. Se ha postulado que la actividad catalítica de estos materiales se basa en la presencia de defectos en la red cristalina del carbono [10]. Estos defectos pueden consistir en huecos vacíos en la red cristalina, o en heteroátomos insertados dentro de la red. Ambos fenómenos inducen una tensión en la red alrededor del defecto, que modifica la hibridación de los átomos cercanos, lo que los convierte en centros activos para la reacción catalítica. Más adelante hablaremos de cómo dopar las nanofibras con nitrógeno para aumentar su reactividad.

Se conocen varios métodos para obtener estos materiales, como el método de arco eléctrico, la ablación láser o la deposición química en fase vapor (CVD) [11;12]. En este trabajo se empleará esta última. En ella, se introduce una fuente de carbono (habitualmente un hidrocarburo de cadena corta) en un reactor a una temperatura de entre 773 y 1273 K, en presencia de un catalizador basado en Fe, Co o Ni. En estas condiciones, el hidrocarburo se descompone, generando las nanoestructuras deseadas. El tipo y las características de las estructuras formadas dependen de las condiciones de reacción (temperatura, fuente de hidrocarburo, catalizador, tamaño de partícula, etc)

Sin embargo, las nanofibras y los nanotubos de carbono presentan algunos inconvenientes que han de ser solventados antes de generalizar su uso a nivel industrial. El primero es el precio. Estos materiales presentan actualmente un precio de mercado bastante elevado, que varía

según la pureza del material, pero suele ser superior a 100 dólares por libra [13]. Este inconveniente se solucionará por sí mismo, a medida que aumente la demanda de estos productos, se mejoren los procesos de producción y entre en juego la economía de escala. El otro inconveniente de estos materiales para su uso en catálisis, está relacionado con la pérdida de carga en el reactor. Al estar estos materiales formados por un polvo de tamaño de partícula extremadamente pequeño, generan una pérdida de carga muy elevada en el reactor, lo que supone un inconveniente importante, y un coste de operación elevado si van a utilizarse como catalizadores, ya sea como fase activa o como soporte. Se han estudiado varias soluciones a este problema, como sintetizar las nanofibras directamente en forma de pellet a base de añadir un ligando [14]. Sin embargo, la solución más popular, debido a su efectividad, sencillez y elegancia, es el uso de reactores macroestructurados para fijar las nanofibras. Este es el tema que abordaremos a continuación.

1.2 Reactores Macroestructurados

Los reactores estructurados se conocen desde hace varias décadas, siendo una de sus aplicaciones más conocidas los catalizadores de tres vías en los vehículos de motor [15]. Existen diversos tipos de reactores estructurados, como los monolitos o las espumas, pero todos presentan algunas características comunes. Consisten en una matriz con una forma determinada, sobre la que se fija el sustrato deseado. Esta matriz es la que da forma al reactor y dirige las líneas de flujo en la dirección deseada.

Los reactores estructurados presentan varias ventajas sobre los reactores de lecho fijo. En primer lugar, la pérdida de carga dentro de los reactores es mucho menor, debido a que el flujo no ha de atravesar un lecho de partículas individuales [16;17]. En segundo lugar, no existe el riesgo de pérdida de catalizador con el flujo de salida, ya que se encuentra bien adherido a la matriz. Se ha reportado también que la mejor distribución de flujo en estos reactores mejora la conversión del reactor [18]. Como desventaja, se podría apuntar que su preparación presenta una mayor complejidad y está menos estudiada que en el caso de los catalizadores en polvo.

Dentro de la gran variedad de reactores estructurados (monolitos cerámicos o metálicos, espumas metálicas, espumas de carbón, reactores de membrana...) en este trabajo nos vamos a centrar en dos: monolitos cerámicos y espumas de carbón.

Los monolitos cerámicos consisten en un pequeño bloque de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) atravesado longitudinalmente por gran cantidad de canales. La cordierita tiene la ventaja sobre otros soportes cerámicos de tener un coeficiente de expansión térmica extremadamente bajo, lo que minimiza el efecto del choque térmico. Este tipo de reactores estructurados ha sido estudiado en profundidad en la literatura [19;20]. Presentan unos buenos coeficientes de transferencia de materia, y una distribución de flujo extremadamente ordenada. En ciertos casos, debido a la baja área superficial de la cordierita, los monolitos se deben recubrir de una capa porosa, como alúmina, sílica o zirconia, para generar una porosidad adecuada antes de impregnar la fase activa deseada. Los monolitos presentan una buena resistencia térmica, aunque no son demasiado resistentes químicamente, ya que se degradan en condiciones ácidas o básicas, lo que no los hace una buena elección en reacciones con condiciones muy agresivas.

Por otra parte, las espumas de carbón se componen de un entramado de fibras de carbón, de aproximadamente una micra de diámetro. Comparado con los monolitos, este tipo de estructuras presentan un nivel de ordenamiento mucho menor, lo que conlleva un flujo menos ordenado. Por otro lado, presentan una resistencia química excelente, lo que los hace buenos candidatos como soporte en reacciones con condiciones agresivas (ácidas o básicas).

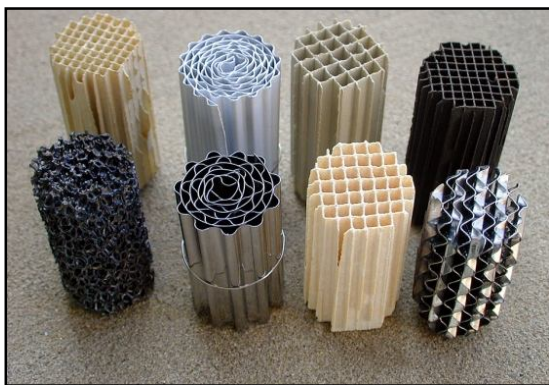


Fig. 1.2.1.a Monolitos



Fig. 1.2.1.b Espumas de Carbón

Ambos tipos de reactores han sido descritos en la literatura como soporte para nanofibras de carbono, con resultados prometedores [21;22]. En el caso de los monolitos, se han utilizado para reacciones tanto en fase gas [23] como en fase líquida[24]. Las espumas de carbón se han

utilizado en reacciones muy explosivas, como la descomposición de hidracina [25] o en reacciones en fase líquida, como la hidrogenólisis de sorbitol [26].

1.3 Nanofibras dopadas con nitrógeno

Se ha comentado antes la posibilidad de introducir heteroátomos dentro de la red cristalina del grafeno. El nitrógeno es el más común de los átomos utilizados. Este se incorpora a la red cristalina en forma de nitrógeno cuaternario, sustituyendo un átomo de carbono. Sin embargo, esta es solo una de las formas en las que el nitrógeno puede estar presente en las nanofibras, ya que también se puede encontrar formando grupos funcionales en la superficie, como grupos piridínicos o pirrólicos [27]. Debido a que las partículas de fase activa se anclan a los grupos funcionales presentes en el soporte de nanofibras, es de esperar que unas nanofibras funcionalizadas resulten en una fase activa más dispersa y homogénea. Se ha comprobado que las nanofibras dopadas con nitrógeno presentan un mejor comportamiento que su contrapartida sin dopar en reacciones como la descomposición de amoníaco con Ru [28;29], la reducción electrocatalítica de oxígeno con Pt [30] o Fe [31] o la hidrogenación de cinamaldehído [32]. También se han utilizado nanofibras dopadas como fase activa en reacciones como la deshidrogenación [33] o la reducción catalítica de oxígeno [33;34]. El método general de síntesis de nanofibras dopadas con nitrógeno es el CVD (Chemical Vapor Deposition), en el que se introduce una fuente de nitrógeno junto con la fuente de carbono. Esta fuente de nitrógeno puede ser un compuesto diferente (normalmente amoníaco) [28;35] o puede introducirse un hidrocarburo que tenga el nitrógeno como parte de su composición, como son el acetonitrilo [36] o la piridina [37].

Como se ha visto, el dopar las nanofibras de carbono con nitrógeno aumenta la cantidad de defectos en la estructura, y de grupos funcionales en la superficie, lo cual hace que aumente la reactividad de las nanofibras. Como contrapartida, el dopaje con nitrógeno disminuye la estabilidad de las nanofibras en atmósferas reactivas, como puede ser una atmósfera oxidante, por lo que resultan menos estables que las nanofibras convencionales. En trabajos anteriores en nuestro laboratorio se ha comprobado que realizar un tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera inerte mejora la estabilidad de las nanofibras convencionales, por lo que es de suponer que un tratamiento similar tendría el mismo efecto sobre las nanofibras dopadas.

2. OBJETIVOS

Este trabajo se divide en dos secciones claramente diferenciadas, con objetivos separados.

En la primera sección se estudiará y optimizará el crecimiento de nanofibras de carbono convencionales sobre un soporte estructurado de espuma de carbón. Para ello se analizará el efecto de diferentes parámetros, como la composición del catalizador, el tiempo de crecimiento o la composición de la alimentación. Para estudiar los resultados obtenidos se recurrirá a micrografías SEM y al análisis exhaustivo de la masa adquirida.

En la segunda sección, se estudiará la mejora de la estabilidad de unas nanofibras dopadas con nitrógeno mediante un tratamiento térmico en atmósfera inerte. Se partirá de monolitos de cordierita recubiertos de alúmina y crecidos con nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno. El procedimiento de síntesis de estos catalizadores ya se ha estudiado en profundidad y optimizado con anterioridad en nuestro laboratorio. Con vistas a futuros usos de dicho sistema, se intentará mejorar la estabilidad de las nanofibras. Se realizará el tratamiento a dos temperaturas diferentes (973 y 1223 K), y se estudiará su efecto sobre la estabilidad de las nanofibras en atmósfera oxidante. También se estudiará el efecto del tratamiento sobre la estructura de las nanofibras y el tipo y cantidad de nitrógeno presente en las muestras mediante micrografías TEM y XPS.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Crecimiento de CNF sobre espuma de carbón

La espuma de carbón sobre la que realizó el crecimiento fue suministrada por *Mersen*. La espuma se cortó en secciones cilíndricas de 15 mm de diámetro y una altura equivalente al grosor de la espuma, de unos 3 mm. Todos los experimentos se realizaron sobre series de 5 fragmentos, que equivalían a 500 mg de espuma aproximadamente.

La impregnación del catalizador (Ni o Ni-Cu) se realizó con disoluciones previamente preparadas, utilizando nitrato de níquel y nitrato de cobre. Se impregnó cada espuma con 1 mL de disolución de la concentración adecuada para añadir una carga de metal del 2% en caso del Ni o 1%Ni y 1%Cu en el caso del Ni-Cu (disoluciones de 1070 mg/L). Todos los cálculos se realizaron en base másica. Tras la impregnación las espumas se dejaron secar durante 24 horas. Se estudió también el efecto de la funcionalización previa de las espumas mediante ácido nítrico. Para ello se introdujeron las espumas durante la noche en ácido nítrico concentrado a temperatura ambiente, y se lavaron posteriormente hasta medir pH neutro.

El crecimiento se realizó en un reactor de cuarzo de 15 mm de diámetro. Se colocaron las 5 espumas en serie de manera compacta, sin espacio entre ellas y numeradas. El reactor se introdujo en el horno de manera que las espumas quedaran situadas en la zona de temperatura constante. A todas las espumas se les realizó una reducción previa antes del crecimiento a 823 K en 100 mL/min de H_2/N_2 50:50 con una rampa de calentamiento de 10 K/min en 100 mL/min de N_2 . Todos los crecimientos se realizaron a una temperatura constante de 873 K, con una corriente de 100 mL/min de una mezcla de C_2H_6/H_2 50:50. El control de la temperatura se realizó mediante un termopar acoplado al horno.

Tras el crecimiento se midió la cantidad de nanofibras sintetizadas por diferencia de pesada y se realizó un test de estabilidad sobre las nanofibras. Para ellos se introdujeron en un baño de ultrasonidos de 50 W durante 30 minutos y se determinó la pérdida de masa por diferencia de peso.

Finalmente, se estudió la calidad del recubrimiento mediante microscopía SEM y se midió el área superficial del crecimiento elegido como óptimo mediante el método BET.

3.2 Mejora de la estabilidad de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno sobre monolitos cerámicos

La preparación de los catalizadores monolíticos constó de varias etapas claramente diferenciadas [38]. En primer lugar se cortó y se dio forma a los monolitos a partir de un bloque único de cordierita. Los monolitos fueron cortados en piezas de 65 mm de largo, y 10 mm de diámetro. Una vez cortados, fue necesario realizar un proceso de desbastado para eliminar rugosidades.

Posteriormente, se preparó un sol-gel a partir de pseudobohemita (AlOOH , pural, de Sasol), urea y ácido nítrico 0,3 M, en proporción 2:1:5. Después de mantener la solución 24 horas en agitación, se sumergieron en ella los monolitos varias veces, hasta asegurar la ausencia de burbujas de aire dentro de los canales. Seguidamente se eliminó el exceso de líquido en los canales utilizando aire a presión. En este momento, se dejó secar los monolitos durante 24 h, mientras rotaban lentamente a lo largo de su propio eje, y finalmente se calcinaron en aire, en un flujo de 100 mL/min, a una temperatura de 873 K durante 2 horas, con una rampa de 1 K/min, para evitar la fractura de la capa de alúmina depositada.

La deposición de níquel se realizó por el método de adsorción electrostática. Se preparó una disolución amoniacal de níquel 0,1M como con un pH de 6,5 con las siguientes proporciones: 7,41 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 20 g $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ (95%) y 1 mL NH_3 (25%) en 250 mL H_2O . Los monolitos se sumergieron en la disolución previamente preparada durante 24 h con agitación elevada, de tal manera que se estableciera un flujo constante a través de todos los canales. El dispositivo utilizado para conseguir dicho flujo se puede observar en la figura 3.2.1. Posteriormente se aclararon los monolitos durante 30 minutos en agua destilada con el mismo sistema, con la finalidad de eliminar el níquel que no estuviera adsorbido a la alúmina y se secaron durante 24 horas girando sobre su eje a bajas revoluciones. Finalmente, se calcinaron en N_2 a 873 K durante 2 h, con rampa de 1 K/min. La calcinación se realizaba en gas inerte para minimizar la formación de óxidos de níquel.

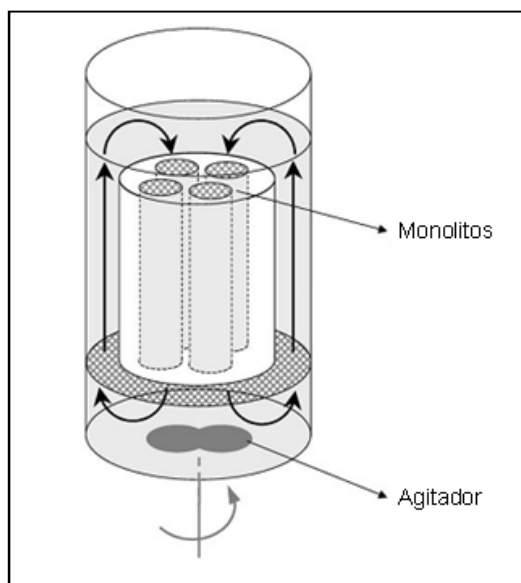


Fig. 3.2.1 Dispositivo para la adsorción electrostática de níquel

Durante todo el proceso de síntesis, se pesaron los monolitos tras cada etapa, para determinar el porcentaje de alúmina y níquel incorporados. Las ganancias tanto de alúmina como de níquel tuvieron un margen de variación menor al 10%. El peso final de los monolitos se encontró entre 2,5 y 2,7 g, el porcentaje de alúmina alrededor de 6% y el porcentaje de níquel en torno al 1,3%.

Una vez impregnados con níquel, se crecieron nanofibras dopadas con nitrógeno sobre los monolitos. Para ello se introdujo el monolito en un reactor de cuarzo, bien ajustado a las paredes mediante cinta cerámica, y llevó a cabo la reacción. Primero se llevó a cabo una reducción a 823 K en un caudal de 100 mL/min H_2/N_2 50:50 durante una hora, tras una rampa de calentamiento de 10 K/min en 100 mL/min N_2 . Tras la reducción se aumentó la temperatura hasta los 873 K, con una rampa idéntica a la anterior, y se cambiaron los gases a la mezcla de reacción, consistente en una corriente de 100 mL/min de C_2H_6/NH_3 50:50, que se alimentó durante 3 horas. Pasado ese tiempo, se introdujo N_2 en el reactor y se dejó enfriar. La cantidad de nanofibras crecidas era de aproximadamente 4,5% en peso sobre la masa total del monolito.

Una vez crecido el monolito, se cortó en tres trozos idénticos para realizar el tratamiento térmico sobre dos de ellos. Ambos tratamientos se realizaron de la misma manera, variando únicamente la temperatura del tratamiento (973 o 1223 K). En estos experimentos no se

ajustó el monolito con cinta de cuarzo debido a que las altas temperaturas alcanzadas provocarían la degradación de la cinta. Se realizó en primer lugar una rampa de calentamiento de 10 K/min en 50 mL/min de Ar hasta la temperatura adecuada, y se mantuvo en esas condiciones durante 2 horas.

Tras realizar el tratamiento térmico se realizaron ensayos de estabilidad en atmósfera oxidante (TPO, "temperatura programmed oxidation") sobre las 3 muestras (original, tratada a 973 K y tratada 1223 K). Para ello, se trituró el monolito tras el tratamiento térmico y se introdujeron 100 mg de la muestra resultante en un reactor de 2 mm de diámetro. Se introdujeron 50 mL/min de aire artificial, y se registraron con un espectrómetro de masas las señales $m/z = 18$, 28, 30, 32, 40, 44 y 46. Se mantuvo en esta situación hasta obtener una buena línea base y se realizó una rampa de calentamiento de 10 K/min hasta una temperatura de unos 1000 K.

Para la deconvolución de los espectros de XPS, se acudió a la literatura. El software utilizado fue el CasaXPS. Todos los espectros se normalizaron mediante el pico s1 del carbono, al que se le consideró una energía de enlace de 284,6 eV.

4. RESULTADOS

4.1. Crecimiento de CNF sobre espuma de carbón

La siguiente tabla muestra un resumen con los resultados de los crecimientos de CNF sobre los soportes de fibra de carbón.

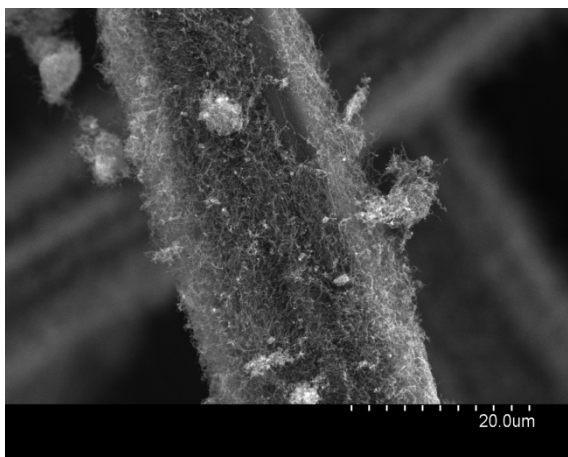
Serie	Catalizador	Funcionalización previa con HNO ₃	Calcinado	Tiempo de Crecimiento (h)	% Crecimiento
1	Ni	No	No	3	19,8
2	Ni	Si	No	3	27,3
3	Ni-Cu	Si	No	3	206,0
4	Ni-Cu	Si	No	1	72,6
5	Ni-Cu	Si	No	0,5	30,4
6	Ni-Cu	Si	Si	1	67,7

Tabla 4.1.1 Resumen de los crecimientos de CNF sobre espuma de carbón

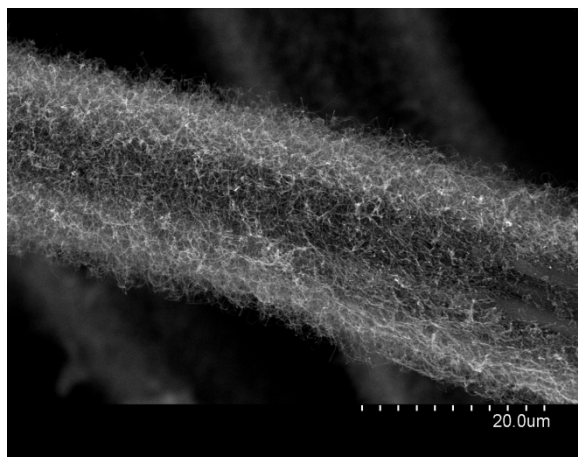
En aquellos casos en los que se realizaron varios crecimientos en las mismas condiciones, los resultados mostrados son la media ponderada de todos ellos.

Al comparar las series 1 y 2, se puede comprobar que una funcionalización previa del soporte con ácido nítrico aumenta la cantidad de nanofibras crecidas. Esto puede deberse posiblemente a que la mayor funcionalización del soporte aumenta la cantidad de puntos de anclaje para las partículas de catalizador, lo que conlleva una mayor dispersión de las partículas y un mejor recubrimiento del soporte.

A continuación se muestran imágenes SEM de ambas muestras. Se puede comprobar que en el caso de las espumas funcionalizadas, el recubrimiento es más uniforme, con una presencia mucho menor de aglomeraciones de nanofibras.



*Fig. 4.1.2.a Imagen SEM Serie 1.
Sin funcionalización previa.*



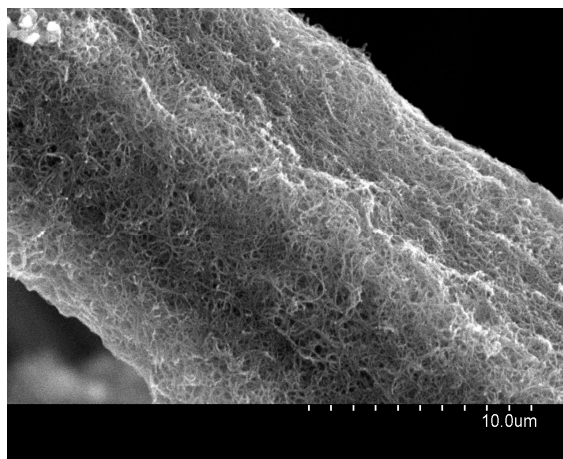
*Fig. 4.1.2.b Imagen SEM Serie 2.
Con funcionalización previa*

Al realizar los test de adherencia sobre ambas muestras, se comprobó que en ningún caso la pérdida de peso superaba el 1%, por lo que se puede concluir que la adherencia es buena.

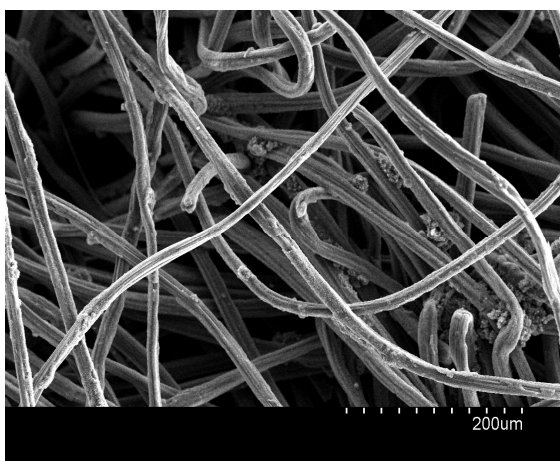
A continuación se muestran imágenes de SEM de la muestra tras el tratamiento con ultrasonidos.



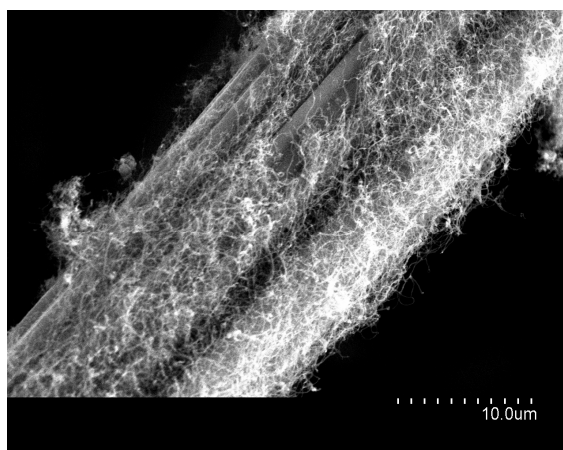
*4.1.3.a Imagen SEM Serie 1 +
Ultrasonidos*



*4.1.3.b Detalle SEM Serie 1 +
Ultrasonidos*



*4.1.3.c Imagen SEM Serie 2+
Ultrasonidos*

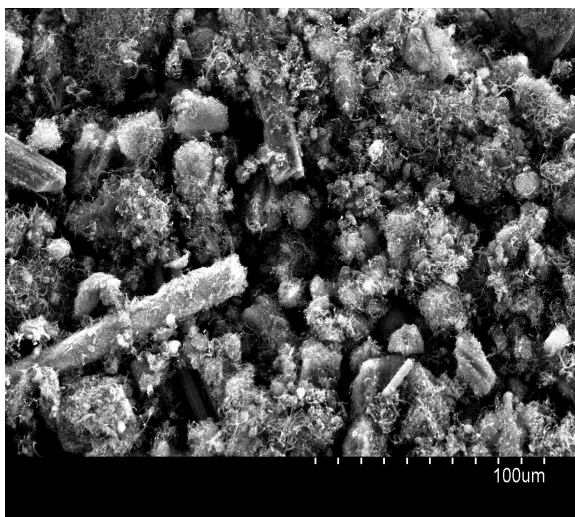


*4.1.3.d Detalle SEM Serie 2+
Ultrasonidos*

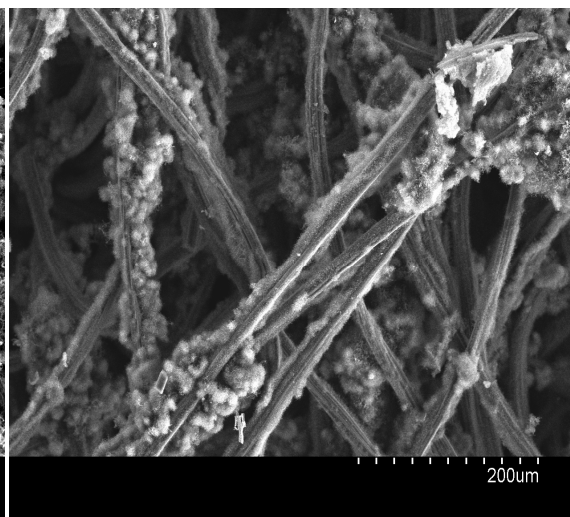
Se puede comprobar en las fotos que el tratamiento con ultrasonidos elimina la capa más exterior del recubrimiento, que corresponde con las nanofibras sin un buen anclaje con el soporte, y que suponen un porcentaje pequeño de las nanofibras crecidas.

Al comparar los resultados de las series 3, 4 y 5 con los anteriores, se puede comprobar que el uso del catalizador de Ni-Cu en lugar de Ni da lugar a un crecimiento mucho más exuberante. Con cantidades de nanofibras incluso 10 veces mayor, en el caso de 3 horas de crecimiento, manteniendo constantes el resto de los parámetros.

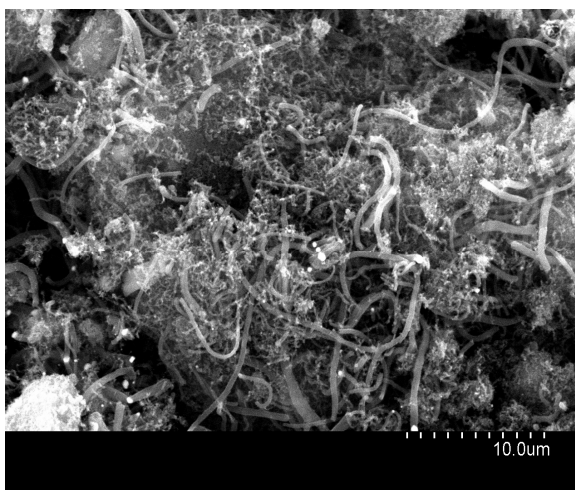
La siguiente figura muestra micrografías SEM de las espumas crecidas con catalizadores de Ni-Cu.



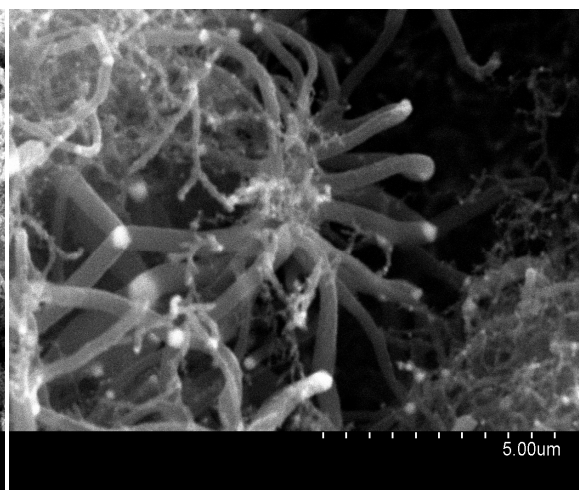
*4.1.4.a Imagen SEM serie 3
(3 horas de crecimiento)*



*4.1.4.b Imagen SEM serie 5
(30 minutos de crecimiento)*



*4.1.4.c Detalle SEM serie 3
(3 horas de crecimiento)*



*4.1.4.d Detalle SEM serie 5
(30 minutos de crecimiento)*

Como se puede comprobar en las micrografías SEM, y en concordancia con los altos porcentajes de nanofibras medidos por diferencia de peso, el uso de catalizadores de Ni-Cu da como resultado un crecimiento abundante e incontrolado. Esto es especialmente pronunciado en el caso de la serie 3 (imagen 4.4.1), con 3 horas de crecimiento, donde el crecimiento de material carbonoso ha ocultado incluso la estructura básica de la fibra de carbón. En el caso de la serie 5 (imagen 4.4.2), con 30 minutos de crecimiento, este efecto es menos acusado, pero incluso así se puede ver como los huecos más profundos de la espuma han sido taponados mediante grandes conglomerados de nanofibras. En las imágenes de alta magnificación (2.3.3 y 2.3.4) podemos comprobar que estos conglomerados están formados

por nanofibras extremadamente gruesas, de hasta media micra de diámetro, y que en algunos casos siguen mecanismos de crecimiento tipo octópodo, donde varias fibras crecen a partir de una sola partícula de catalizador de gran tamaño. Este tipo de crecimiento ya ha sido observado con anterioridad usando este tipo de catalizador [4].

Se estudió también el efecto de la calcinación sobre el crecimiento de las nanofibras (serie 6). Se puede comprobar que una calcinación previa no afecta apreciablemente al resultado, por lo que se puede asumir que los precursores del catalizador son descompuestos y reducidos de manera efectiva durante la etapa de reducción previa al crecimiento.

Se consideró que la serie más adecuada para futuras aplicaciones era la serie 2. Por tanto, se realizó un análisis de área superficial sobre ella, para estudiar el efecto de las nanofibras sobre el área superficial de la muestra. Se midió un área según el método BET de $29 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, con un área microporosa de $2,28 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ por el método de t-plot. El propio soporte de fibra de carbón presenta un área superficial muy baja, de tan solo $0,5 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, según el método BET. Se puede suponer entonces, que la contribución de la espuma al área superficial del conjunto es despreciable. Considerando que solo una fracción de la muestra corresponde a las nanofibras, podemos calcular el área superficial de las nanofibras como:

$$area\ CNF = \frac{area\ muestra}{\% CNF\ muestra}$$

Con este sencillo cálculo se comprueba que el área superficial de las nanofibras es de aproximadamente $130 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, un valor bastante razonable para este tipo de soporte.

La figura 4.1.5 muestra la distribución de tamaños de poro en una muestra tomada de la serie 2, así como en una muestra de la espuma de carbón vírgen.

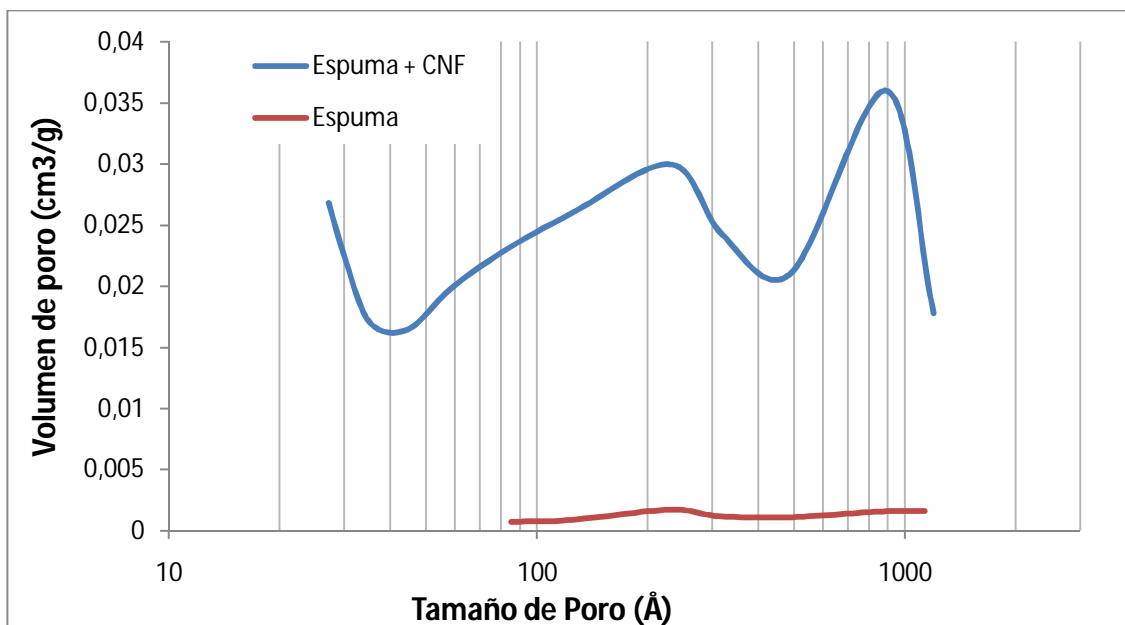


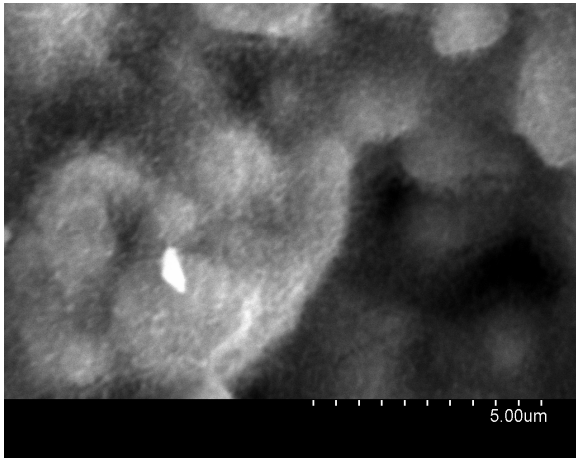
Fig. 4.1.5. Distribución de Tamaños de Poro

Se puede comprobar que la espuma de la serie 2, crecida con CNF, muestra una distribución de tamaños de poro bimodal. El primer pico de gran anchura, entre 50 y 500 Å, con centro en 200 Å, correspondería con los poros generados por las intersecciones entre las nanofibras, mientras que el segundo pico, con un tamaño de poro de unos 900 Å, correspondería con los poros generados por las intersecciones entre las nanofibras y la fibra de carbón del soporte. Se puede comprobar que la fibra de carbón virgen no presenta poros en el rango estudiado.

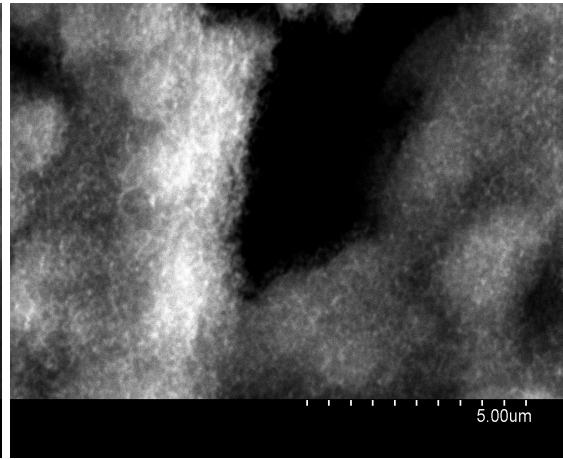
Todos los resultados expuestos hasta ahora nos hacen considerar que el método más adecuado para conseguir una buena cobertura de nanofibras sobre el soporte de fibra de carbón es utilizar un catalizador de níquel sobre una espuma previamente funcionalizada, dando como resultado un recubrimiento de nanofibras estable y uniforme, con grandes posibilidades para su uso, bien como catalizador, bien como soporte para otras fases catalíticas.

4.2 Mejora de la estabilidad de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno sobre monolitos cerámicos

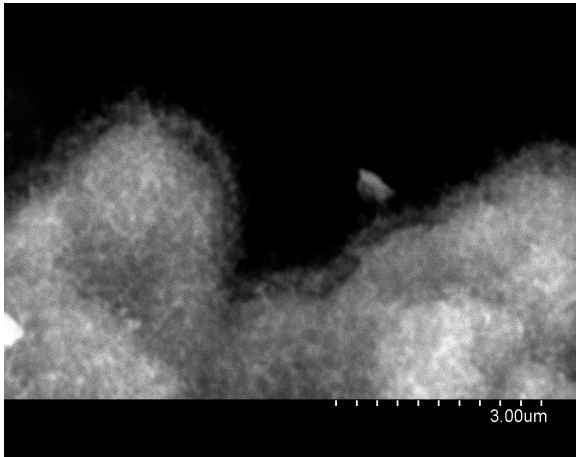
A continuación se muestran las micrografías TEM donde se observa la estructura de las nanofibras crecidas sobre los monolitos de cordierita, antes y después de realizar el tratamiento térmico.



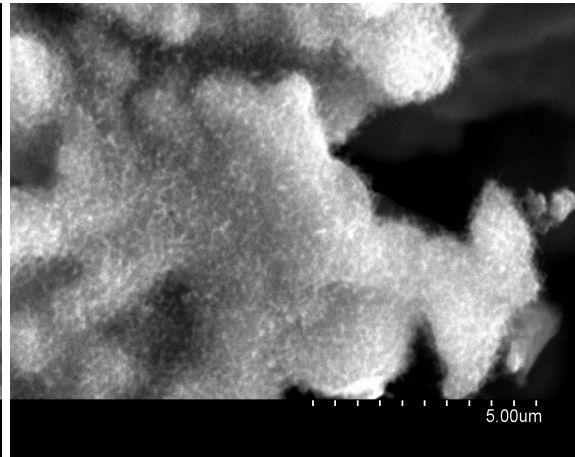
*4.2.1.a Imagen SEM Monolito CNF-N
sin tratamiento*



*4.2.1.b Imagen SEM Monolit CNF-N,
tratado a 973 K*



*4.2.1.c Detalle Monolito CNF-N,
tratado a 973 K*



*4.2.1.d Imagen SEM Monolito CNF-N
tratado a 1223 K*

Si se comparan con las micrografías de las nanofibras originales, se puede comprobar que la estructura básica se mantiene tras los tratamientos térmicos, mostrando un buen recubrimiento del soporte por parte de un gran número de nanofibras de pequeño tamaño.

En la siguientes gráficas se muestran los perfiles de TPO de las nanofibras dopadas, antes y después de los tratamientos térmicos a 973 y 1223 K. Se muestran únicamente los resultados correspondientes a las masas 44 (CO_2) y 30 (NO), ya que son las masas más relevantes.

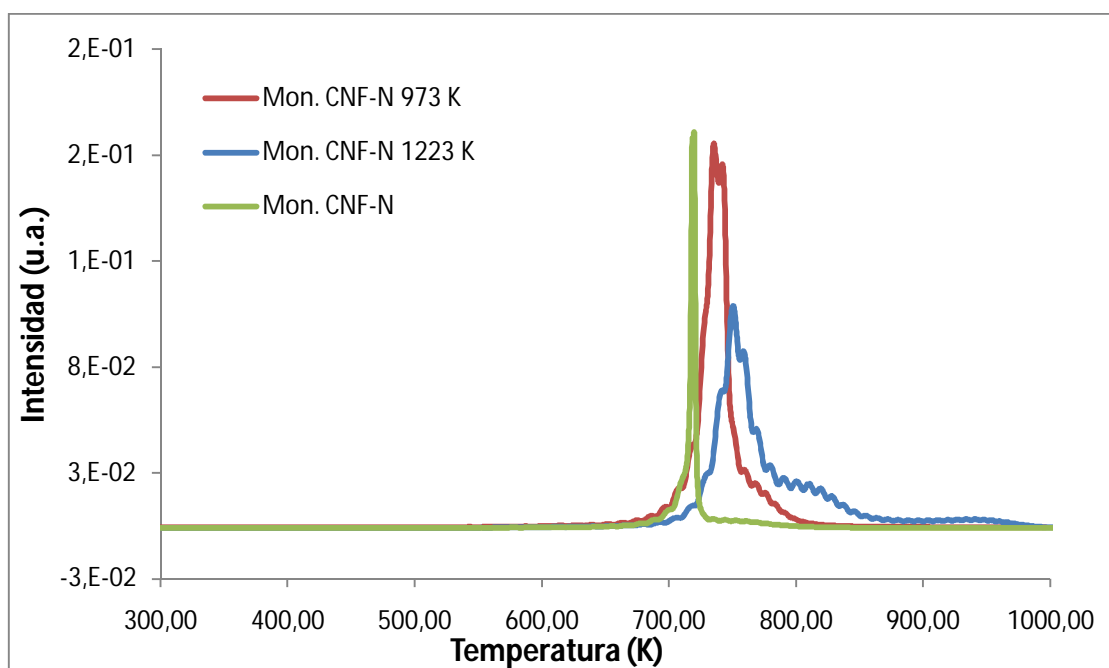


Fig. 4.2.2.a Estabilidad de CNF-N después del tratamiento térmico. $m/z = 44$

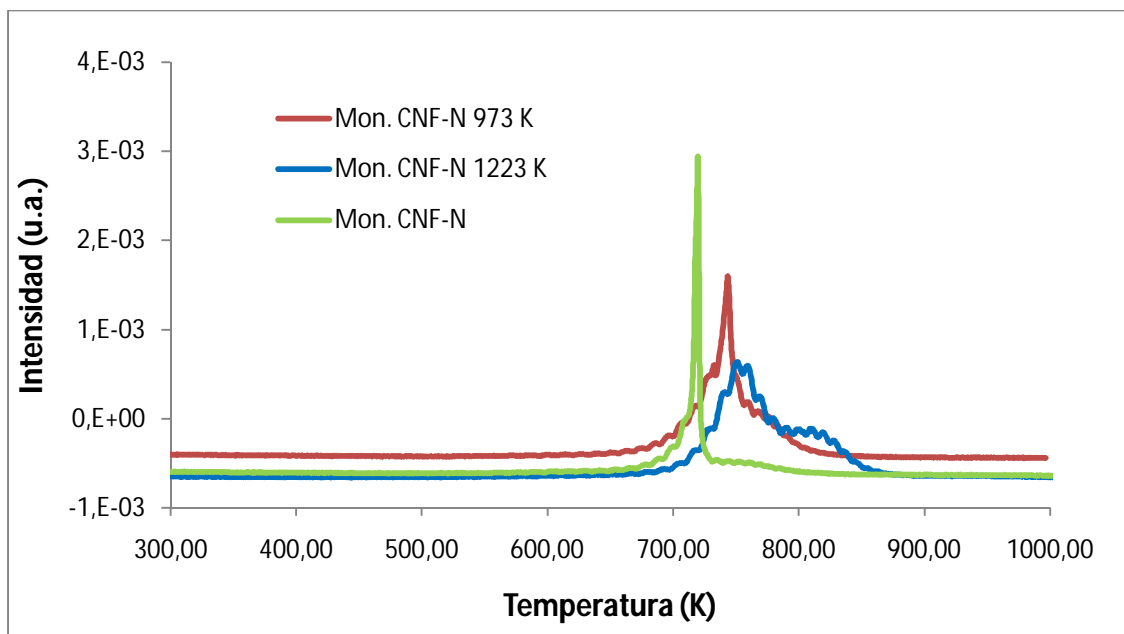


Fig. 4.2.2.b Estabilidad de CNF-N después del tratamiento térmico. $m/z = 30$

Como se puede comprobar en las dos gráficas anteriores, el tratamiento térmico a las nanofibras aumenta su estabilidad en atmósfera oxidante, ya que se retrasa la emisión de CO_2 , lo que significa que se retrasa la combustión de las nanofibras. Este aumento en la estabilidad llega a suponer una mejora de 30 K en la combustión de las nanofibras. Sin embargo, es difícil asegurar a partir del seguimiento de $m/z = 30$ la presencia de nitrógeno en las muestras, ya que la señal del CO_2 enmascara cualquier otra señal, incluso en las nanofibras sin tratar.

En la siguiente gráfica se muestra una comparación entre los experimentos de TPO realizados sobre muestras de CNF-N de dos monolitos diferentes, crecidos en las mismas condiciones.

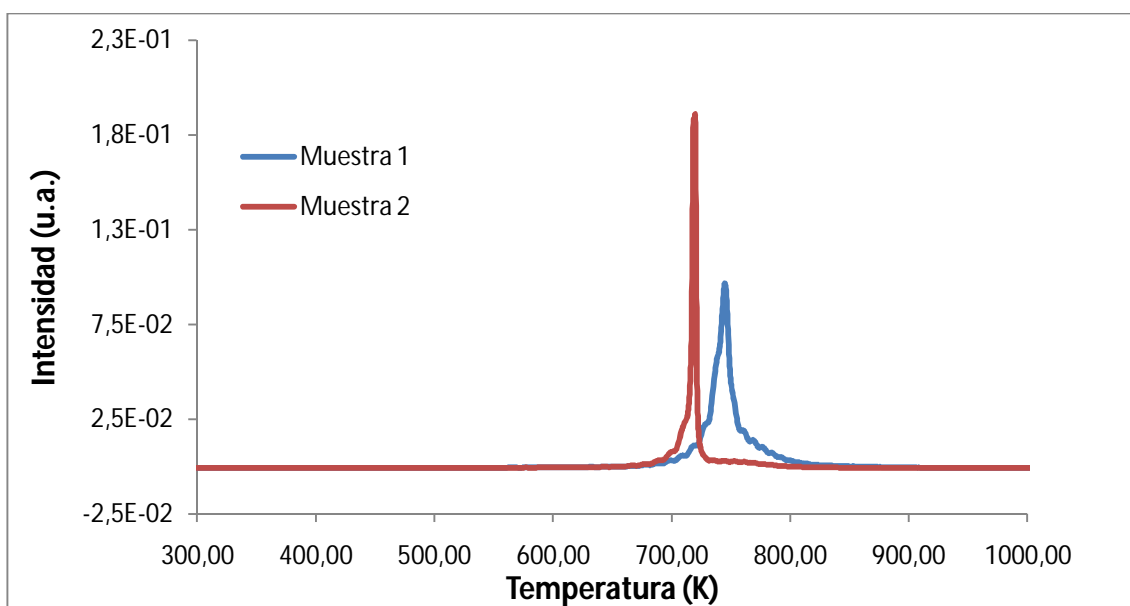


Fig. 4.2.3 Estabilidad ante oxidación de monolitos diferentes. $m/z = 44$.

Esta gráfica nos indica que la estabilidad de las nanofibras varía ligeramente entre muestras tomadas de monolitos diferentes, lo que dificulta en gran medida la tarea de comparar experimentos realizados sobre muestras que no procedan del mismo monolito.

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras realizar pruebas de XPS sobre las tres muestras (original, tratada a 973 K, y tratada a 1223 K). Durante el tratamiento de los datos no se tuvo en consideración el pico del oxígeno ya que la presencia de oxígenos ajenos a las nanofibras (en la cordierita y la alúmina) falsearía los resultados.

La tabla 4.2.3 muestra en análisis de las regiones correspondientes al carbono y al nitrógeno, así como la proporción de ambos elementos en las diferentes muestras.

Muestra	% At. C	% At. N
Mon. CNF-N	96,36	3,64
Mon. CNF-N-973 K	96,2	3,8
Mon. CNF-N-1223 K	96,95	3,05

Tabla 4.2.3 % Atómico de las regiones C 1s y N 1s por XPS

Se puede observar que el tratamiento a 973 K no afecta de manera apreciable a la cantidad de nitrógeno en la muestra, mientras que el tratamiento a 1223 K disminuye de manera

significativa la cantidad de nitrógeno presente en la muestra. Esto podría deberse a la descomposición de los grupos nitrogenados superficiales debido a la alta temperatura.

La tabla 4.2.4 muestra los resultados de la deconvolución del espectro del carbono.

Muestra	C 1s (% Area)				
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
Mon. CNF	54,72	23,88	12,28	4,5	4,62
Mon. CNF-973 K	59,62	22,47	10,32	4,71	2,89
Mon. CNF-1223 K	70,52	16,42	5,21	4,29	3,56

Tabla 4.2.4 Deconvolución de la región del C s por XPS

La región del carbono se ha deconvolucionado en 5 tipos de carbono diferentes [39;40] .El primer grupo corresponde al carbono grafitico, y el segundo grupo a carbono enlazado a grupos fenol, alcohol, éter y enlaces C=N. El tercer grupo correspondería a carbón en grupos carbonil o quinona. El cuarto grupo se relaciona con grupos tipo carboxil o éster, y el quinto grupo a grupos carbonato, o bien moléculas de CO y CO₂ adsorbidas. Se observa que el tratamiento a 973 K no afecta en gran medida a los tipos de carbón, aunque aumenta ligeramente la cantidad de carbón grafitico a costa de disminuir el resto. Por otra parte, el tratamiento a 1223 K tiene un efecto mucho mayor, aumentando el porcentaje de carbono grafitico en un 15%, y eliminando un tercio del carbono asociado al grupo II, que como hemos visto, se relaciona entre otros con los enlaces C=N, así como más de la mitad del carbono del grupo III.

La tabla 4.2.5 muestra los resultados de la deconvolución del espectro del nitrógeno.

Muestra	1s (% Area)			
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Mon. CNF	63,52	21,63	14,85	-
Mon. CNF-973 K	66,9	19,16	13,94	-
Mon. CNF-1223 K	62,72	18,77	18,51	-

Tabla 4.2.5 Deconvolución de la región del N en las diferentes muestras por XPS

La región del nitrógeno, a su vez, se ha deconvolucionado en 4 tipos de nitrógeno diferentes [27;41]. EL grupo 1 corresponde a nitrógeno piridínico, el grupo 2 a nitrógeno pirrólico, el grupo 3 a nitrógeno cuaternario y el grupo 4 corresponde a óxidos de nitrógeno y nitrógeno atrapado en la matriz de carbón. Se puede comprobar que la mayor parte del nitrógeno presente en las muestras corresponde al grupo I (grupos piridínicos), con una cantidad menor de nitrógeno pirrólico y cuaternario, sin encontrarse cantidades significativas de nitrógeno tipo 4, por lo que se eliminó de la deconvolución. Se puede ver que el tratamiento a 973 K no presenta grandes cambios con respecto a la muestra sin tratar. Por otro lado, la muestra tratada a 1223 K si presenta unas diferencias más significativas, con un aumento apreciable del porcentaje de nitrógeno cuaternario, a costa de los dos primeros grupos.

Esto era de esperar, ya que el nitrógeno cuaternario, al estar introducido dentro de la matriz carbonosa, resulta más estable que los otros tipos, asociados a grupos funcionales de superficie.

5. CONCLUSIONES

En la primera sección de este trabajo, se consiguió obtener un método para sintetizar nanofibras de carbono sobre un soporte de fibra de carbón. Las nanofibras obtenidas recubrían de manera uniforme el soporte, presentaban una buena adherencia según el test de ultrasonidos y un área superficial elevada. Para obtener un recubrimiento de estas características, se hizo necesario utilizar un catalizador de níquel, ya que el uso de un catalizador de níquel-cobre conlleva un crecimiento exuberante e incontrolado, que llena completamente los poros del soporte y lo hace inviable.

Este composite CNF/Fibra de Carbón será de gran utilidad en el futuro. Podrá utilizarse como un nuevo soporte catalítico sobre el que depositar fases activas y comprobar su rendimiento. También se puede considerar su uso como catalizador en reacciones donde se necesita elevada selectividad, como la deshidrogenación oxidativa de butano o propano. En estos casos, este soporte presenta la ventaja sobre otros soportes como los monolitos, de que puede ser sometido a un ataque ácido para eliminar el metal residual del crecimiento de las nanofibras. Es de esperar que la eliminación de este metal aumente la eficacia general del catalizador, ya que aumentaría su selectividad al producto deseado.

A partir de la segunda sección, se concluyó que el tratamiento térmico en atmósfera inerte aumentó la estabilidad térmica de las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno. Este efecto se acentúa a medida que aumentamos la temperatura del tratamiento. Además, el tratamiento a 973 K tuvo un efecto pequeño sobre la cantidad y la estructura del nitrógeno presente en la muestra, mientras que el tratamiento a 1223 K disminuyó la cantidad de nitrógeno total presente, y aumentó la proporción de nitrógeno cuaternario, embebido en la matriz carbonosa.

El aumento de estabilidad obtenido puede ser muy interesante, ya que permitiría utilizar las nanofibras dopadas con nitrógeno a temperaturas mayores cuando nos encontramos en atmósferas agresivas. Esta falta de estabilidad por parte de las nanofibras dopadas es su mayor inconveniente, y es muy interesante cualquier avance en dirección a su solución.

6. REFERENCIAS

- 1 Iijima S: Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 2011;354:56.
- 2 Baker RTK, Barber MA, Harris PS, Feates FS, Waite RJ: Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis* 1972;26:51-62.
- 3 Rodriguez NM, Kim MS, Baker RT: Carbon Nanofibers: A Unique Catalyst Support Medium. *The Journal of Physical Chemistry* 1994;98:13108-13111.
- 4 Zhao T, Kvande I, Yu Y, Ronning M, Holmen A, Chen D: Synthesis of Platelet Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composite on in Situ Generated Ni Γ ÆCu NanoparticlesÇá. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010;115:1123-1133.
- 5 Ajayan PM: Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews* 1999;99:1787-1800.
- 6 Serp P, Corrias M, Kalck P: Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General* 2003;253:337-358.
- 7 Delgado JJ, Su DS, Rebmann G, Keller N, Gajovic A, Schl÷gl R: Immobilized carbon nanofibers as industrial catalyst for ODH reactions. *Journal of Catalysis* 2006;244:126-129.
- 8 Su DS, Maksimova N, Delgado JJ, Keller N, Mestl G, Ledoux MJ, Schl÷gl R: Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction. *Catalysis Today* 2005;102-103:110-114.
- 9 Liu X, Su DS, Schl÷gl R: Oxidative dehydrogenation of 1-butene to butadiene over carbon nanotube catalysts. *Carbon* 2008;46:547-549.
- 10 SuÇö D, Zhang J, Frank B, Thomas A, Wang X, Paraknowitsch J, Schl÷gl R: Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry. *ChemSusChem* 2010;3:169-180.
- 11 Zeng Q, Li Z, Zhou Y: Synthesis and Application of Carbon Nanotubes. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2006;15:235-246.
- 12 Danafar F, Fakhru'l-Razi A, Salleh MAM, Biak DRA: Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes--A review. *Chemical Engineering Journal* 2009;155:37-48.
- 13 AZoNano Editors: Comparative Study of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers; 2011.
- 14 Li P, Zhao TJ, Zhou JH, Sui ZJ, Dai YC, Yuan WK: Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process. *Carbon* 2005;43:2701-2710.

- 15 Hromádka J, Miler P, Hromádka J, Hrnčíř V, Schwarzkopf M: The influence of three-way catalysts on harmful emission production. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 2010;15:103-107.
- 16 Chen J, Yang H, Wang N, Ring Z, Dabros T: Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. *Applied Catalysis A: General* 2008;345:1-11.
- 17 Cao Y, Li P, Zhou J, Sui Z, Zhou X, Yuan W: Pressure Drop of Structured Packing of Carbon Nanofiber Composite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010;49:3944-3951.
- 18 Plana C, Armenise S, Monzón A, García-Bordejò E: Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H₂ from ammonia. *Journal of Catalysis* 2010;275:228-235.
- 19 Heck RM, Gulati S, Farrauto RJ: The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal* 2001;82:149-156.
- 20 Kolaczkowski ST: Measurement of effective diffusivity in catalyst-coated monoliths. *Catalysis Today* 2003;83:85-95.
- 21 Ulla MA, Valera A, Ubieto T, Latorre N, Romeo E, Milt VG, Monzón A: Carbon nanofiber growth onto a cordierite monolith coated with Co-mordenite. *Catalysis Today* 2004;133-135:7-12.
- 22 Li P, Li T, Zhou JH, Sui ZJ, Dai YC, Yuan WK, Chen D: Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006;95:1-7.
- 23 Plana C, Armenise S, Monzón A, García-Bordejò E: Process Optimisation of In Situ H₂ Generation From Ammonia Using Ni on Alumina Coated Cordierite Monoliths. *Topics in Catalysis* 2011;1-8.
- 24 Jarrah N, van Ommen JG, Lefferts L: Development of monolith with a carbon-nanofiber-washcoat as a structured catalyst support in liquid phase. *Catalysis Today* 2003;79-80:29-33.
- 25 Vieira R, Pham-Huu C, Keller N, Ledoux MJ: New carbon nanofiber/graphite felt composite for use as a catalyst support for hydrazine catalytic decomposition. *Chem Commun* 2002;954-955.
- 26 Zhou JH, Zhang MG, Zhao L, Li P, Zhou XG, Yuan WK: Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol. *Catalysis Today* 2009;147:S225-S229.
- 27 Matter PH, Zhang L, Ozkan US: The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis* 2006;239:83-96.

- 28 García-García FR, Álvarez-Rodríguez J, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A: The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction. *Carbon* 2010;48:267-276.
- 29 Chen J, Zhu ZH, Wang S, Ma Q, Rudolph V, Lu GQ: Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition. *Chemical Engineering Journal* 2010;156:404-410.
- 30 Hsu CH, Wu HM, Kuo PL: Excellent performance of PtO on high nitrogen-containing carbon nanotubes using aniline as nitrogen/carbon source, dispersant and stabilizer. *Chem Commun* 2010;46:7628-7630.
- 31 Liu GC-K, Dahn JR: Fe-N-C oxygen reduction catalysts supported on vertically aligned carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General* 2008;347:43-49.
- 32 Chizari K, Janowska I, Houll  M, Florea I, Ersen O, Romero T, Bernhardt P, Ledoux MJ, Pham-Huu C: Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction. *Applied Catalysis A: General* 2010;380:72-80.
- 33 Woods M, Biddinger E, Matter P, Mirkelamoglu B, Ozkan U: Correlation Between Oxygen Reduction Reaction and Oxidative Dehydrogenation Activities Over Nanostructured Carbon Catalysts. *Catalysis Letters* 2010;136:1-8.
- 34 Maldonado S, Stevenson KJ: Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005;109:4707-4716.
- 35 Shalagina AE, Ismagilov ZR, Podyacheva OY, Kvon RI, Ushakov VA: Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture. *Carbon* 2007;45:1808-1820.
- 36 Hao Y, Qingwen L, Jin Z, Zhongfan L: The effect of hydrogen on the formation of nitrogen-doped carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of acetonitrile. *Chemical Physics Letters* 2003;380:347-351.
- 37 Nakajima T, Koh M: Synthesis of high crystalline carbon-nitrogen layered compounds by CVD using nickel and cobalt catalysts. *Carbon* 1997;35:203-208.
- 38 García-Bordej  E, Kvande I, Chen D, R nning M: Synthesis of composite materials of carbon nanofibres and ceramic monoliths with uniform and tuneable nanofibre layer thickness. *Carbon* 2007;45:1828-1838.
- 39 Yue ZR, Jiang W, Wang L, Gardner SD, Pittman J: Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* 1999;37:1785-1796.
- 40 Zhou JH, Sui ZJ, Zhu J, Li P, Chen D, Dai YC, Yuan WK: Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* 2007;45:785-796.
- 41 Casanovas J, Ricart JM, Rubio J, Illas F, Jiménez-Mateos JM: Origin of the Large N 1s Binding Energy in X-ray Photoelectron Spectra of Calcined Carbonaceous Materials. *Journal of the American Chemical Society* 1996;118:8071-8076.

7. ANEXOS.

Anexo I. Espectros XPS de monolitos crecidos con CNF-N

A continuación se presentan los espectros generales, así como los espectros resueltos correspondientes a las regiones del carbono y el nitrógeno de las diferentes muestras de monolitos crecidos con nanofibras dopadas con nitrógeno, antes y después de realizar los tratamientos térmicos.

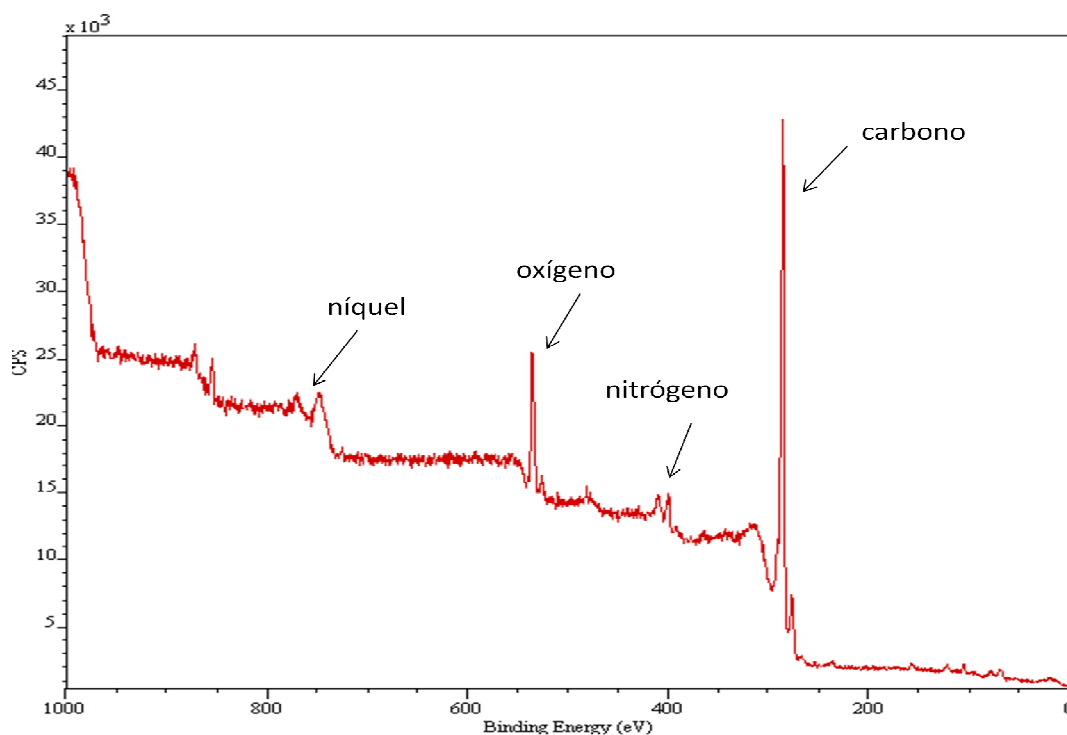


Fig. 7.I.1 Espectro general monolito CNF-N sin tratar

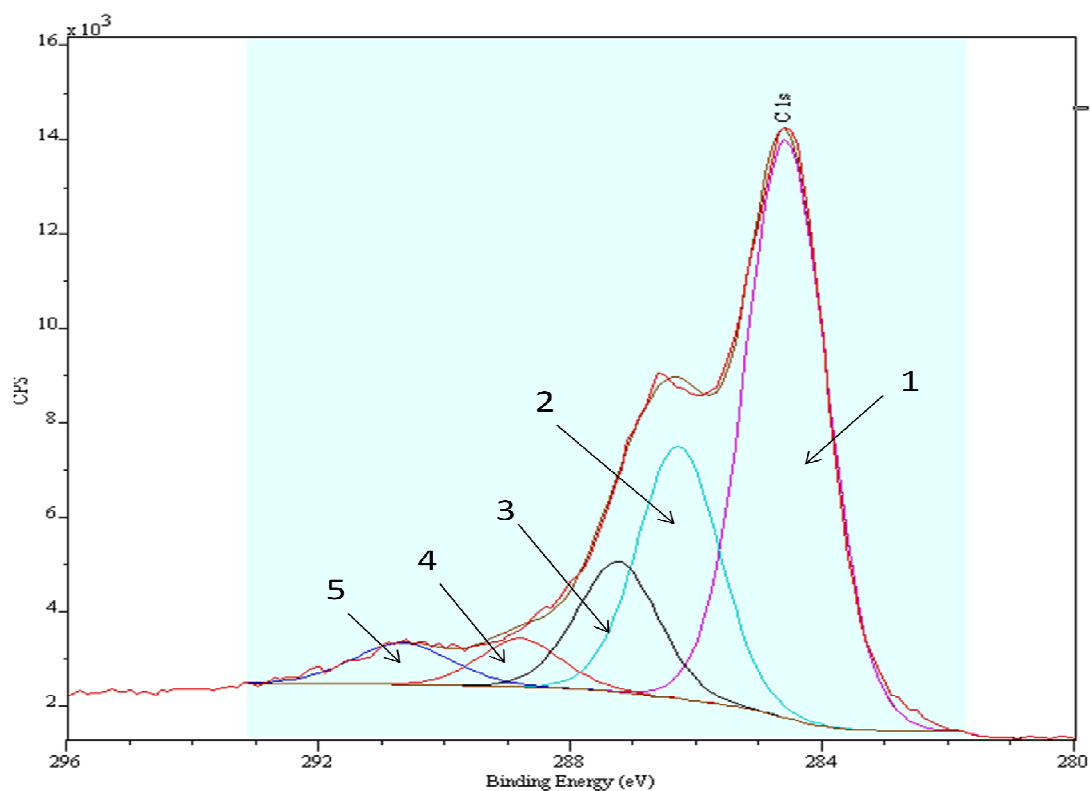


Fig 7.1.2 Espectro de la región del C monolito CNF-N sin tratar

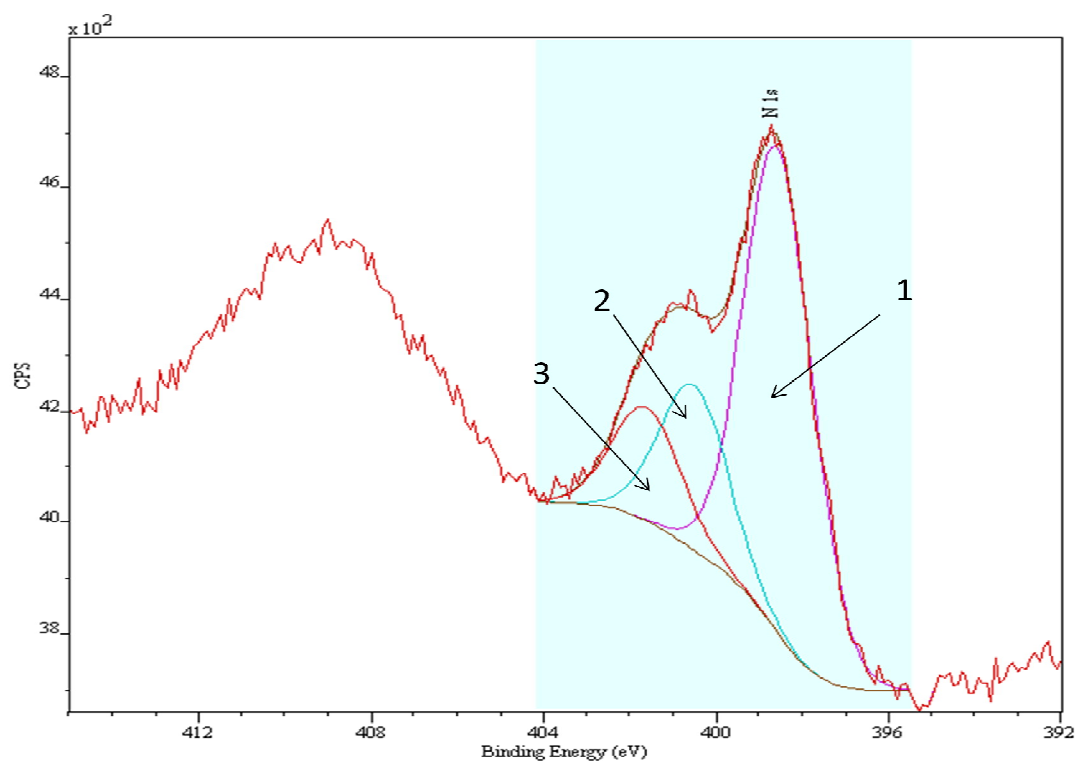


Figura 7.1.3 Espectro de la región del N monolito CNF-N sin tratar

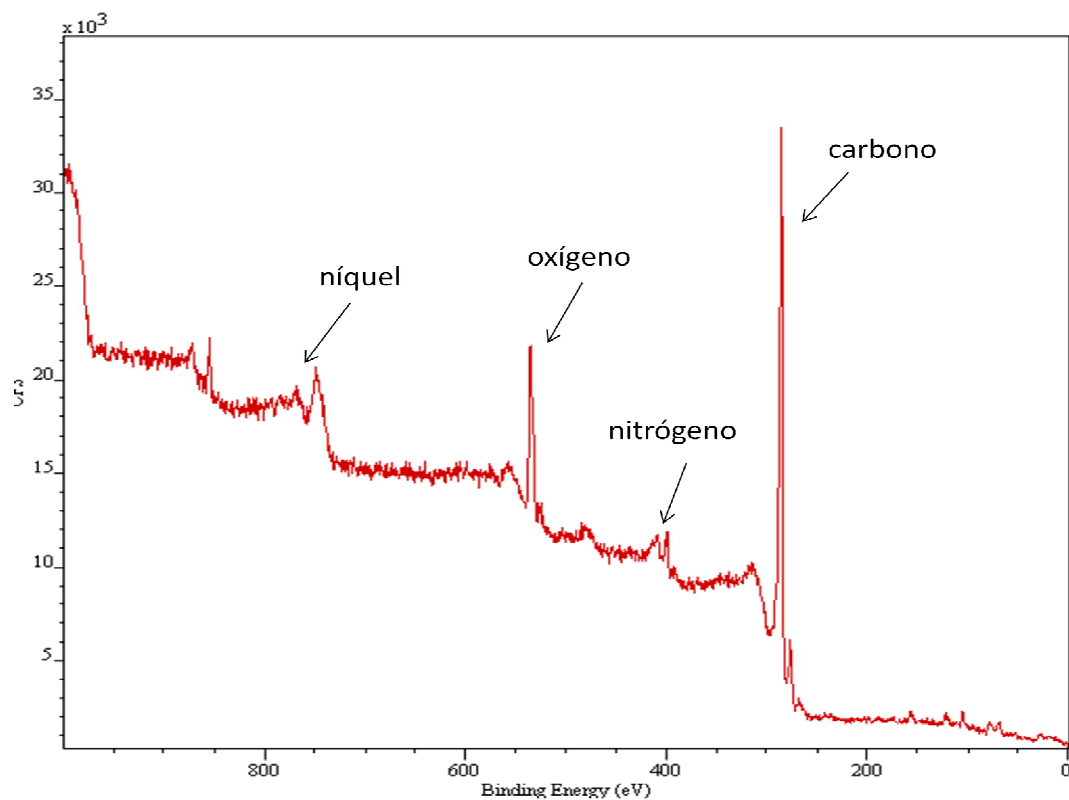


Figura 7.1.4 Espectro general monolito CNF-N 973 K

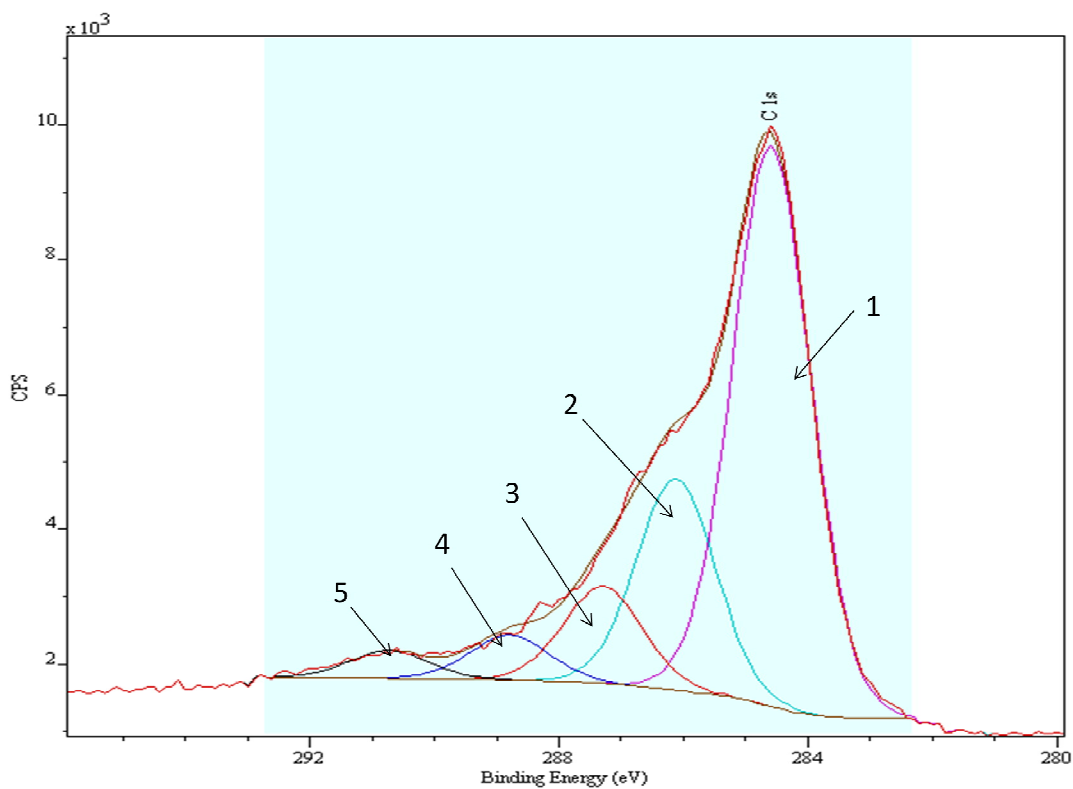


Figura 7.1.5 Espectro de la región del C monolito CNF-N 973 K

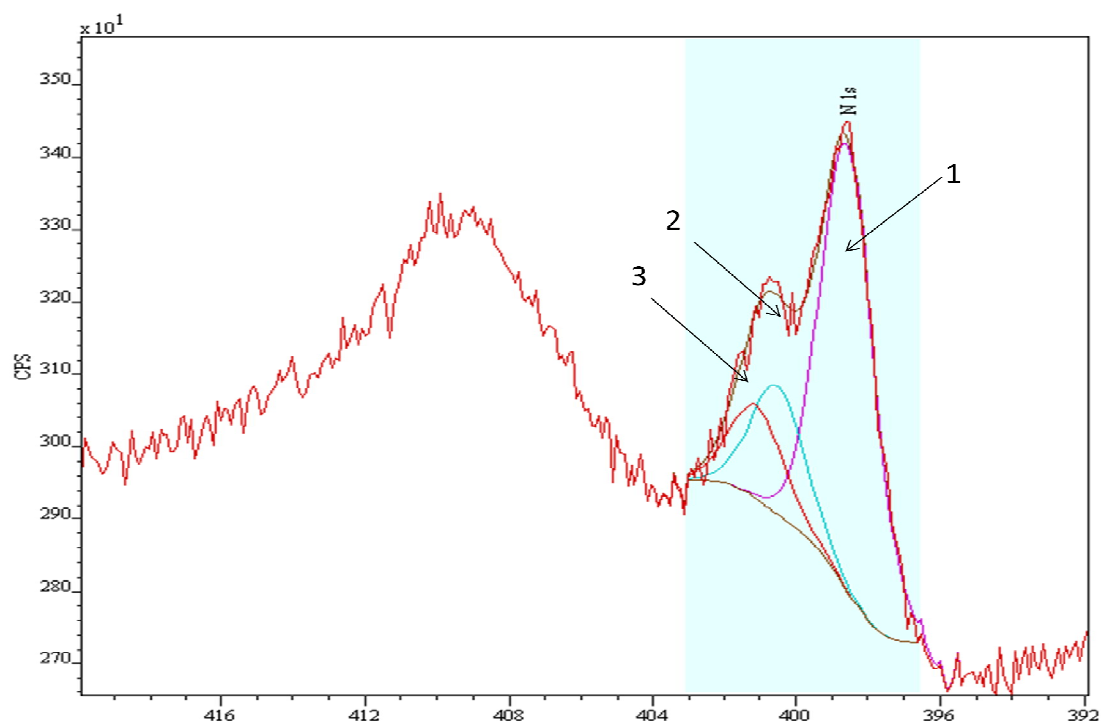


Fig. 7.1.6 Espectro de la región del N monolito CNF-N 973 K

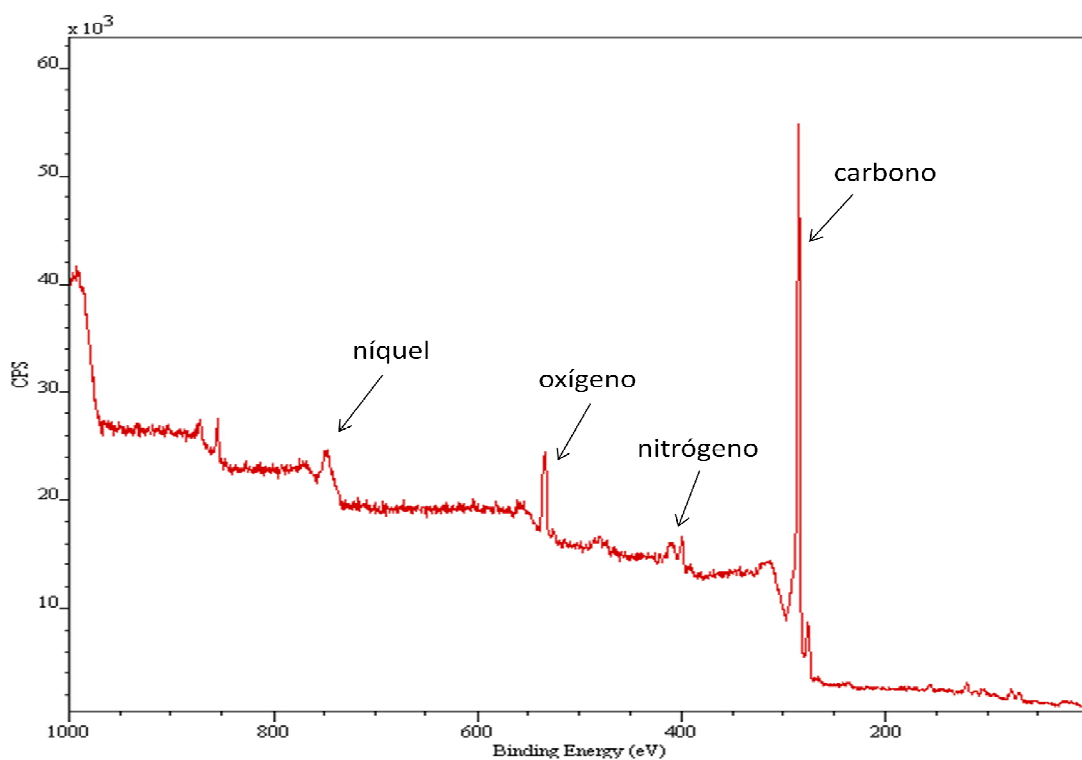


Fig. 7.1.7 Espectro general monolito CNF-N 1223 K

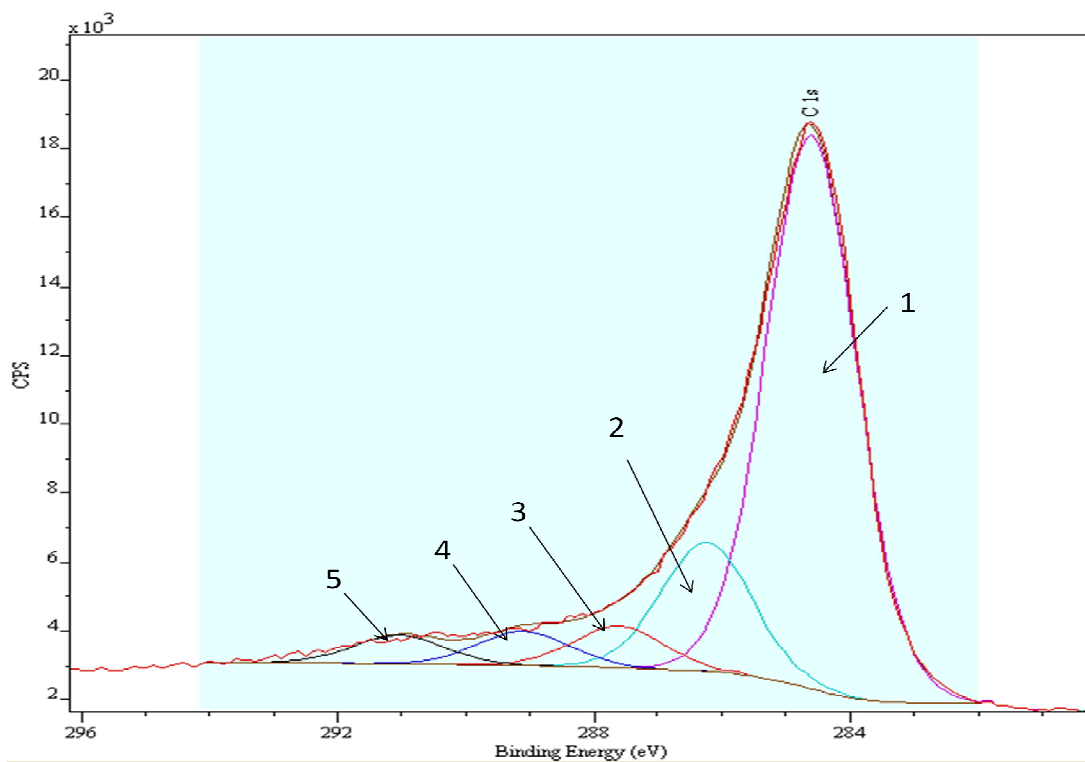


Fig. 7.1.8 Espectro de la región del C monolito CNF-N 1223 K

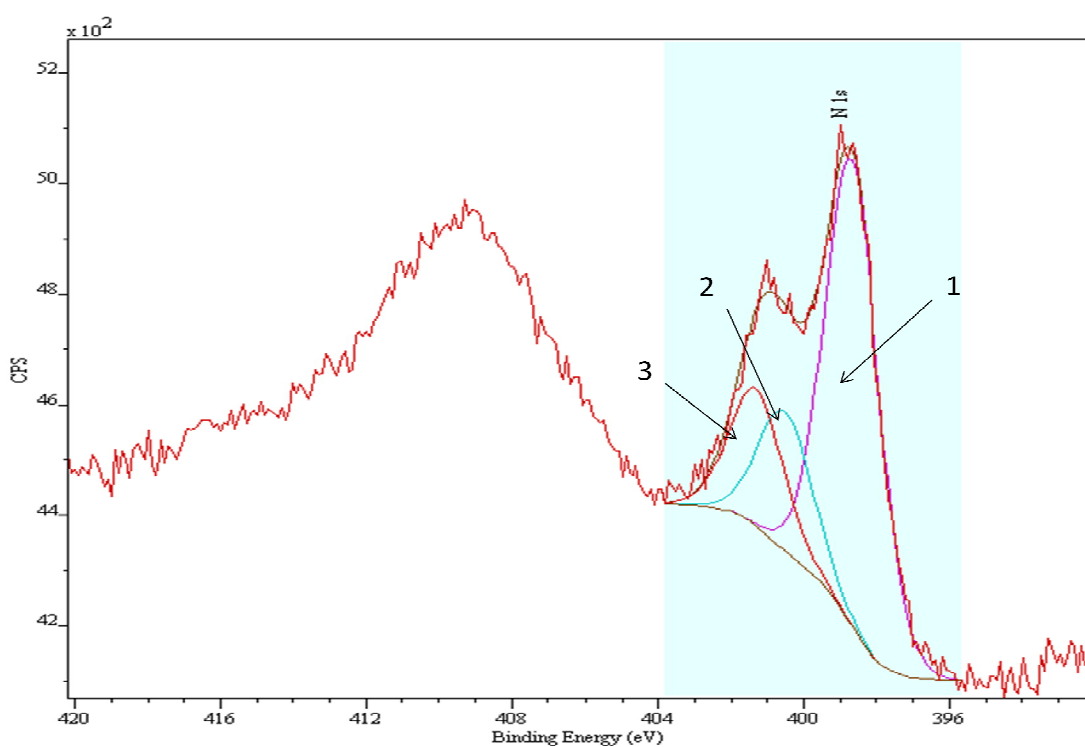


Fig. 7.1.9 Espectro de la región del N monolito CNF-N 1223 K

Anexo II. Aparatos Utilizados

Los registros del espectrómetro de masas se realizaron utilizando un aparato GSD – 30102 Omnistar.

Las micrografías SEM se tomaron con un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N con presión variable hasta 270 Pa y con un analizador EDX EDX Röntec XFlash de Si(Li). Se registraron los electrones secundarios.

Los análisis de área superficial se realizaron con un aparato Micromeritics ASAP 2020, a una temperatura de 77 K.

Los espectros de XPS se registraron con un sistema ESCAPlus Omnicrom equipado con una fuente de radiación de Al K α para excitar la muestra. La deconvolución de los espectros se realizó utilizando el software “CasaXPS”.