



**Universidad**  
Zaragoza



**Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura**  
**Universidad Zaragoza**

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
Escuela de Ingeniería y Arquitectura

# SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO CINÉTICO DEL CRECIMIENTO DE NANOFIBRAS DE CARBONO DOPADAS CON NITRÓGENO

PROYECTO FIN DE CARRERA  
Ingeniería Química

Autor: Jorge Latorre Alagón  
Director: Antonio Monzón Bescós  
Codirectora: Eva Romeo Salazar

Zaragoza, Junio 2012

## AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fin de carrera ha sido el final de un largo viaje de 6 años que ha supuesto mi estancia en el Centro Politécnico Superior (ahora EINA). En este periodo de tiempo he vivido multitud de experiencias que, buenas o malas, me han ayudado a formarme académicamente y como persona.

En primer lugar querría dar las gracias a todos los profesores que he tenido a lo largo de la carrera, porque ellos han sido los responsables de guiarme hasta este punto.

Del mismo modo también tengo que dar las gracias a los fantásticos compañeros de clase que he tenido todos estos años. El apoyo mutuo ha sido fundamental en los momentos más duros. Querría destacar a mis grandes amigos Fer y Carlos, con los que ha sido un verdadero placer compartir este viaje.

También me gustaría agradecer al director de mi proyecto Antonio Monzón y a la codirectora Eva Romeo por haberme ayudado tanto en el desarrollo de mi PFC. Siempre me han recibido con gran amabilidad y con una sonrisa.

No podría faltar la gente del laboratorio con la que he compartido estos últimos 7 meses, sobre todo Fernando y Marian, que me han ayudado muchísimo en todo lo que he necesitado.

Sabino, no me puedo olvidar de ti, has sido el responsable de que yo haya podido realizar mi PFC. Sin tu grandísima ayuda me habría sido imposible terminarlo. Espero que consigas todo lo que te propongas en la vida, porque te mereces eso y más.

Tampoco me podría olvidar de mis mejores amigos: Laura, Pablo y Sergio. Muchas gracias a los tres por haberme aguantado todo este tiempo con tan buen humor. Seguro que nos quedan mil historias más por vivir.

A mis compañeros de Erasmus en Braunschweig, Alemania. Por todos esos buenos momentos que pasamos juntos, por el apoyo en momentos difíciles, por la Jolly Joker, los jueves en el Kneipe, las cenas en Michaelishof, los viajes que hicimos y por todo lo que aprendí con vosotros: Vielen Dank! Ich werde euch nie vergessen!

Querría dar las gracias también a mi familia, sobre todo a mis padres y mi hermana, luchadores natos. Sin vosotros no sería nada de lo que soy.

Y sobre todas las personas estás tú Marta. Eres sin duda lo mejor que me ha pasado nunca y haces que sea feliz. ¡Un millón de gracias!

## RESUMEN

Este proyecto fin de carrera ha sido desarrollado en el Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón (INA), situado en el Edificio I+D del Campus Río Ebro perteneciente a la Universidad de Zaragoza.

Los objetivos principales de este proyecto son:

- Sintetizar nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF).
- Estudiar el efecto de las condiciones de operación durante el crecimiento de las mismas
- Caracterizar las N-CNFs y el catalizador usado.
- Proponer un mecanismo de reacción de la formación de N-CNFs.
- Desarrollar un modelo cinético basado en el mecanismo de crecimiento propuesto.

Los estudios cinéticos de síntesis se han realizado en una termobalanza operando como reactor diferencial. Se han realizado diferentes series de experimentos para estudiar el efecto de las condiciones de operación: temperatura, composición de la atmósfera de reacción y caudal de alimentación ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ ).

El equipo utilizado permite seguir con precisión durante los experimentos de crecimiento de las N-CNFs la evolución de la reacción, el cual mide y registra simultáneamente datos de peso, tiempo y temperatura. A partir de esto se calcula tanto la velocidad de reacción como la derivada de los datos de peso vs tiempo.

Para el crecimiento de N-CNFs se ha utilizado un catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 30% de peso en Ni, sintetizado en el laboratorio por el método de impregnación.

La caracterización de las propiedades fisicoquímicas del catalizador y las N-CNFs se ha realizado mediante las técnicas de: Análisis Elemental, Espectroscopía de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción física de gases (BET), Reducción a temperatura programada (TPR), Espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS) y Microscopías de SEM y TEM.

Se ha propuesto un mecanismo de crecimiento de N-CNFs basado en modelos mecanísticos de crecimiento de nanofibras de carbono desarrollados previamente en el grupo de investigación en el que se ha realizado este PFC.

A partir de estos modelos previos y de los resultados obtenidos de la caracterización de las N-CNFs se ha desarrollado un modelo específico para este tipo de materiales nanocarbonosos. Este modelo ha permitido cuantificar el efecto de todas las variables de operación utilizadas y analizar el efecto de las diferentes etapas de crecimiento: descomposición del metano y amoníaco, formación de carburos y nitruros de Ni, difusión de C y N y desactivación del catalizador por deposición de coque.

## ÍNDICE

1.	Objetivos .....	1
2.	Introducción .....	1
	El carbono y el nitrógeno.....	1
	Carbono .....	1
	Nitrógeno .....	3
	Nanoestructuras de carbono.....	4
	Nanotubos de carbono .....	4
	Nanofibras de carbono.....	5
	Propiedades y aplicaciones .....	6
	Nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno.....	8
	Métodos de síntesis de N-CNFs.....	9
	Deposición catalítica de Vapor.....	9
	Descarga de arco eléctrico .....	10
	Vaporización láser de cilindros de grafito.....	11
3.	Procedimiento Experimental .....	12
	Sistema termogravimétrico .....	12
	Sistema experimental .....	12
	Modo de operación.....	17
	Preparación del catalizador .....	19
	Diseño de experimentos.....	20
4.	Técnicas de Caracterización .....	23
	Introducción.....	23
	Análisis Elemental.....	23
	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	24
	Difracción de Rayos X (XRD) .....	24
	Adsorción física de gases. Método BET .....	25
	Reducción a temperatura programada (TPR).....	26
	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	27
	Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM/STEM-EELS) .....	27

5.	Resultados y discusión .....	29
	Caracterización del catalizador.....	29
	Reducción a temperatura programada (TPR) .....	29
	Adsorción física de nitrógeno (Método BET) .....	30
	Difracción de rayos X (XRD).....	30
	Estudio cinético .....	31
	Influencia de la presión parcial de amoníaco .....	31
	Influencia de la presión parcial de metano.....	35
	Influencia de la temperatura de reacción.....	36
	Influencia del uso de nitrógeno como gas portador.....	37
	Influencia del tiempo de reacción.....	39
	Caracterización de las N-CNFs obtenidas .....	41
	Análisis Elemental .....	41
	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	44
	Microscopía de barrido electrónico (SEM) .....	48
	Microscopía de transmisión electrónica (TEM) .....	48
	Conclusiones de los resultados y caracterización .....	52
6.	Mecanismo de crecimiento de N-CNFs.....	54
7.	Modelo cinético de formación de N-CNFs .....	57
	Modelo cinético general.....	57
	Introducción .....	57
	Modelo cinético .....	58
	Aplicación del modelo cinético.....	60
	Aplicación del modelo cinético en la influencia de la presión parcial de $\text{NH}_3$ .....	61
	Aplicación del modelo cinético en la influencia de la presión parcial de $\text{CH}_4$ .....	63
	Aplicación del modelo cinético en la influencia de la temperatura de reacción.....	65
8.	Conclusiones y trabajo futuro .....	68
	Conclusiones.....	68
	Trabajo futuro.....	69
9.	Referencias y bibliografía .....	70
	Anexos.....	72
	Anexo A: Deconvolución de los espectros de XPS .....	72

### 1. OBJETIVOS

Este proyecto fin de carrera ha sido desarrollado en el Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón (INA), situado en el Edificio I+D del Campus Río Ebro perteneciente a la Universidad de Zaragoza.

Los principales objetivos de este proyecto fin de carrera son:

- Sintetizar nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNFs) mediante la técnica de la deposición catalítica de vapor utilizando un sistema termogravimétrico para ello.
- Estudiar la influencia de las condiciones de operación utilizadas: Temperatura de reacción, caudales de entrada de los gases de reacción ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ ).
- Realizar una caracterización de las propiedades físico – químicas tanto del catalizador utilizado como de las N-CNFs formadas.
- Proponer un mecanismo de reacción adecuado para la formación de las N-CNFs.
- Desarrollar un modelo cinético válido que describa la evolución del crecimiento de las N-CNFs.

## 2. INTRODUCCIÓN

### El carbono y el nitrógeno

#### *Carbono*

El carbono es uno de los elementos químicos más importantes para la vida en la tierra, tiene una elevada versatilidad y forma parte de la mayoría de moléculas claves para la vida. Es el pilar de la química orgánica, ya que se conocen cerca de 16 millones de compuestos de carbono, aumentando este número en unos 500.000 compuestos por año y además forma parte de todos los seres vivos conocidos.

El carácter singular del carbono proviene de su capacidad para formar enlaces fuertes y estables consigo mismo (catenación o formación de cadenas largas) y con otros pocos elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc.

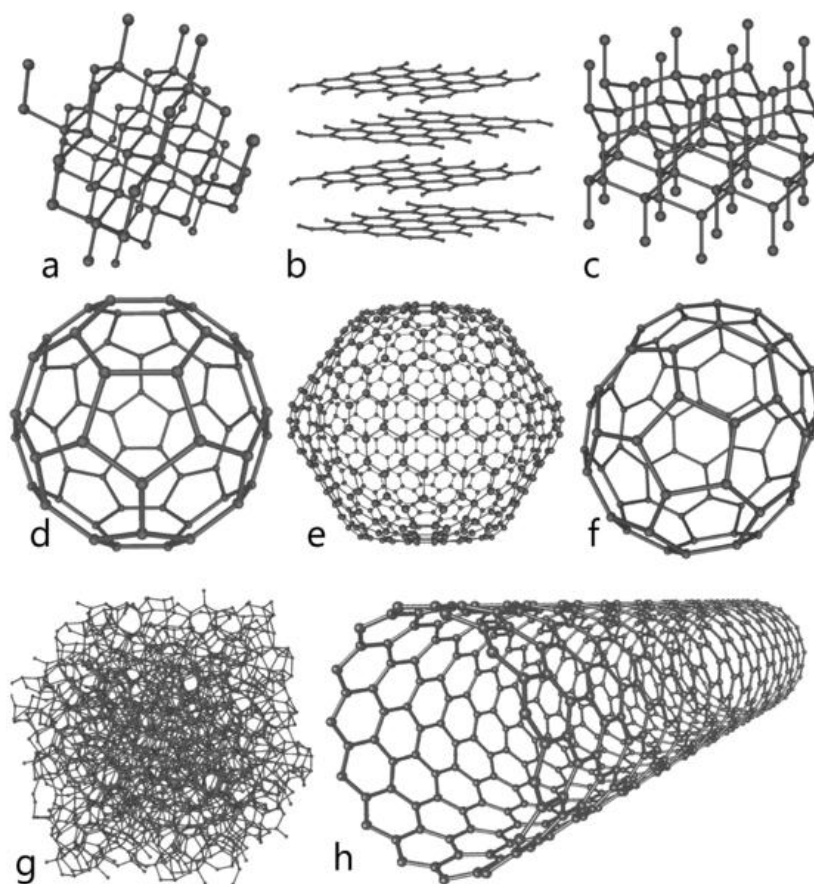
Durante siglos sólo se conocía la existencia de tres formas alotrópicas del carbono: grafito y diamante, además del carbono amorfo. Estas especies presentan características bien diferenciadas debido a la ordenación de sus átomos en el espacio.

En el grafito, cada átomo de carbono (los cuales presentan una hibridación  $sp^2$ ) se enlaza con otros tres formando capas planas gracias a los orbitales  $\sigma$ , dejando libre un orbital  $\pi$  que enlaza las distintas capas entre sí. La distancia entre estos planos es de 0.335 nm. Este material es además un buen conductor de la electricidad debido a la deslocalización electrónica en el espacio entre sus capas.

El diamante es otra de las formas alotrópicas del carbono el cual tiene unas propiedades superiores a ninguna otra sustancia en cuanto a dureza y conductividad térmica. El diamante se caracteriza por estar constituido por átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  y formar enlaces tetraédricos con otros 4 átomos de carbono. Estos enlaces forman una red tridimensional que le proporciona sus magníficas propiedades.

El carbono amorfo es aquel que no tiene estructura cristalina como tal, pero puede presentar zonas en las que aparezcan cristales microscópicos de grafito o incluso de diamante. Las distintas variedades de carbón y el hollín son los tipos principales de esta forma del carbono.





**Figura 1.-** Diferentes alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) lonsdaleíta, d) fullereno, e)  $C_{540}$ , f)  $C_{70}$ , g) carbono amorfo y h) nanotubo de carbono de pared simple

El grafeno es un alótropo del carbono, que consiste en una monocapa de grafito. Es por tanto una estructura plana formada por átomos de carbono en disposición hexagonal o de panal de abeja. Al igual que el grafito la hibridación de los enlaces del carbono  $sp^2$  y presentan un ángulo de enlace de  $120^\circ$ . Los orbitales  $\Pi$  del carbono forman un orbital electrónico deslocalizado, lo que le confiere unas propiedades eléctricas muy interesantes.

En el año 1985, Kroto y Smalley descubrieron una nueva forma alotrópica estable del carbono, el fullereno o  $C_{60}$ . Esta molécula tiene una estructura esférica cerrada formada por 60 átomos de carbono, los cuales se unen a otros 3 átomos de carbono formando dos enlaces sencillos y uno doble. El  $C_{60}$  no muestra una estructura bidimensional, sino que para cerrar la red se construyen hexágonos y pentágonos para obtener una disposición esférica.

Este material se encuentra todavía en fase de investigación y todavía no tiene un uso determinado, aunque sus propiedades más interesantes son su gran conductividad térmica y su superconductividad (o resistencia eléctrica igual a cero). Gracias a estas

investigaciones, los descubridores del fullereno fueron galardonados con el premio Nobel de Química en el año 1996.

Otro gran paso en el campo de la nanotecnología fue el descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) en el año 1991 por Iijima y de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT) por Iijima y Bethune en 1993. Desde ese momento se abrió un gran abanico de posibles aplicaciones, convirtiéndose así en unos de los campos de la química más activos en cuanto a investigación.

### ***Nitrógeno***

El nitrógeno es uno de los elementos más comunes en el universo. En la tierra es poco común en la corteza terrestre en forma molecular, pero en la atmósfera constituye el 78% de ella.

Este elemento es muy utilizado en la industria química. Los compuestos nitrogenados más comunes son el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), los nitratos ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , etc.), la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), las aminas ( $\text{R-NH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{-NH}$  y  $\text{R}_3\text{-N}$ ) y los diferentes óxidos de nitrógeno o  $\text{NO}_x$ .

El nitrógeno es también un elemento esencial en la química orgánica, puesto que el enlace con el carbono es covalente y muy estable. Es capaz también de formar dobles y triples enlaces, produciendo así una gran gama de compuestos orgánicos.

El nitrógeno es un elemento esencial para la gran mayoría de seres vivos. Forma parte de todas las bases nucleicas presentes en los ácidos nucleicos (ADN y ARN).

Este enlace aunque es muy estable, está polarizado por la diferencia de electronegatividad entre las dos especies (2.55 para el C y 3.04 para el N en la escala de Pauling). De esta manera se produce un momento dipolar alto en la mayoría de compuestos con enlaces C-N.

Otro aspecto a tener en cuenta es el ángulo de enlace entre el carbono y el nitrógeno. En el grafito el ángulo de enlace es  $120^\circ$ , ya que se forman hexágonos entre los átomos de C. El enlace C-N de la piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) presenta un ángulo de  $117^\circ$ . Por otra parte, el pirrol ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) tiene un ángulo de  $108.9^\circ$ .

Estas diferencias son muy interesantes si se dan en estructuras gráficas como los nanotubos de carbono, ya que los diferentes ángulos producen irregularidades en la superficie que pueden tener efectos interesantes para usos posteriores.

## Nanoestructuras de carbono

### *Nanotubos de carbono*

Existen dos tipos de nanotubos de carbono (CNT), los de pared sencilla (SWNT) y los de pared múltiple (MWNT).

Los nanotubos de pared simple consisten, idealmente, en una capa perfecta de grafeno enrollada en forma de cilindro y cerrada en los extremos por dos mitades de un fullereno. El diámetro de los SWNT puede variar desde 0.4 hasta 2.5 nm.

La longitud de los nanotubos es muy variable. En 2009 se sintetizó por primera vez el cicloparafenileno, que consiste en 8 anillos de benceno unidos en un ciclo en sus posiciones 1 y 4, y es considerado el nanotubo más corto. Por otra parte uno de los SWNTs más largos que se han sintetizado tiene 4.8 cm de longitud[1].

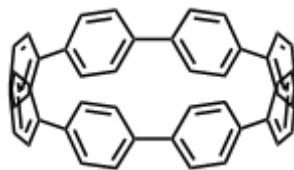


Figura 2.- Cicloparafenileno

Los nanotubos de pared múltiple son considerados SWNTs concéntricos con diámetros crecientes y dispuestos de forma coaxial. El número de paredes pueden variar desde dos hasta varias decenas, alcanzando diámetros de hasta 100 nm. La distancia que separa a los diferentes nanotubos es de 0.34 nm, muy parecida a la que muestran las capas de grafito (0.335 nm).

Los nanotubos de carbono de pared simple pueden clasificarse a su vez dependiendo de la forma en la que se enrolle la capa de grafeno. Existen tres estructuras diferentes: zigzag, armchair y quiral, que hacen referencia al ordenamiento de los hexágonos alrededor del eje longitudinal del nanotubo.

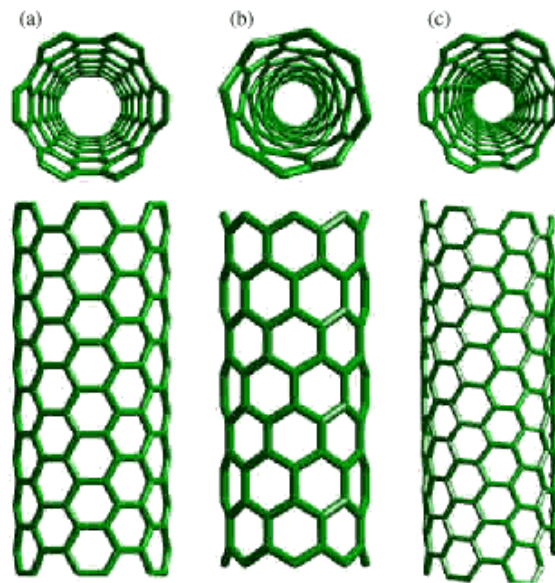


Figura 3.- Tipos de nanotubos de pared simple: a) armchair b) zigzag y c) quiral

Hay que tener en cuenta que las posibles irregularidades en la estructura gráfica de los nanotubos de carbono (anillos de 5 o 7 átomos de carbono en lugar de 6 o la presencia de átomos de otros elementos), pueden producir defectos en el material. Con una distribución adecuada de estos defectos se pueden lograr, por ejemplo, nanotubos helicoidales.

### ***Nanofibras de carbono***

Las nanofibras de carbono (CNF) se conocen desde hace más de un siglo ya que se han obtenido como subproducto de varias reacciones de descomposición catalítica de hidrocarburos[2, 3].

La estructura de las CNF se puede definir como un apilamiento de láminas de grafeno sobre una partícula de metal que actúa como catalizador.

Su estructura es gráfica también pero a diferencia de los nanotubos de carbono, en las CNF las distintas capas de grafeno están amontonadas en diferentes disposiciones mientras que en los SWNT y MWNT están enrolladas.

Existen tres tipos de nanofibras de carbono según la disposición de las capas de grafeno que las constituyen [4, 5] (Figura 4):

- Nanofibras de carbono tipo cinta o “*ribbon*” (CNF-R), en las que las capas de grafeno están colocadas perpendicularmente al catalizador.
- Nanofibras de carbono tipo “*platelet*”, “*nanorods*” o “*nanowires*” (CNF-P), donde las capas de grafeno están dispuestas en dirección paralela a la partícula metálica de catalizador.
- Nanofibras de carbono tipo “*fishbone*” o “*herringbone*” (CNF-H), formadas por capas oblicuas de grafeno.

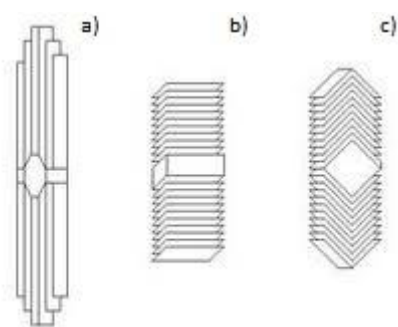


Figura 4.- Tipos de CNFs: a) “*ribbon*” b) “*platelet*” y c) “*fishbone*”

El diámetro de las CNFs es generalmente mayor al de los CNT y puede alcanzar magnitudes de hasta décimas de milímetro.

### ***Propiedades y aplicaciones***

Este tipo de materiales tienen unas propiedades electrónicas y mecánicas únicas, además de una densidad baja y una relación longitud diámetro muy elevada. Debido a esto, existen multitud de investigaciones para su utilización en campos como la electrónica, catálisis, almacenamiento de energía y materiales compuestos.

Los materiales nanocarbonosos tienen unas propiedades mecánicas fuera de lo normal. Se trata de un material anisótropo, es decir, tiene diferentes propiedades en las distintas direcciones del espacio. En cuanto a la dirección radial es uno de los materiales más fuertes de la naturaleza con valores del módulo de Young y resistencia a la tracción muy elevados. Debido a esto, los nanotubos y nanofibras de carbono se pueden utilizar como aditivos en la síntesis de materiales compuestos, mejorando sus propiedades mecánicas.

Las propiedades eléctricas de estos materiales pueden variar según la manera en la que se enrollen las láminas de grafeno que lo formen, pudiendo tener carácter metálico o semiconductor. A temperaturas muy bajas se ha demostrado también su

carácter superconductor. En la última década se han realizado transistores y circuitos integrados hechos con nanotubos de carbono. Se ha realizado numerosas investigaciones también en el área de los condensadores de alta capacidad.

En el campo de la medicina también han sido probados con éxito en la lucha contra el cáncer, para ello se insertan SWNT en las células cancerosas y se excitan mediante radiofrecuencia produciendo de este modo la destrucción de los tumores. Además han sido utilizados para la recuperación de lesiones óseas.

Dentro del área de la catálisis, los nanotubos y nanofibras de carbono pueden ser utilizadas como soporte de catalizadores en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, descomposición de NO, isomerización, oxidación de metanol e incluso la descomposición catalítica de metano para producir CNFs y H<sub>2</sub>.

En la tabla 1 se describen las principales propiedades físicas de las diferentes estructuras nanocarbonosas.

Tabla 1.- Propiedades físicas de las nanoestructuras de carbono

	SWNTs	MWNTs	CNFs
<b>Diámetro (nm)</b>	0.5 – 2	5 – 200	10 – 500
<b>Longitud</b>	Desde pocos $\mu\text{m}$ hasta varios cm	Desde pocos $\mu\text{m}$ hasta varios centenares de $\mu\text{m}$	Desde pocos $\mu\text{m}$ hasta varios centenares de $\mu\text{m}$
<b>Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.5 – 1	0.02 – 0.3	0.3 – 1.4
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	400 – 900	150 – 450	10 – 250
<b>Porosidad (cm<sup>3</sup>/g)</b>	Microporoso V <sub>micro</sub> : 0.15 – 0.3	Mesoporoso V <sub>micro</sub> : 0.5 – 2	Mesoporoso V <sub>micro</sub> : 0.2 – 2
<b>Módulo de Young (TPa)</b>	1.05 – 1.3	0.5 – 1.2	0.3 – 0.7
<b>Resistencia a la tracción (GPa)</b>	45 – 150	3 – 150	3 – 12
<b>Resistividad eléctrica (<math>\Omega\cdot\text{cm}</math>)</b>	$6\cdot 10^{-4}$	$0.6 - 2\cdot 10^{-4}$	1.5 – 3
<b>Conductividad eléctrica (S/cm)</b>	550	80 – 1000	300
<b>Conductividad térmica (W/K·m)</b>	1000 – 6000	300 – 3000	800 – 2000

## Nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno

En este proyecto fin de carrera, está centrado en la síntesis de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNF).

La inserción de átomos de nitrógeno en el seno de la red gráfica de las CNFs convencionales cambia su estructura y, por tanto, sus propiedades físicas y químicas.

Como se ha comentado anteriormente el carbono y el nitrógeno pueden producir diferentes tipos de enlaces, por lo tanto se pueden introducir en la CNF de distintas maneras (Figura 5). Las principales configuraciones de enlace son[6]:

- Piridínico: un átomo de N está doblemente coordinado a un átomo de carbono en un anillo de 6 miembros
- Pirrólico: el nitrógeno sustituye a un átomo de C y forma un anillo de sólo 5 miembros
- Cuaternario: un átomo de N sustituye literalmente a un átomo de carbono y se mantiene con la misma disposición.
- Oxidado: el nitrógeno sustituye a un átomo de C y se une a un átomo de O.

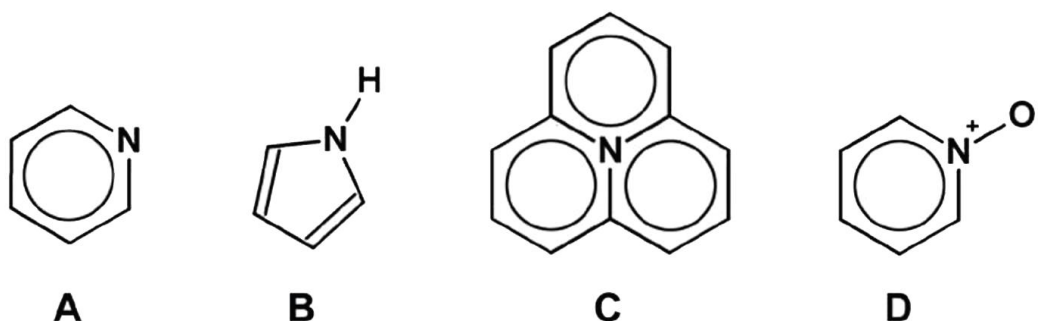


Figura 5.- Tipos de nitrógeno encontrados en las N-CNFs: a) Piridínico b) Pirrólico c) Cuaternario y d) Piridínico oxidado

Una propiedad característica de las N-CNFs es la formación de nanofibras tipo bambú [7, 8], como se puede apreciar en la figura 6. El interior de las nanofibras no es hueco, sino que se forman compartimentos cerrados en forma de cono. Estas estructuras también pueden darse en CNFs sin nitrógeno, pero únicamente bajo condiciones de reacción determinadas. La distancia entre estos compartimentos está relacionada con la cantidad total de nitrógeno en la fibra y la temperatura de crecimiento, además del catalizador utilizado[9].

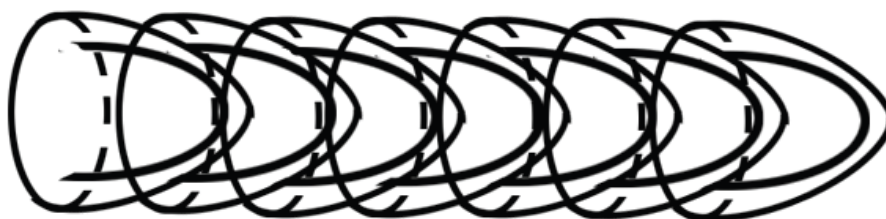


Figura 7.- Estructura de una N-CNF con forma de bambú[6]

Las propiedades físicas también se ven alteradas debido a las deformaciones de la estructura gráfica de las N-CNFs. Los estudios realizados hasta la fecha sugieren que dopar las nanofibras de carbono nitrógeno mejora la conductividad eléctrica de estos materiales [10].

Las propiedades químicas de las N-CNFs también son diferentes a las de los nanotubos y nanofibras de carbono sin dopar. Se ha observado que los sitios en los que se deposita el N forman enlaces más fuertes con metales y la dispersión de éstos es más homogénea a lo largo de la nanofibra. Las propiedades químicas de las N-CNFs pueden variar según el tipo de enlace C-N. Este hecho hace que estos materiales resulten muy interesantes en el campo de la catálisis.

Se ha observado que estas nanofibras han mostrado un mejor rendimiento que sus homónimas no dopadas con nitrógeno y se han utilizado como soporte del catalizador en las siguientes reacciones: Descomposición de amoníaco con catalizador de Ru[11, 12], síntesis electroquímica de  $H_2O_2$  con un catalizador de Pd[13], oxidación preferencial de CO como soporte de Au[14]. También ha sido usado ya como catalizador en algunas reacciones como: Condensación Knoevenagel usado como catalizador básico [15] o en la reacción de reducción de oxígeno [16].

## Métodos de síntesis de N-CNFs

### *Deposición catalítica de Vapor*

La deposición catalítica de vapor (CVD) es una técnica que mediante la descomposición catalítica de hidrocarburos o monóxido de carbono se consigue el crecimiento de estructuras de forma controlada con respecto al tamaño, orientación y composición de las N-CNFs [17].



Los catalizadores más utilizados son Fe, Co, Ni y sus aleaciones. Se usan estos elementos porque a altas temperaturas se producen disoluciones metal-carbono adecuadas para la formación de las N-CNFs.

Como fuentes de carbono se suelen utilizar hidrocarburos o monóxido de carbono y como fuente de nitrógeno se usa generalmente amoníaco. También es posible utilizar compuestos orgánicos que contengan a la vez C y N como piridina, monoetanolamina o etilendiamina.

La reacción química tiene lugar en un reactor a una temperatura entre 600° y 1100°C. En esas condiciones, las sustancias precursoras se adsorben y se descomponen en la superficie del catalizador en átomos de C y N, difunden por la partícula de catalizador y finalmente precipitan, dando lugar al crecimiento de las N-CNFs.

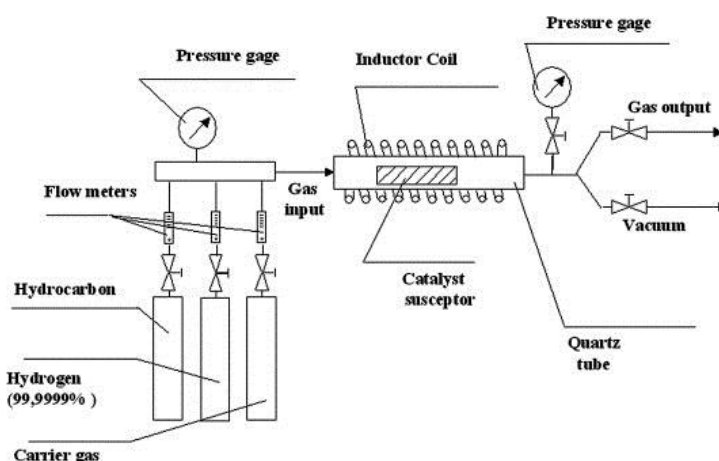


Figura 8.- Ejemplo del método de deposición catalítica de vapor

### *Descarga de arco eléctrico*

Este fue el primer método empleado para la síntesis de materiales nanocarbonosos y sigue siendo una de las técnicas más utilizadas actualmente.

Esta técnica consiste en un arco de descarga eléctrica entre dos electrodos de grafito separados unos milímetros en el interior de una atmósfera inerte. Como fuente de carbono puede utilizarse grafito puro o mezclado con un metal (Fe, Co, Ni), que se evapora al mismo tiempo que el C y actúa como catalizador. Como fuente de N se puede utilizar sustancias como la melanina o piridina mezcladas en el electrodo de grafito [18].

El arco eléctrico produce la vaporización de los electrodos que reaccionan, formando de esta manera nanotubos o nanofibras.

En este método es común que se generen subproductos indeseados como el grafito, que más adelante hay que eliminar.

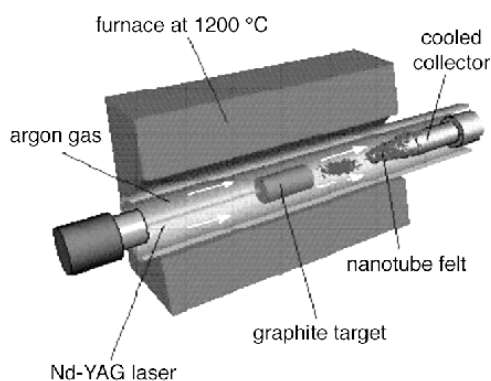


Figura 9.- Esquema del proceso de descarga de arco eléctrico

### *Vaporización láser de cilindros de grafito*

Este método tiene el mismo fundamento que la descarga de arco eléctrico, la condensación de los átomos de carbono y nitrógeno generados en la evaporación de fuentes sólidas de estos elementos, siendo lo más común mezclas de grafito con alguna sustancia orgánica que contenga N y algún metal a modo de catalizador [19].

La técnica consiste en la utilización de una serie de pulsos de láser para vaporizar la muestra, que se encuentra en el interior de un horno a alta temperatura y en presencia de una atmósfera inerte que arrastra los nanotubos formados.

Tanto esta técnica como la de descarga de arco eléctrico tienen el inconveniente de que son muy poco controlables en términos de los parámetros del proceso, por tanto se produce una gran cantidad de impurezas no deseadas. Debido a esto esta técnica es apenas usada.

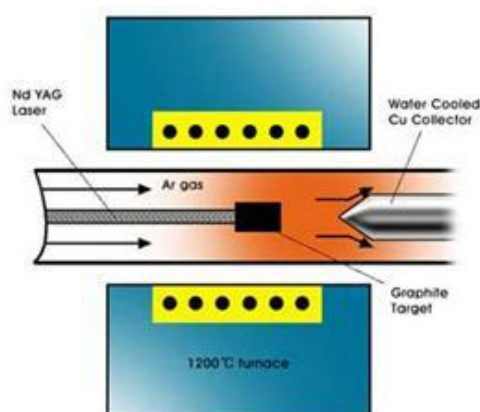


Figura 10.- Esquema del método de vaporización láser de cilindros de grafito

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Sistema termogravimétrico

##### *Sistema experimental*

El sistema termogravimétrico o termobalanza, es el sistema experimental utilizado para la reacción de formación de N-CNFs. Este equipo permite determinar la variación de masa con respecto al tiempo y la temperatura.

Éste es un sistema comercial de la marca CI ELECTRONICS Ltd, modelo MK2 – M5.

Gracias a esto, se puede determinar la masa de nanofibras formadas a lo largo de la reacción y analizar la influencia de las diferentes variables de operación (temperatura de reacción y composición de la alimentación).

El sistema termogravimétrico consta básicamente de las siguientes partes: Cuerpo de la termobalanza, horno y sistema de control y medida de la temperatura, sistema de control y adquisición de datos y finalmente, el sistema de control y medida de flujos de gases de entrada.

El esquema del sistema termogravimétrico puede observarse en la figura 11.

- Cuerpo de la termobalanza

Esta es la parte principal del equipo, ya que es aquí donde tiene lugar la reacción. Consta a su vez de varias partes tal y como se muestra en la figura 12.

La cabeza de la termobalanza está en la parte superior de esta, y alberga en su interior el elemento de medida. Está construida en aluminio y tiene un cierre hermético para evitar fugas de gases. En la parte inferior tiene tres orificios, dos de ellos con acceso a los brazos de la balanza, en los que cuelgan el platillo de contrapeso y el de la muestra; y por el tercer orificio se alimenta nitrógeno que sirve para generar un barrido y evitar que los gases de reacción alcancen la cabeza. La cabeza está directamente acoplada a la pared con un sistema antivibraciones.

El elemento de medida o brazo de la balanza es un sistema de autocompensación, guiado por una célula fotoeléctrica que mide la desviación del brazo de la balanza respecto del punto de equilibrio, basándose en la diferencia de intensidad lumínica recibida por el detector. En el momento que se conecta el controlador, que

proporciona la lectura y registro de datos, un fiel hecho de ágata y situado en el punto central del brazo de la balanza, lo equilibra.

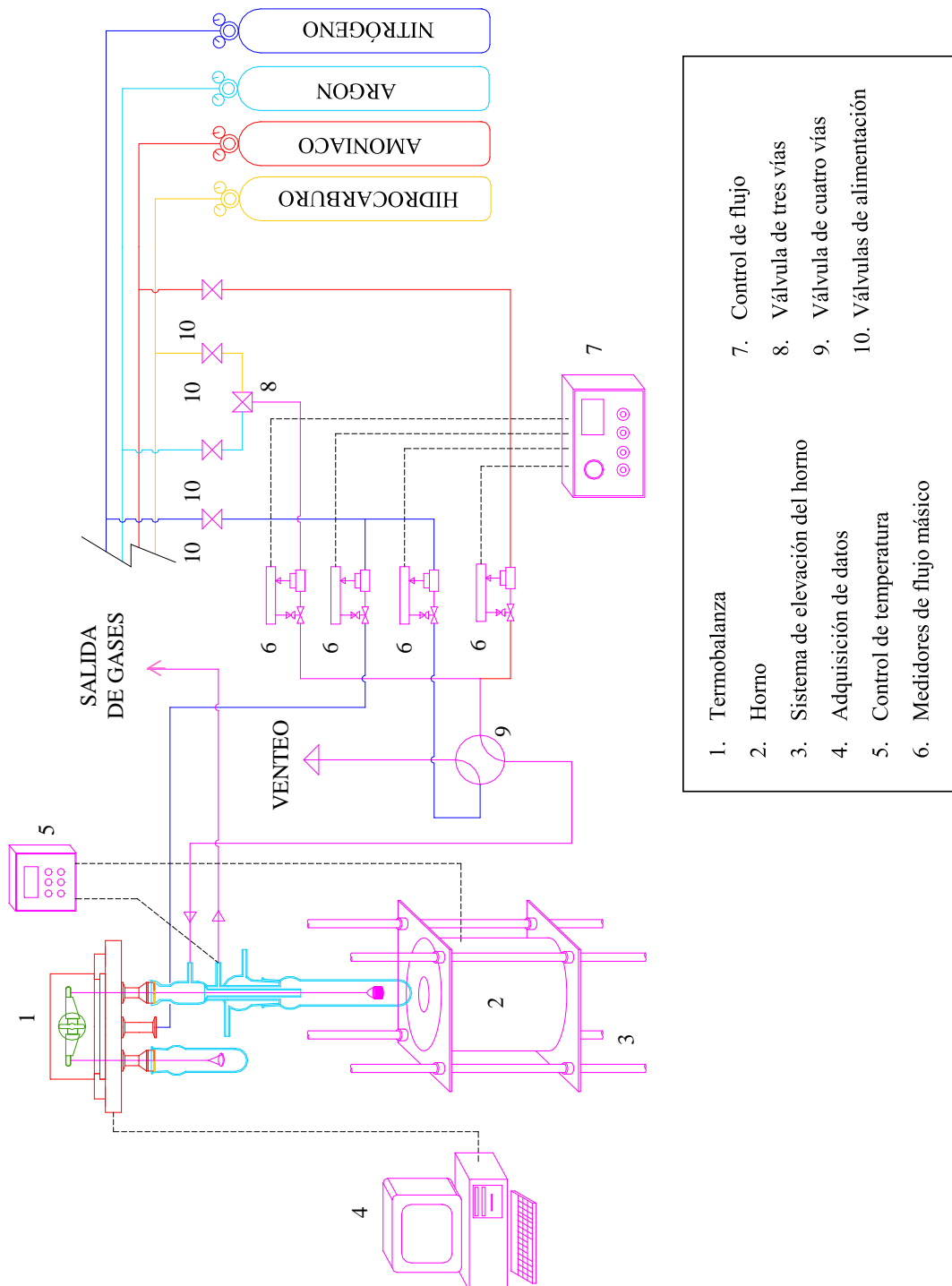


Figura 11.- Esquema del sistema termogravimétrico

El equipo está diseñado para un peso máximo de 5 g, tiene una sensibilidad de 1  $\mu\text{g}$  y el rango de medida es de  $\pm 500$  mg.

De los brazos de la termobalanza cuelgan el contrapeso y la muestra, en ambos lados es necesario colocar un recipiente para evitar fugas de gases. Para el contrapeso el recipiente está hecho de vidrio, ya que no tiene que soportar altas temperaturas, las pesas están soportadas en un platillo de cobre que cuelga del brazo izquierdo de la balanza por medio de una varilla de aluminio.

La muestra está contenida en un recipiente de cuarzo, capaz de soportar temperaturas de hasta  $1200^{\circ}\text{C}$ . La muestra está enganchada a la balanza por una serie de varillas de cuarzo acopladas entre ellas y al brazo por medio de ganchos. La muestra se coloca en una cestilla hecha de acero inoxidable sostenida por un cabestrillo de platino. La cesta tiene forma ortoédrica y para cada ensayo se utiliza una nueva.

Este recipiente de cuarzo tiene tres partes. La primera de ellas tiene forma de embudo y está conectada directamente a la cabeza, por ella entran los gases de reacción y el termopar, además del nitrógeno de cabeza.

La segunda parte tiene forma cilíndrica y se encuentra acoplada a la anterior mediante un esmerilado con grasa de alto vacío y está asegurada con dos cierres metálicos en forma de muelle. Este elemento sirve para aislar del exterior la cestilla con la muestra y, de este modo, evitar cualquier interferencia y el escape de los gases de reacción.

Finalmente el tercer componente tiene también forma cilíndrica y se encuentra en el espacio interior de ambas partes, apoyado en la superior y sirve para separar la zona de gases de entrada de la de salida.

- Horno y sistemas de control y medida de la temperatura

El sistema de calentamiento que se ha utilizado es un horno cilíndrico marca SEVEN THERMAL SOLUTIONS Ltd. y modelo TF38/3/1Z/F. Esta provisto de un orificio interno de 38 mm de diámetro en el que se aloja el recipiente de cuarzo del cuerpo de la termobalanza. El horno está diseñado para trabajar a una temperatura máxima de  $1200^{\circ}\text{C}$  y está montado entre dos plataformas de acero con cuatro guías verticales que permiten situarlo a la altura necesaria.

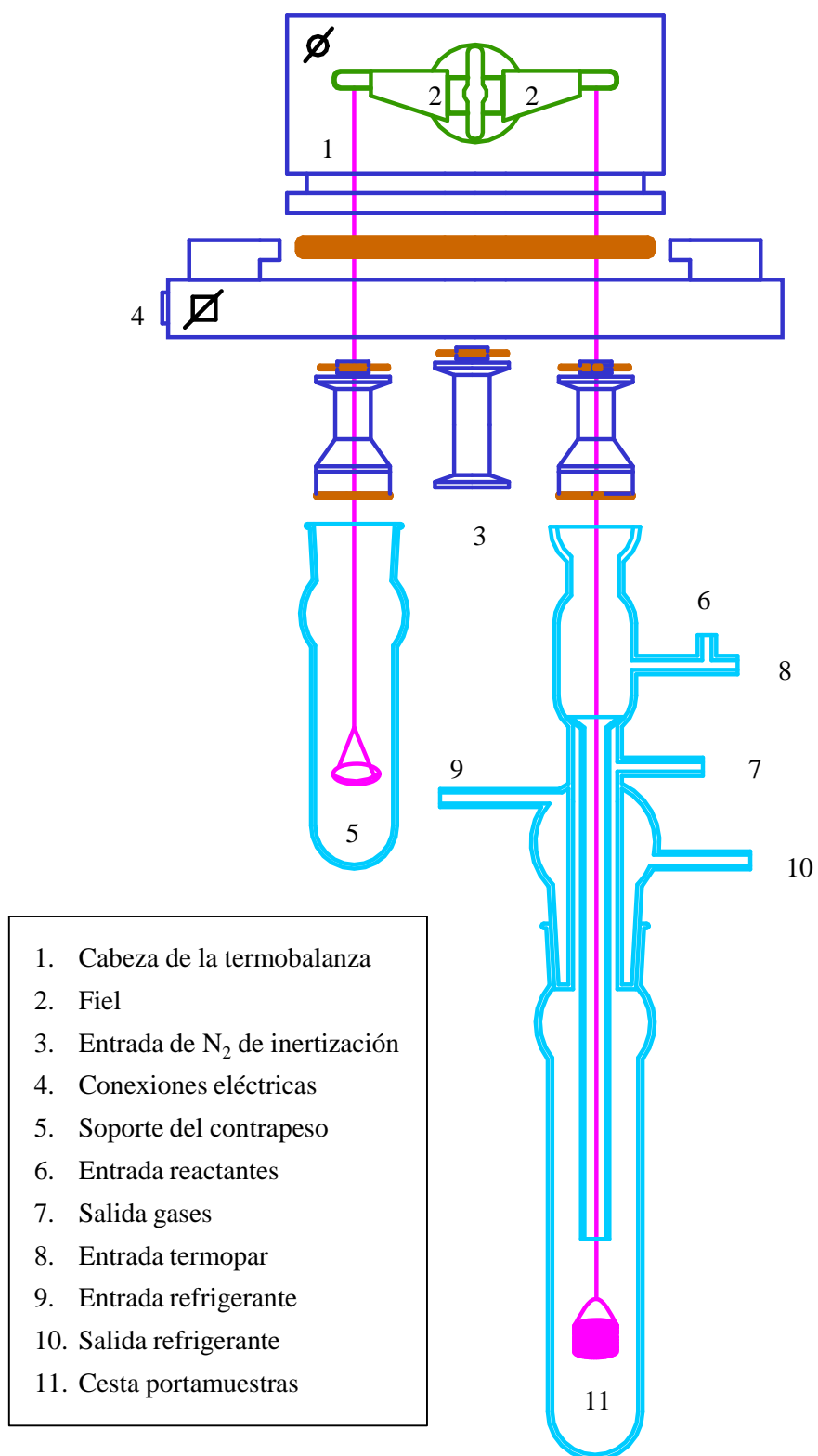


Figura 12.- Esquema del cuerpo de la termobalanza

La medida de la temperatura se ha realizado mediante un termopar de tipo K de 0.5 mm de espesor y 500 mm de longitud, situado en el interior del recipiente de cuarzo próximo a la muestra.

El elemento de control de temperatura utilizado es un controlador marca SEVEN THERMAL SOLUTIONS Ltd. y modelo CU1Z270011101. Este aparato permite programar las diferentes etapas de calentamiento y enfriamiento y su rampa de temperatura. De esta forma el controlador regula la potencia del horno para alcanzar los valores del set point programado.

- Sistema de control y medida de flujos de gases de entrada

El control y medida del caudal de gases de entrada se realiza mediante medidores controladores de flujo volumétrico de la marca ALICAT SCIENTIFIC Inc. de las series MC y MCS. Se dispone además de un elemento de lectura y control capaz de trabajar con todos los medidores simultáneamente.

Los gases empleados para llevar a cabo el crecimiento de las N-CNFs son: metano, amoníaco, hidrógeno y nitrógeno.

La admisión de gases se ha realizado desde el sistema general de distribución del laboratorio, con una toma para cada uno de los gases implicados en la reacción salvo el amoníaco, que se ha obtenido directamente de una botella de  $\text{NH}_3$  anhidro con una pureza de 99.98% de la marca LINDE.

La corriente de nitrógeno es un caso especial porque se bifurca en dos canalizaciones con una unión tipo T con la intención de diferenciar la corriente que va a la cabeza de la termobalanza y la que se dirige a la zona de reacción.

Cada una de estas líneas dispone de un controlador para sí misma, haciendo un total de 5, cuyas capacidades máximas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2.- Caudales máximos de los controladores utilizados

Controlador	Caudal máximo
<b>N<sub>2</sub> (cabeza)</b>	500 mlN/min
<b>N<sub>2</sub> (reacción)</b>	200 mlN/min
<b>H<sub>2</sub></b>	1000 mlN/min
<b>CH<sub>4</sub></b>	500 mlN/min
<b>NH<sub>3</sub></b>	100 mlN/min

- Sistema de adquisición de datos

La medida y registro de datos se realiza mediante un ordenador provisto de una tarjeta de adquisición de datos marca CI ELECTRONICS Ltd y modelo DISBAL que permite la lectura simultánea de datos de tiempo, peso, temperatura y flujo de gases.

El programa de adquisición de datos permite almacenar todos los datos provenientes de los distintos elementos de control y medida. Este software también permite programar la temperatura y los flujos de gases que pasan por el sistema.

Este programa informático ha sido creado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

### ***Modo de operación***

Un experimento en el sistema termogravimétrico comienza con la apertura de las tomas de gases de entrada y el encendido del ordenador, los controladores de temperatura y flujos de gas y el aparato de medida de la termobalanza.

A continuación se pesa en la cestilla una cantidad suficiente de catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 30% en peso de Ni (entre 150 y 200 mg). Se sueltan los cierres metálicos en forma de muelle del tubo de cuarzo y se retira éste. Se coloca la cesta colgando del gancho de la última varilla al cabestrillo de platino y se vuelve a colocar el recipiente en su sitio asegurándolo con los muelles. Finalmente se eleva el horno hasta el límite superior del tubo de cuarzo.

El catalizador utilizado es necesario para la formación de las N-CNFs y su trascendencia en el crecimiento de las nanofibras se explicará más adelante.

La cantidad necesaria de catalizador para cada experimento es la suficiente para realizar los diferentes ensayos de caracterización que han sido llevados a cabo.

El siguiente paso es la calibración del sistema. Para ello se hace pasar por el sistema 600 mLN/min de nitrógeno utilizando las líneas de cabeza y reacción (normalmente se establecen flujos de 400 mLN/min por cabeza y 200 mLN/min a la zona de reacción) y se espera hasta que la lectura de la termobalanza sea estable.

Después se presiona el botón “Calibrar” en el menú principal del software. Una vez abierto, se retira del contrapeso una pesa de 100 mg, se espera a que se estabilice la señal de peso del sistema y se le asigna a una variación de masa de la misma magnitud, es decir 100 mg. Por último, se vuelve a colocar la pesa y, una vez estabilizada la lectura, se tara la termobalanza asignando el valor “cero” a la medida de peso.



## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tras esto, la siguiente tarea es programar el experimento, es decir, definir las etapas de éste especificando las temperaturas y flujos de gases de cada una.

Un experimento tipo consta de tres etapas: calentamiento e inertización de la muestra, reducción del catalizador y reacción de formación de N-CNFs. El caudal total se ha establecido en 600 mL/min. Este caudal no varía en el transcurso del experimento.

La primera fase se realiza haciendo pasar únicamente nitrógeno como gas inerte que atraviesa el sistema tanto por la cabeza como por la zona de reacción. La muestra se calienta hasta la temperatura de reducción (550°C) para eliminar diferentes contaminantes y la humedad que pueda tener el catalizador. Debido a esto se aprecia una disminución del peso de la muestra.

La etapa de reducción del catalizador se realiza a una temperatura constante de 550°C con una mezcla de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con una relación de 50:550 mL/min durante 1 hora. En esta etapa el níquel del catalizador se reduce a Ni atómico y se produce una disminución del peso de la muestra. En el instante en el que acaba la reducción se calienta la muestra hasta la temperatura de reacción (600 - 750°C).

En último lugar se lleva a cabo la reacción de formación de las N-CNFs a temperatura constante y durante 180 minutos, en el que se observa un aumento de peso debido a la formación de las N-CNFs durante la reacción.

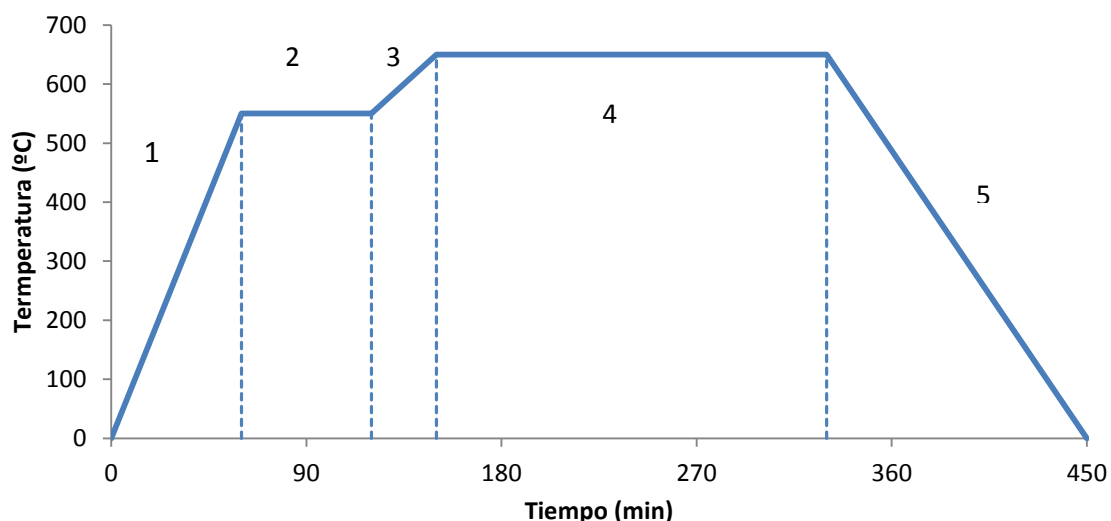


Figura 13.- Evolución de la temperatura en el transcurso del experimento tipo: 1) Calentamiento en atmósfera inerte 2) Reducción del catalizador 3) Calentamiento en atmósfera inerte 4) Reacción de formación de N-CNFs y 5) Enfriamiento

Atendiendo a estas etapas, el esquema básico de programación de un experimento tipo es la siguiente:

1. Apertura de válvulas del sistema.
2. Consigna de flujos de gases fijadas en 400 mlN/min de  $N_2$  por cabeza y 200 mlN/min de  $N_2$  por reacción.
3. Calentamiento de la muestra hasta 550°C con un ritmo de 10°C/min durante 60 minutos.
4. Consigna de flujos de gases fijadas 50 ml/min de  $H_2$ , 400 mlN/min de  $N_2$  por cabeza y 150 ml/min de  $N_2$  por reacción durante 60 minutos.
5. Calentamiento hasta la temperatura de reacción y flujos de gases de 400 mlN/min de  $N_2$  por cabeza y 200 mlN/min de  $N_2$  por reacción.
6. Consignas de flujos de gases fijadas para el  $CH_4$  y  $NH_3$  según la composición de la reacción y completar con un flujo de  $N_2$  hasta alcanzar el caudal total. Se dejan constantes durante 180 minutos.
7. Enfriamiento del sistema colocando la consigna de temperaturas a 0°C y con un caudal de entrada de 400 mlN/min de  $N_2$  por cabeza y 200 mlN/min de  $N_2$  por reacción.
8. Consigna de flujos de gases fijadas a 0 mlN/min para todos los gases y cierre de válvulas del sistema.

Una vez terminada la etapa de programación, el último paso es comenzar el ensayo. Para ello simplemente se presiona el botón “Automático” del menú principal del software y éste comienza con el registro de datos.

### ***Preparación del catalizador***

El catalizador utilizado para la realización de los experimentos contiene un 30% en peso de níquel y está soportado en  $Al_2O_3$ .

Para su preparación se ha utilizado el método de la impregnación de nitrato de níquel deshidratado en un Sol-Gel de alúmina. El resultado de esta impregnación es un sólido con consistencia de gel debido al disolvente. A continuación se seca en una estufa durante 24 horas a 250°C.

El sólido resultante contiene níquel en forma iónica todavía. Seguidamente se calcina el catalizador para obtener el Ni en forma de óxido. Esta calcinación se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo con las siguientes condiciones: Flujo continuo de 100 ml/min de  $N_2$  para inertizar la atmósfera y rampa de temperaturas de 1°C/min durante 10 horas hasta llegar a 600°C manteniéndose así durante 2 horas más.

De este modo el catalizador está ya listo para ser utilizado en la termobalanza, ya que una de las fases del experimento es la etapa de reducción, en la cual el óxido de níquel se convierte en Ni metálico, metal activo en la reacción de crecimiento de N-CNFs.

Es necesario que el contenido de níquel sea alto ya que la reacción que se ha realizado este trabajo para la formación de N-CNFs es la descomposición de  $\text{CH}_4$  que es menos reactivo que otros gases como el etano, utilizados para la síntesis de estos materiales.



Figura 14.- Muestras del catalizador utilizado: a la izquierda el catalizador calcinado y a la derecha sin calcinar

### Diseño de experimentos

Los experimentos diseñados tienen como objetivo cuantificar la influencia de las distintas condiciones de operación en la formación de N-CNFs, su velocidad de crecimiento y en el contenido neto de nitrógeno.

Para ello, se han realizado las siguientes series de experimentos:

- Serie 1: Estos experimentos son una toma de contacto con el sistema temogravimétrico y comprobar su reproducibilidad. Para ello se varían los caudales de entrada de metano (50 – 100 mL/min) y amoníaco (25 – 100 mL/min) y el caudal total de alimentación.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- Serie 2: Para ello se deja fijo el caudal de metano (100 ml/min) y se varía el de amoníaco (0 – 100 ml/min). El objetivo de esta serie de experimentos es constatar la influencia de la presión parcial de  $\text{NH}_3$  en la reacción.
- Serie 3: Se fija el caudal de amoníaco (100 ml/min) y se varía el de metano (50 – 200 ml/min). Esta serie permite estudiar la influencia de la presión parcial de  $\text{CH}_4$  en la reacción.
- Serie 4: Se fijan los caudales de entrada con una relación de metano y amoníaco de 150:100 ml/min y se realizan experimentos a distintas temperaturas (600 - 750°C). Se utiliza para verificar el efecto de la variación de la temperatura en el crecimiento de las N-CNFs.
- Serie 5: Del mismo modo que la serie 4, se fijan los caudales de metano y amoníaco en 100 y 50 ml/min respectivamente y se realizan experimentos a las mismas temperaturas.
- Serie 6: En este caso se sustituye el uso de amoníaco por el de  $\text{H}_2$  puro. El caudal de metano se fija en 100 ml/min y el de hidrógeno varía desde 0 hasta 150 ml/min. Con esta serie se pretende estudiar el efecto del  $\text{H}_2$  en la desactivación y regeneración del catalizador.
- Serie 7: Los caudales de los gases de entrada se fijan en la misma cantidad que en la serie 4 y se realizan experimentos a diferentes tiempos de reacción. Esta serie permite obtener información acerca de la inserción del nitrógeno en las N-CNFs.
- Serie Control Argón: Para la realización de estos experimentos se sustituye la entrada de  $\text{N}_2$  al sistema por Ar. Estos ensayos valen para verificar que el nitrógeno de refrigeración no provoca una variación en la composición de las N-CNFs.

En la tabla 3 se detallan las condiciones de operación utilizadas en cada uno de los experimentos realizados, dentro de cada serie.

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla 3.- Características de las series de experimentos

Serie	tiempo reacción (min)	Temperatura reacción (K)	$Q_{CH_4}$ (mlN/min)	$Q_{NH_3}$ (mlN/min)	$Q_{N_2}$ (mlN/min)	$Q_{Total}$ (mlN/min)
Serie 1	180	923	50	50	400	500
	180	923	50	25	400	475
	180	923	100	50	400	550
	180	923	100	100	400	600
	180	923	50	100	400	550
Serie 2	180	923	100	25	475	600
	180	923	100	50	450	600
	180	923	100	100	400	600
	180	923	100	75	425	600
Serie 3	180	923	200	100	300	600
	180	923	150	100	350	600
	180	923	100	100	400	600
	180	923	50	100	450	600
Serie 4	180	873	150	100	350	600
	180	923	150	100	350	600
	180	973	150	100	350	600
	180	1023	150	100	350	600
Serie 5	180	873	100	50	450	600
	180	923	100	50	450	600
	180	973	100	50	450	600
	180	1023	100	50	450	600
Serie	tiempo reacción (min)	Temp (K)	$Q_{CH_4}$ (mlN/min)	$Q_{H_2}$ (mlN/min)	$Q_{N_2}$ (mlN/min)	$Q_{Total}$ (mlN/min)
Serie 6	180	923	100	0	500	600
	180	923	100	90	410	600
	180	923	100	150	350	600
	180	923	100	45	455	600
Serie	tiempo reacción (min)	Temp (K)	$Q_{CH_4}$ (mlN/min)	$Q_{NH_3}$ (mlN/min)	$Q_{N_2}$ (mlN/min)	$Q_{Total}$ (mlN/min)
Serie 7	5	923	150	100	350	600
	10	923	150	100	350	600
	20	923	150	100	350	600
	60	923	150	100	350	600
	180	923	150	100	350	600
	2,5	923	150	100	350	600
Serie	tiempo reacción (min)	Temp (K)	$Q_{CH_4}$ (mlN/min)	$Q_{NH_3}$ (mlN/min)	$Q_{Ar}$ (mlN/min)	$Q_{Total}$ (mlN/min)
Control Ar	180	923	150	100	350	600
	180	923	150	100	350	600
	180	923	150	100	350	600

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### Introducción

El conocimiento de la composición global, superficial y estructural de las N-CNFs formadas y del catalizador utilizado es de gran importancia para el posterior estudio cinético y la comprensión del mecanismo de formación de las nanofibras y de sus propiedades finales.

Es necesario el uso de distintas técnicas de caracterización para obtener una visión global del material que se analiza, además de dar información de la naturaleza de los diferentes materiales obtenidos en la reacción.

A continuación se exponen las bases teóricas de forma resumida de las técnicas utilizadas en este proyecto.

### Análisis Elemental

La técnica del análisis elemental proporciona información del contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas, estables e inestables. También proporciona el contenido de oxígeno en muestras de naturaleza orgánica.

Al tratarse de fibras formadas básicamente por carbono y nitrógeno, esta técnica es muy interesante para obtener la composición total de las N-CNFs.

El funcionamiento de esta técnica se basa en la combustión de la muestra a altas temperaturas, cercanas a 1000°C, en atmósfera de oxígeno puro. De esta manera se consigue convertir los elementos presentes en gases simples como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, etc. Posteriormente son separados en una columna cromatográfica y finalmente cuantificados gracias a su conductividad térmica.

El equipo que se ha utilizado es 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%.

### **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS ó ESCA, Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la muestra salvo H<sub>2</sub> y He.

Esta técnica es capaz de analizar superficies de materiales, detectando elementos hasta una profundidad de 20 monocapas. Se pueden realizar análisis cualitativos y cuantitativos.

En XPS se bombardea una muestra con rayos X con el propósito de que los electrones escapen de sus orbitales. La identificación de los elementos presentes puede realizarse directamente de la energía cinética que tienen esos fotoelectrones.

De este modo es posible identificar el estado químico de cada elemento gracias a pequeñas diferencias en su energía. Por ejemplo el carbono en forma de grafito tiene una energía de 284,6 eV, el carbono amorfo presenta una energía de 285 eV y el CO<sub>2</sub> tiene 291.7 eV.

El equipo utilizado para estos análisis ha sido realizado por la sección de caracterización de sólidos del Instituto de Carboquímica en Zaragoza. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro fotoeléctrico de Rayos X ESCA+ (Omicron), con una fuente de Rayos X con ánodo doble (Al/Mg) y analizador hemisférico con detector multiplicador de electrones de 7 canales. Dotado además con un cañón de iones en la cámara de análisis para hacer análisis en profundidad y una celda catalítica capaz de trabajar hasta 600°C y 1 bar.

### **Difracción de Rayos X (XRD)**

Esta técnica permite identificar cualitativamente superficies cristalinas. Cada uno de los compuestos cristalinos posee un patrón de difracción característico en función de los planos atómicos que configuran su estructura y del ángulo de difracción.

Esta técnica ha sido utilizada para la caracterización del catalizador utilizado y para verificar que los distintos lotes utilizados tienen las mismas características.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro RIGAKU, modelo "D-Max /2500" provisto de un ánodo rotante. El

difractómetro funciona a 40 Kv y 80 mA con un ánodo de cobre y se ha utilizado un monocromador de grafito para seleccionar la radiación del tipo  $\text{CuK}\alpha$  1,2. Las condiciones de medida utilizadas son: ángulo de barrido ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , con un paso de  $0,03^\circ$  y el tiempo de medida de 1 segundo por paso.

### Adsorción física de gases. Método BET

Esta técnica de análisis permite cuantificar el área específica y el tamaño del poro de una muestra sólida. Este método se basa en la adsorción física de diferentes gases en el seno de la muestra. La adsorción de gases es un método usado comúnmente para la determinación de áreas superficiales de sólidos microporosos ( $< 2\text{nm}$ ) o mesoporosos (2-50 nm).

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , hidrocarburos, etc...) a temperatura constante, obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción).

El área superficial así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos. En este caso han sido calculadas mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller). Este modelo se basa en las siguientes hipótesis:

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

Estas suposiciones conducen a la siguiente ecuación matemática que describe el modelo BET:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P}$$

Ecuación 1



donde  $V$  es la cantidad de gas adsorbido a una presión  $P$ ,  $P_0$  es la presión de saturación,  $V_m$  es el volumen de la monocapa del adsorbato y  $C$  es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción.

Este análisis es de mucha utilidad para la correcta caracterización de las propiedades del catalizador utilizado en los experimentos.

Este análisis se ha realizado en el Instituto de Carboquímica por el Servicio Caracterización Textural y de Superficies. Las medidas de adsorción y desorción de nitrógeno han sido llevadas a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  o  $77\text{ K}$ ), en un equipo Micromeritics ASAP 2020, siguiendo el método ASTM-4365.

### **Reducción a temperatura programada (TPR)**

El análisis TPR es una herramienta muy extendida para caracterizar óxidos metálicos, para los que proporciona una información cuantitativa de la capacidad de reducción de la muestra y de la heterogeneidad de la superficie de ésta.

En este método se hace circular una corriente de gas reductor (generalmente hidrógeno diluido en nitrógeno o argón) para reducir la muestra y a continuación con un detector de conductividad térmica (TCD) se miden cambios en la composición de la corriente gaseosa de salida. Finalmente se convierte esta señal del TCD en concentración del gas reductor.

Esta técnica es interesante para determinar la reducibilidad del catalizador usado en la experimentación.

El equipo usado para realizar este análisis ha sido el Micromeritics PulseChemisorb 2700 que permite llevar a cabo reacciones de quimisorción a temperatura programada. El equipo permite también llevar a cabo experimentos de desorción a temperatura programada, reducción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada. Las condiciones de análisis empleadas fueron  $50\text{ mL/min}$  de caudal total con una relación  $1/10$  de  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , rampa de calentamiento de  $10\text{ K/min}$ ,  $0.2\text{--}0.25\text{ g}$  de muestra. Se realizó un pretratamiento del catalizador con  $\text{N}_2$  durante 2 horas, a una temperatura de  $523\text{ K}$ .

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado.

El microscopio SEM utiliza un haz de electrones para formar una imagen de una muestra. Este haz interactúa (emitiendo otros electrones, rayos X o fotones) con los átomos a analizar y se producen diferentes señales que se pueden transformar y dan información acerca de la topografía, composición y otras propiedades como la conductividad eléctrica de la muestra.

Gracias a esta técnica es posible obtener una imagen en alta resolución de la muestra a analizar aunque no lo suficiente como para obtener una imagen individual de los átomos que forman la muestra.

El equipo empleado fue un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa, acoplado un detector EDX Röntec XFlash de Si (Li).

### **Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM/STEM-EELS)**

La microscopía electrónica de transmisión, es una técnica muy empleada en la determinación de las características de sólidos a niveles nanométricos e incluso atómicos. La elevada potencia del haz de electrones permite no solo que los electrones interactúen con el material en estudio, sino también que pueda ser atravesada (si es suficientemente fina), con lo cual permite obtener imágenes convencionales, de alta resolución, de campo oscuro, información sobre los planos cristalinos, composición química, entre otras.

Esta es una técnica de microscopía en la que un haz de electrones es transmitido a través de una capa ultra fina de muestra, interactuando con esta al pasar por ella. Estas interacciones son detectadas y posteriormente transformadas en imágenes.

Este tipo de microscopio de resoluciones tan altas puede llegar a captar imágenes de átomos de forma individual.

Una técnica complementaria a esta es el EELS (Electron Energy-Loss Spectrometry) en la que se mide la pérdida de energía de los electrones que atraviesan la muestra. Esta pérdida de energía es característica de los elementos que forman parte de la muestra y por lo tanto es capaz de cuantificar la composición del material localmente.

El análisis mediante estas técnicas (HRTEM/STEM-EELS), ha sido realizado en el Instituto de Nanociencia de Aragón, en un microscopio Tecnai F30, equipado con un cañón de 300 KeV, analizadores EDX/EELS y una resolución máxima de 1.5 Å.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del catalizador

El catalizador es parte fundamental en la formación de las N-CNFs, por lo tanto es preciso conocer sus características físico-químicas. Se trata de un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 30% en peso de Ni.

Las técnicas utilizadas para este fin han sido: Reducción a temperatura Programada (TPR), Adsorción física de N<sub>2</sub> (Método BET) y Difracción de Rayos X (XRD).

#### *Reducción a temperatura programada (TPR)*

El perfil TPR que se ha obtenido para el catalizador utilizado en este trabajo ha sido el siguiente:

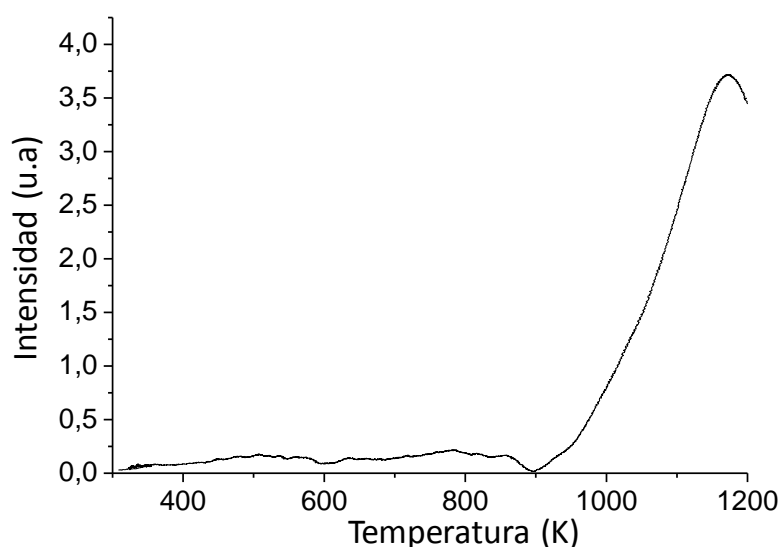


Figura 15.- Perfil TPR del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 30%wt Ni

Se puede apreciar un pico de reducción en torno a 900 – 1150 K que corresponde a la reducción de Ni<sup>2+</sup> a NiO con una alta interacción con el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Este grado de interacción está determinado por la temperatura de calcinación y por lo tanto con el tamaño de las fases de óxidos y aluminatos.

### **Adsorción física de nitrógeno (Método BET)**

Para la caracterización mediante esta técnica se han realizado dos análisis: uno a una muestra calcinada del catalizador y otro a una muestra tras la reacción de formación de N-CNFs.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 4.- Resultados del Método BET para el catalizador antes y después de la reacción de formación de N-CNFs**

	<b>Catalizador</b>	<b>N-CNF</b>
<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	211,318	473,284
<b>Tamaño de poro (nm)</b>	3,615	6,894
<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,2154	0,3499

En estos resultados se puede observar un incremento de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro en la muestra en la que se llevó a cabo la reacción de formación de N-CNFs.

Esto es puede ser debido al entramado de N-CNFs que se forman, lo que hace que se creen huecos entre ellas. Además la punta de las N-CNFs puede adsorber también una cierta cantidad de nitrógeno, lo que aumenta el área superficial.

Estos resultados son similares a los descritos por otros autores para nanofibras de carbono sin dopar [20].

### **Difracción de rayos X (XRD)**

Se han realizado XRD del catalizador calcinado (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y del catalizador tras someterlo a reacción (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – N-CNFs). Los difractogramas de ambos análisis se muestran en la figura 16.

En este caso se pueden comparar directamente ambas gráficas y en ellas se observa que en la del catalizador aparecen picos de difracción a  $2\theta = 37.3$  y  $66.4$  asociados al NiO y otro a  $2\theta = 44.4$  asociado al Ni metálico.

Para la muestra del catalizador tras la reacción de formación de N-CNFs se observa un pico a  $2\theta = 26.1$  que se debe al carbono grafitizado y adicionalmente existe otro pico a  $2\theta = 51.7$  perteneciente al níquel metálico.

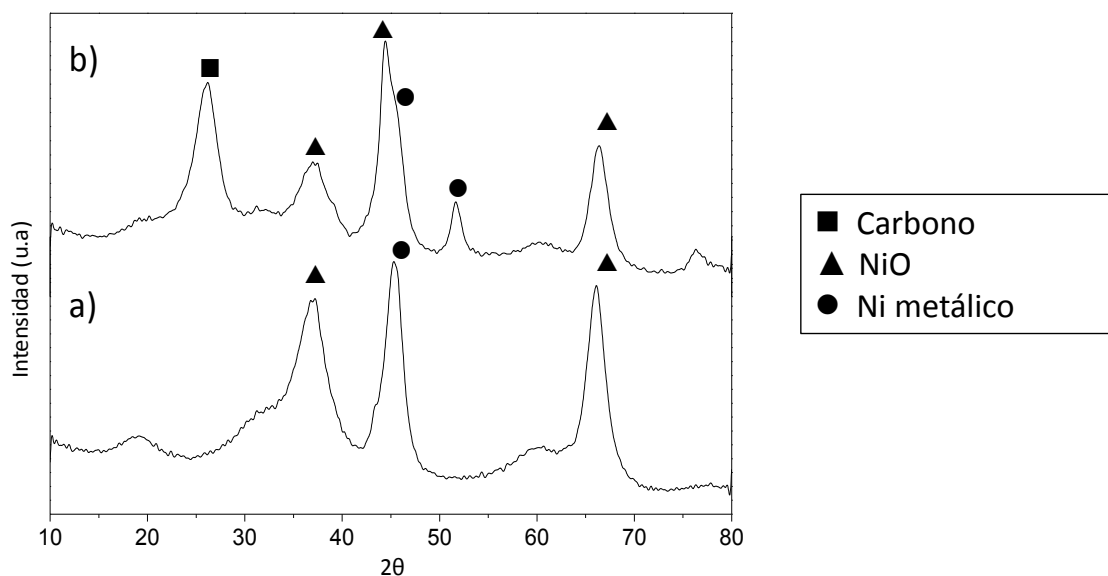


Figura 16.- Difractograma de a) muestra de catalizador fresco y b) muestra del catalizador tras la reacción de formación de N-CNFs

## Estudio cinético

Los resultados cinéticos obtenidos con el catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  durante la reacción de crecimiento de N-CNFs bajo distintas condiciones de operación se presentan a continuación.

Se han realizado unas gráficas en las que se representa  $m_{\text{N-CNF}}/m_{\text{Cat}}$  con respecto al tiempo de reacción que sirven de comparación entre los experimentos de una misma serie.

En los siguientes apartados se muestran los resultados de los experimentos realizados y el estudio de la influencia de las variables de operación: presiones parciales de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{CH}_4$  y temperatura de reacción.

Se presentan también las gráficas de la velocidad de reacción, que han sido obtenidas calculando la derivada temporal de la variación de masa en cada experimento.

### *Influencia de la presión parcial de amoníaco*

Para el estudio de la influencia de la presión parcial de  $\text{NH}_3$  en el crecimiento de N-CNFs los experimentos que se han realizado han sido los de la Serie 2. Las condiciones de operación de estos experimentos son los siguientes:

Tabla 5.- Condiciones de operación de los experimentos realizados para el estudio de la influencia de la presión parcial de amoníaco.

tiempo reacción (min)	Temperatura reacción (K)	$Q_{CH_4}$ (mlN/min)	$Q_{NH_3}$ (mlN/min)	$Q_{N_2}$ (mlN/min)	$Q_{Total}$ (mlN/min)
180	923	100	0	500	600
180	923	100	25	475	600
180	923	100	50	450	600
180	923	100	75	425	600
180	923	100	100	400	600

En esta serie de experimentos se mantiene constante el caudal de entrada de metano y varía el de amoníaco, ajustando la cantidad de nitrógeno hasta igualar el caudal total a 600 mlN/min.

La gráfica 17 muestra la evolución del crecimiento de N-CNFs y su velocidad de reacción.

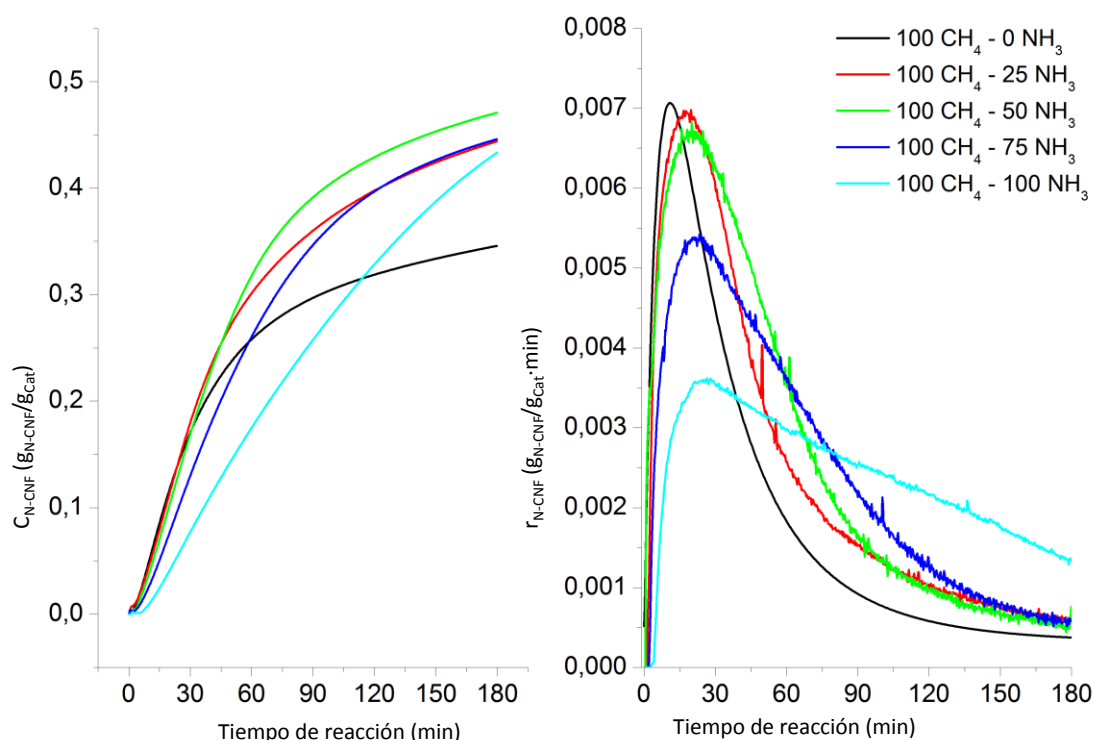


Figura 17.- Evolución temporal y velocidad de reacción del crecimiento de N-CNFs para el estudio de la influencia de la presión parcial de amoníaco.

Se pueden observar tres tendencias según la cantidad de amoniaco en la alimentación:

En el caso del experimento en ausencia de  $\text{NH}_3$  se observa una producción de N-CNFs muy baja y una velocidad de reacción con un aumento muy rápido y un súbito descenso para mantenerse muy baja el resto de la reacción. Esto se debe a la desactivación del catalizador por deposición de coque encapsulante en la superficie del mismo.

Con respecto al coque que se forma en la superficie del catalizador hay que resaltar se trata de un carbón amorfo que encapsula las partículas del catalizador y por lo tanto disminuye su actividad.

Cuando aumenta la cantidad de amoniaco en el caudal de entrada (hasta 50 mlN/min) existe una formación de nanofibras mayor y la velocidad de reacción es alta en los primeros minutos dando paso a una disminución de esta a medida que pasa el tiempo. Esta mayor producción se debe al hidrógeno liberado en la reacción procedente de la descomposición del metano y el amoniaco, que produce la gasificación del coque depositado en la superficie del catalizador y por tanto retrasa su desactivación

Finalmente cuando la presión parcial de  $\text{NH}_3$  en la atmósfera de reacción aumenta todavía más (75 – 100 mlN/min) la formación de N-CNFs y su velocidad de reacción disminuyen. El hidrógeno liberado de la descomposición de  $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_3$  produce la gasificación del coque depositado en el catalizador cuando está presente en cantidades bajas, sin embargo cuando la concentración de H aumenta compite con el carbono y nitrógeno por los sitios activos del catalizador, lo cual disminuye su actividad.

Para confirmar la influencia del hidrógeno en la reacción de formación de N-CNFs, se han realizado adicionalmente los siguientes experimentos, pertenecientes a la Serie 6.

Las condiciones de reacción de esta serie son las siguientes:

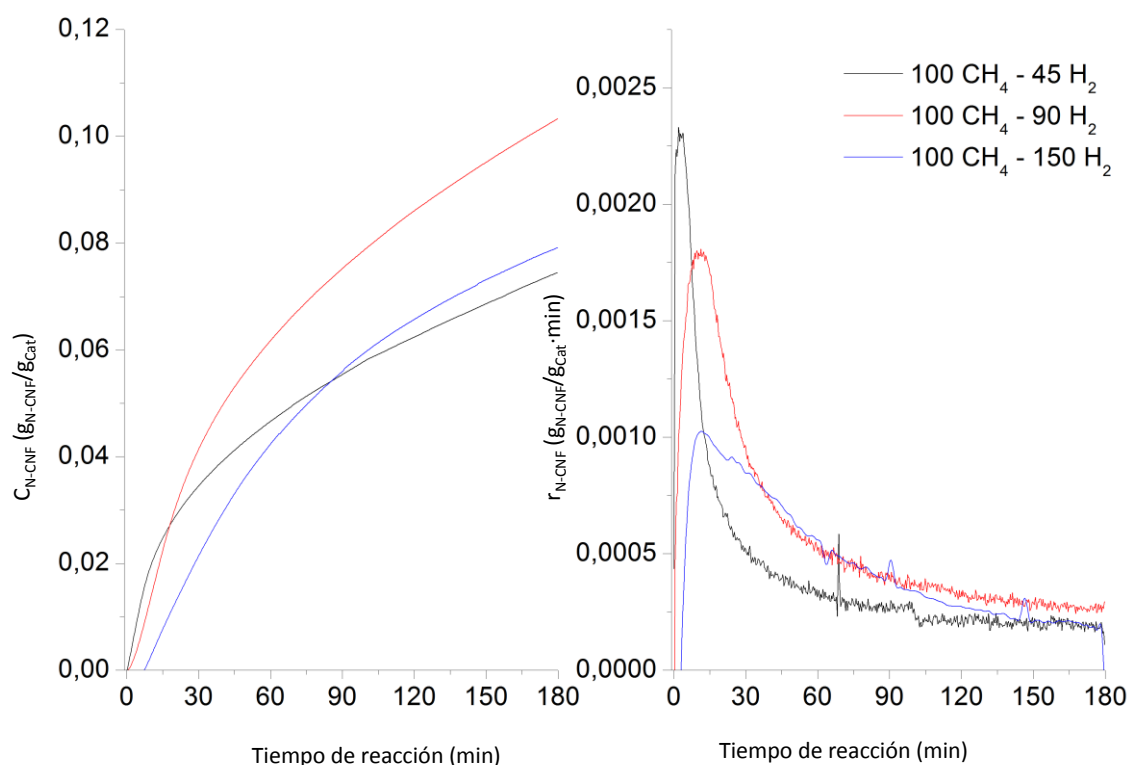
Tabla 6.- Condiciones de operación de los experimentos para el estudio de la influencia del hidrógeno.

tiempo reacción (min)	Temp (K)	$Q_{\text{CH}_4}$ (mlN/min)	$Q_{\text{H}_2}$ (mlN/min)	$Q_{\text{N}_2}$ (mlN/min)	$Q_{\text{Total}}$ (mlN/min)
180	923	100	90	410	600
180	923	100	45	455	600
180	923	100	150	350	600

Para estudiar cómo afecta el  $\text{H}_2$  a la formación se han hecho distintos experimentos dejando invariable el caudal de metano y modificando el de  $\text{H}_2$ .



Los resultados de crecimiento de nanofibras de carbono (CNFs) y su velocidad de reacción son los que se muestran en el siguiente gráfico:



**Figura 18.- Evolución temporal del crecimiento de las CNFs y velocidad de reacción para el estudio de la influencia del hidrógeno.**

A medida que aumenta el caudal de H<sub>2</sub> se produce un aumento en la formación de CNFs. Pero a caudales de alimentación altos de H<sub>2</sub> se aprecia una disminución del crecimiento de las nanofibras.

Tal y como se ha visto en la anterior serie de experimentos (Figura 17) se aprecia que un poco de H<sub>2</sub> en la alimentación produce una gasificación del coque encapsulante y regenera el catalizador, pero si se alimentan concentraciones muy altas de hidrógeno, el H<sub>2</sub> compite por los centros activos disminuyendo el rendimiento a N-CNFs.

Estos resultados muestran el mismo comportamiento que el observado en la figura 17.

### *Influencia de la presión parcial de metano*

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la presión parcial de  $\text{CH}_4$  se ha realizado una serie de experimentos, correspondientes a la Serie 3, en los que se han utilizado las siguientes condiciones de operación:

Tabla 7.- Condiciones de operación de los experimentos para el estudio de la influencia del metano.

tiempo reacción (min)	Temperatura reacción (K)	$Q_{\text{CH}_4}$ (mlN/min)	$Q_{\text{NH}_3}$ (mlN/min)	$Q_{\text{N}_2}$ (mlN/min)	$Q_{\text{Total}}$ (mlN/min)
180	923	200	100	300	600
180	923	150	100	350	600
180	923	100	100	400	600
180	923	50	100	450	600

Los ensayos han sido realizados variando el caudal de entrada de metano y manteniendo fijo el de amoníaco, modificando la cantidad de nitrógeno hasta igualar al caudal total.

Los resultaos obtenidos se muestran en la figura 19.

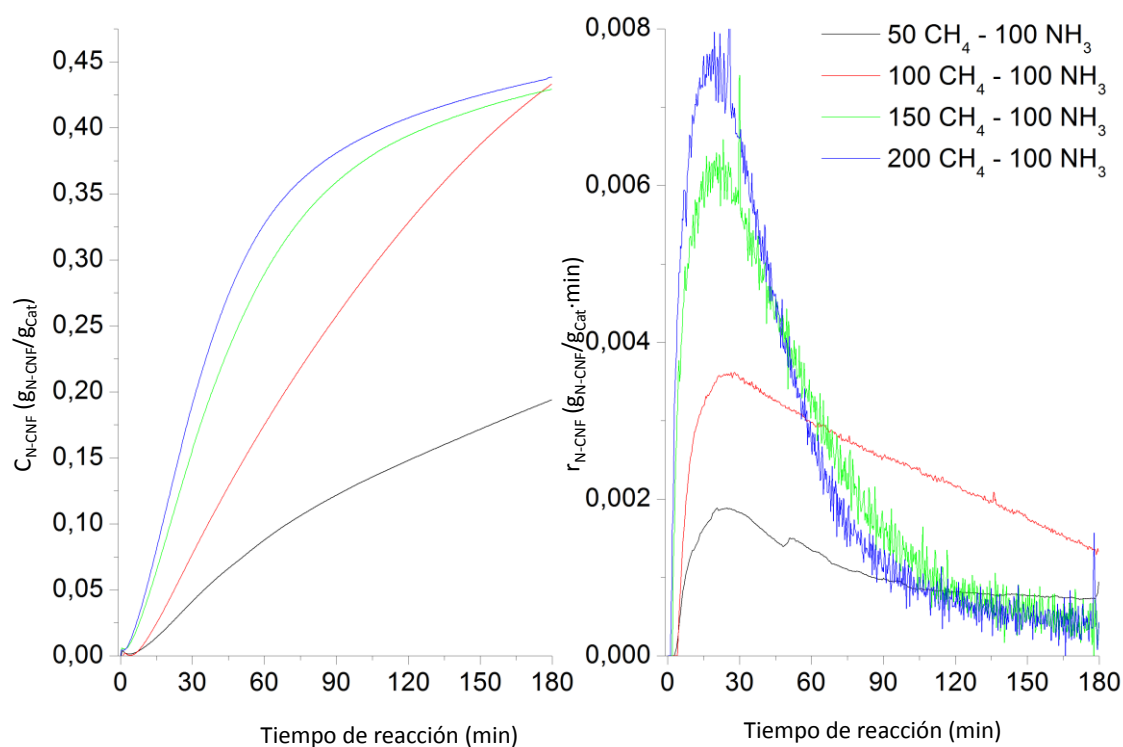


Figura 19.- Evolución temporal del crecimiento de N-CNFs en la Serie 3

En la Figura 19 se aprecia la influencia de la variación del caudal de metano de entrada y su velocidad de reacción. Por un lado, se observa que la formación de N-CNFs aumenta con la presión parcial de  $\text{CH}_4$ . Sin embargo, también aumenta la desactivación del catalizador.

Los experimentos con menor caudal de  $\text{CH}_4$  (50 y 100 mlN/min) presentan una menor desactivación que los de caudales mayores, siendo más notable en el ensayo con 100 mlN/min. Este hecho se aprecia con claridad en la gráfica 19 de la velocidad de reacción.

El aumento del caudal de entrada de metano hace que se adsorba una mayor cantidad de átomos de carbono y por tanto mejora la difusión de este por la estructura, lo cual aumenta la formación de N-CNFs aunque también produce una mayor desactivación del catalizador por deposición de coque, es decir, hay más metano que descompone tanto para formar nanofibras como para formar coque encapsulante.

### *Influencia de la temperatura de reacción*

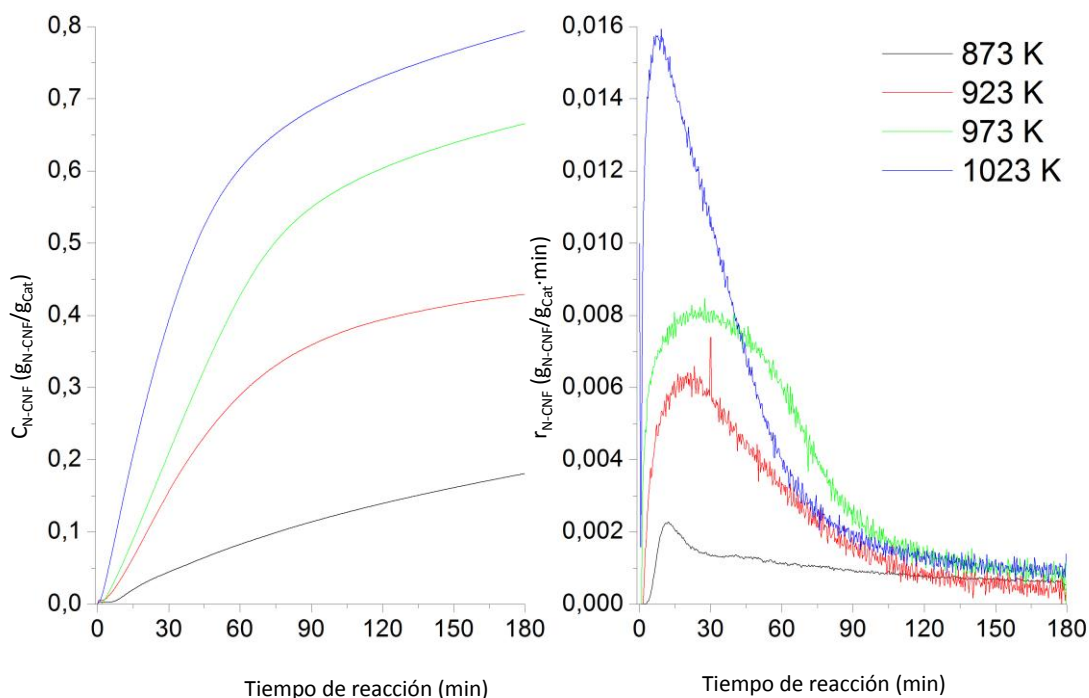
El análisis de la influencia de la temperatura de reacción se ha realizado mediante una serie de experimentos, que se ha denominado Serie 4, cuyas condiciones de reacción se detallan en la tabla 8:

**Tabla 8.- Condiciones de operación de los experimentos para el estudio de la influencia de la temperatura de reacción.**

<b>tiempo reacción (min)</b>	<b>Temperatura reacción (K)</b>	<b><math>Q_{\text{CH}_4}</math> (mlN/min)</b>	<b><math>Q_{\text{NH}_3}</math> (mlN/min)</b>	<b><math>Q_{\text{N}_2}</math> (mlN/min)</b>	<b><math>Q_{\text{Total}}</math> (mlN/min)</b>
180	873	150	100	350	600
180	923	150	100	350	600
180	973	150	100	350	600
180	1023	150	100	350	600

Para la realización de esta serie de experimentos se han fijado los caudales de alimentación de metano y amoníaco y la temperatura de la etapa de reacción ha variado de 873 a 1023 K.

En la figura 20 se muestra el crecimiento de N-CNFs para cada uno de las temperaturas testadas y su velocidad de reacción.



**Figura 20.- Evolución temporal del crecimiento de N-CNFs de la Serie 4**

Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de reacción el crecimiento de N-CNFs es mayor. Esto es debido a que la descomposición de los reactantes y por tanto la deposición de carbono se ven favorecidas con la temperatura, y por lo tanto la difusión de C a través del catalizador es mayor.

Sin embargo se observa también que a temperaturas de reacción altas la desactivación del catalizador aumenta debido al aumento de la deposición de carbón amorfo, que como ya se ha comentado produce la desactivación del catalizador por encapsulación de las partículas metálicas.

### ***Influencia del uso de nitrógeno como gas portador***

Con el objetivo de descartar que el  $N_2$  utilizado como diluyente en la mezcla de reacción tenga algún efecto en el crecimiento o composición de las N-CNFs o de su contenido total de nitrógeno, se llevaron a cabo una serie de experimentos en los que se sustituyó el  $N_2$  por Ar. Estos experimentos pertenecen a la serie llamada Control Argón.

Las condiciones de operación de esta serie son las siguientes:

Tabla 9.-Condiciones de operación de los experimentos para el estudio de la influencia del N<sub>2</sub> como gas portador

tiempo reacción (min)	Temp (K)	Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mlN/min)	Q <sub>NH<sub>3</sub></sub> (mlN/min)	Q <sub>Ar</sub> (mlN/min)	Q <sub>Total</sub> (mlN/min)
180	923	150	100	350	600
180	923	150	100	350	600

Se han utilizado las mismas condiciones de reacción que uno de los experimentos realizados anteriormente y se ha sustituido el caudal de nitrógeno por argón. En este caso el que contiene 150 mlN/min de metano y 100 mlN/min de amoniaco. Se realizó también por duplicado para verificar la reproducibilidad del mismo.

En la siguiente gráfica se muestran la comparativa entre los experimentos realizados con argón y el mismo realizado con nitrógeno.

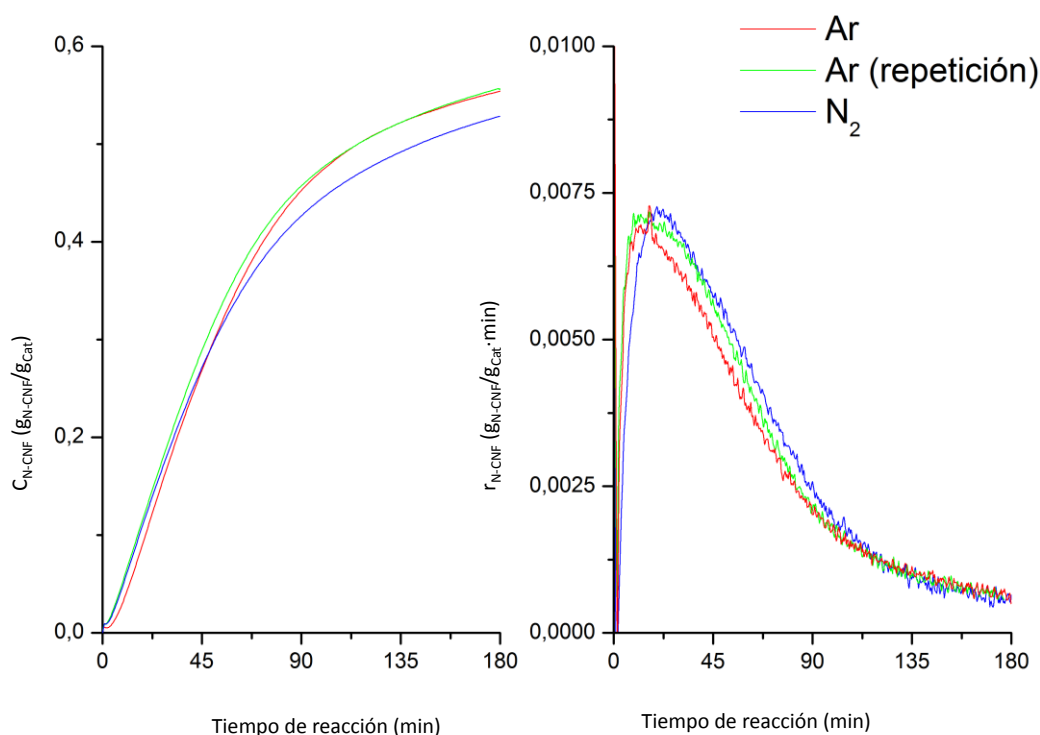


Figura 21.- Evolución temporal del crecimiento de N-CNFs en la Serie Control Argón

Se puede apreciar que los experimentos llevados a cabo con argón hay un ligero incremento en la formación de N-CNFs, estos resultados coinciden con los publicados

por Serp y Figueiredo [21]. Estos autores demostraron que en el rango de temperaturas utilizado (873 – 1023 K) el uso de argón conlleva un ligero aumento en la concentración de nitrógeno, mientras que si se incrementa más la temperatura (> 1200 K) el contenido de nitrógeno en la muestra aumenta significativamente.

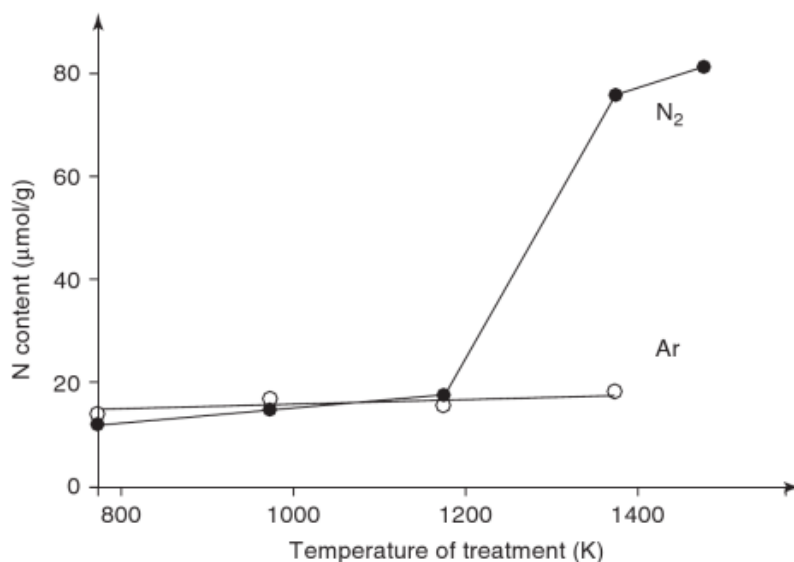


Figura 22.- Comparativa entre el contenido de N en una muestra de carbón activo al ser tratada con Ar o N<sub>2</sub> (fuente [21])

En la Figura 22, se puede observar que en el rango de temperaturas que se ha utilizado para realizar los experimentos (873 – 923 K) el contenido de nitrógeno cuando se utiliza N<sub>2</sub> es menor que cuando se utiliza Ar.

El N<sub>2</sub> no se descompone en el rango de temperatura de reacción en nitrógeno atómico, por lo tanto no se adsorbe en la superficie del catalizador.

### *Influencia del tiempo de reacción*

Por último, para estudiar la influencia del tiempo de reacción, se han realizados distintos experimentos, englobados en la Serie 7, que tienen las condiciones de operación mostradas en la tabla 10:

Tabla 10.- Condiciones de operación para el estudio de la influencia del tiempo de reacción.

tiempo reacción (min)	Temp (K)	$Q_{CH_4}$ (mlN/min)	$Q_{NH_3}$ (mlN/min)	$Q_{N_2}$ (mlN/min)	$Q_{Total}$ (mlN/min)
2,5	923	150	100	350	600
5	923	150	100	350	600
10	923	150	100	350	600
20	923	150	100	350	600
60	923	150	100	350	600
180	923	150	100	350	600

En esta serie, se han fijado los caudales de metano y amoníaco y se han realizado experimentos a diferentes tiempos de reacción (2,5 – 180 minutos).

En las figuras y aparecen los resultados de los experimentos de esta serie.

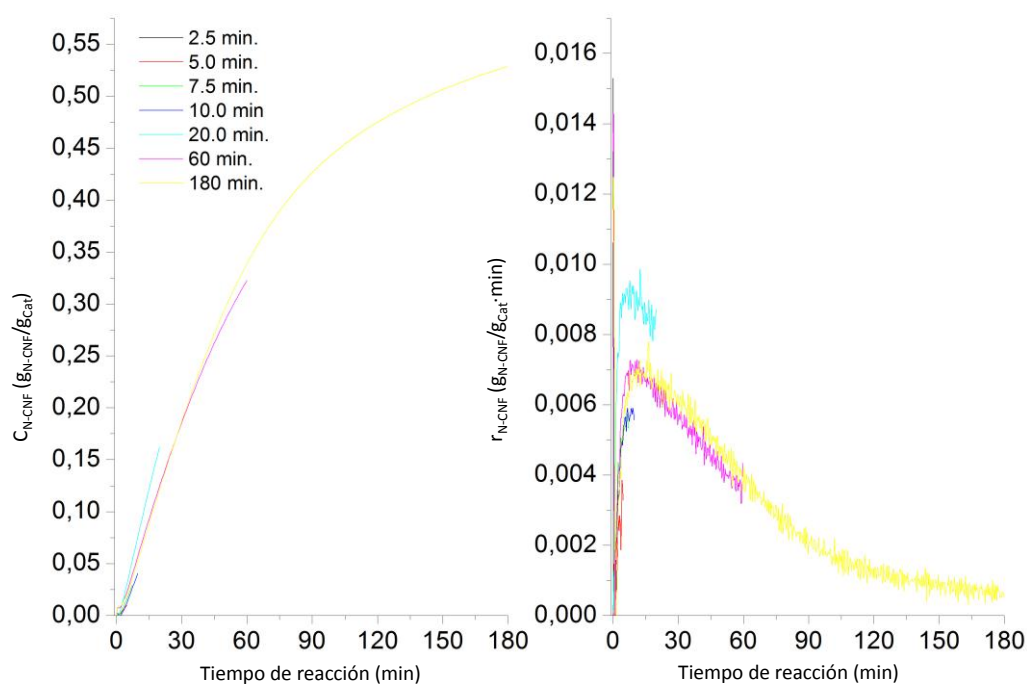


Figura 23.- Evolución temporal de los experimentos de la serie 7

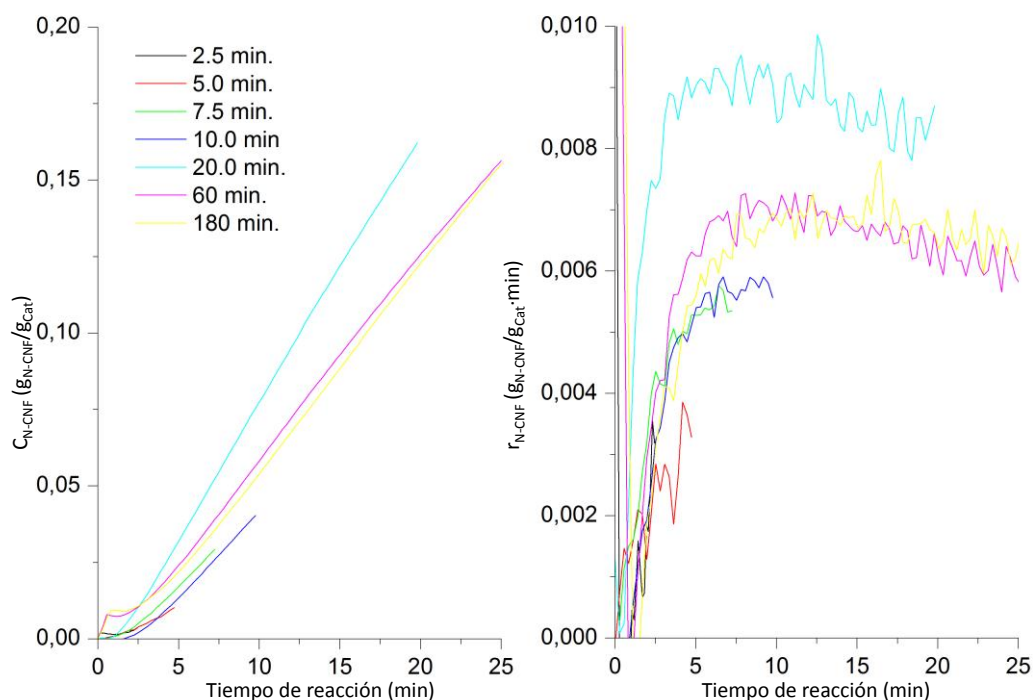


Figura 24.- Evolución temporal de los experimentos de la serie 7 (hasta 25 minutos de reacción)

En sendas figuras puede observarse que tienen un comportamiento muy similar, sin embargo se aprecian pequeñas diferencias que pueden ser debidas a errores experimentales.

## Caracterización de las N-CNFs obtenidas

### *Análisis Elemental*

La técnica del análisis elemental (A.E.) permite conocer el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de una muestra.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11.

La composición mostrada en dicha tabla se ha calculado en base al contenido de carbono y nitrógeno, puesto que las N-CNFs únicamente están constituidas por estos dos elementos. En los análisis aparece también cierta cantidad de hidrógeno, pero puede ser debida a la adsorción en la superficie del catalizador de átomos de H o de moléculas de metano o amoníaco que no se han descompuesto ni se han desorbido.



De esta forma se muestran los contenidos en porcentaje de N y C y el cociente entre ellos. En el caso de la Serie 7 se han añadido los porcentajes de hidrógeno ya que son importantes para el entendimiento del mecanismo de crecimiento de las N-CNFs.

En la Serie 2 (influencia de la presión parcial de amoníaco en la reacción) se observa un contenido mayor de nitrógeno a medida que aumenta el caudal de  $\text{NH}_3$  hasta llegar a un máximo en 50 mlN/min, a partir del cual comienza a descender. Esto se debe a que cuando hay un exceso de amoníaco en la reacción se adsorbe mayor cantidad de N en la superficie del catalizador, lo que produce que el carbono tenga menos sitios activos disponibles y difunda menos cantidad hacia la N-CNF.

La Serie 3 (influencia de la presión parcial de metano en la reacción) muestra un aumento del contenido de N cuando disminuye el caudal de alimentación de metano. Esto es así porque al disminuir el  $\text{CH}_4$  de entrada, aumenta la presión parcial del amoníaco, por lo tanto hay más átomos de N por cada átomo de C en la reacción.

La Serie 4 (Influencia de la temperatura de reacción) muestra una disminución del contenido de nitrógeno cuando aumenta la temperatura de reacción. A temperaturas altas, se favorece la formación de carburos de níquel en detrimento del nitruro de níquel, lo cual hace que haya un contenido menor de nitrógeno [6].

En la Serie 7 se han realizado experimentos a diferentes tiempos de reacción. Lo más importante en este caso es el alto contenido en hidrógeno en los experimentos a tiempos de reacción cortos. También se observa un mayor contenido de N en el inicio de la reacción. Atendiendo al experimento de 2.5 minutos la relación H/N es aproximadamente 3, por lo tanto ese hidrógeno podría deberse a moléculas de  $\text{NH}_3$  adsorbidas en el catalizador que no han tenido tiempo a descomponerse. Conforme el tiempo de reacción se incrementa el contenido de H cae, siendo a partir de los 20 minutos de reacción casi residual.

Finalmente, la Serie Control Argón (Influencia del uso de  $\text{N}_2$  como gas portador) verifica los resultados mostrados en la Figura 22. Se puede ver comparando el contenido de N en los experimentos de las dos últimas filas de la tabla 11, los cuales tienen las mismas condiciones de reacción con la diferencia del uso de Ar o  $\text{N}_2$  como gas portador. El experimento llevado a cabo con Ar contiene más cantidad de N.

Tabla 11.- Resultados del Análisis Elemental

Serie	Temp (°C)	tiempo reacción (min)	Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mLN/min)	Q <sub>NH<sub>3</sub></sub> (mLN/min)	%C	%N <sup>(a)</sup>	N/C
<b>2</b>	650	180	100	0	94,81%	5,19%	0,055
	650	180	100	25	94,19%	5,81%	0,062
	650	180	100	50	92,51%	7,49%	0,081
	650	180	100	75	92,86%	7,14%	0,077
	650	180	100	100	94,27%	5,73%	0,061
<b>3</b>	650	180	200	100	91,57%	8,43%	0,092
	650	180	150	100	90,98%	9,02%	0,099
	650	180	100	100	94,27%	5,73%	0,061
	650	180	50	100	88,82%	11,18%	0,126
<b>4</b>	600	180	150	100	84,26%	15,74%	0,187
	650	180	150	100	90,98%	9,02%	0,099
	700	180	150	100	95,23%	4,77%	0,050
	750	180	150	100	95,63%	4,37%	0,046
<b>7</b>	650	2,5	150	100	33.18%	18.69% (48.13%)	0,563
	650	5	150	100	43.46%	18.85% (37.69%)	0,434
	650	10	150	100	62.47%	15.67% (21.86%)	0,300
	650	20	150	100	87.58%	8.57% (3.85%)	0,098
	650	60	150	100	89.68%	8.35% (1.98%)	0,093
	650	180	150	100	91.71%	7.23% (1.05%)	0,079
<b>Control Ar</b>	650	180	150	100	92,32%	7,68%	0,083

a) Para la Serie 7 se muestra entre paréntesis el contenido en hidrógeno de la muestra.

***Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)***

Los resultados de esta técnica de caracterización permiten conocer la composición superficial de las N-CNFs y el tipo de enlace o el estado de oxidación de los átomos superficiales.

Esto es de utilidad para conocer la cantidad de nitrógeno en las primeras capas de grafeno, lo que da una idea de las propiedades que puedan tener las nanofibras.

Estos análisis se han realizado para las series de experimentos del estudio de la influencia de la temperatura y del tiempo de reacción, además del estudio de influencia del uso de N<sub>2</sub>.

La deconvolución de los espectros se muestra en el Anexo A y se han analizado las regiones del carbono y el nitrógeno.

En estas dos regiones se han encontrado en todas las N-CNFs analizadas los siguientes tipos de especies de carbono y nitrógeno:

**Tabla 12.- Tipos de especies presentes en las N-CNFs**

<b>Especie</b>	<b>Energía de enlace (eV)</b>	<b>Tipo</b>
C1	284.5 - 284.6	Enlace grafítico
C2	285.3 - 285.6	Enlace C-N
C3	287.6 - 288.0	Doble enlace C
C4	290 - 291	Satélite del C1
N1	398.2 - 398.8	Piridínico
N2	400.1 - 400.5	Pirrólico
N3	401.3 - 401.9	Cuaternario
N4	404 - 405	Piridínico oxidado o intercalado

La especie denominada “Satélite del C1” se debe a la medición del estado excitado del C1. Parte de la energía emitida para realizar las mediciones con XPS excitan a algunas sustancias que producen señales a energías de enlace diferentes.

Los análisis XPS de los experimentos realizados a diferentes temperaturas de reacción se muestran en la tabla 13:

Tabla 13.- Resultados XPS para los experimentos a diferentes temperaturas (Región del carbono)

Temp (K)	Abundancia relativa				% C
	C1	C2	C3	C4	
873	54.76%	36.38%	4.91%	3.95%	91.54%
923	55.62%	33.40%	6.26%	4.73%	93.74%
973	56.62%	31.13%	7.36%	4.89%	96.22%
1023	55.94%	32.85%	5.30%	5.91%	97.26%
Temp (K)	Posición (eV)				
	C1	C2	C3	C4	
873	284.55	285.33	287.90	290.94	
923	284.51	285.32	287.45	290.56	
973	284.54	285.30	287.35	290.74	
1023	284.51	285.31	287.82	290.86	

Como resultado más importante se puede apreciar que el contenido de carbono aumenta cuando se incrementa la temperatura de reacción como se había observado anteriormente en el Análisis Elemental.

La distribución de los tipos de carbono es muy similar en todos los casos y su posición también, por lo tanto la variación de la temperatura de reacción no modifica la tipología del carbono en las N-CNFs.

Tabla 14.- Resultados XPS para los experimentos a diferentes temperaturas (Región del nitrógeno)

Temp (K)	Abundancia relativa				% N
	N1	N2	N3	N4	
873	50.02%	16.89%	15.30%	17.79%	8.46%
923	45.43%	20.32%	14.66%	19.59%	6.26%
973	40.44%	20.82%	15.86%	22.88%	3.78%
1023	32.97%	21.49%	17.87%	27.67%	2.76%
Temp (K)	Posición (eV)				
	N1	N2	N3	N4	
873	398.67	400.50	401.30	404.38	
923	398.69	400.50	401.75	404.62	
973	398.64	400.54	401.71	404.67	
1023	398.62	400.39	401.77	404.66	

El nitrógeno sufre una disminución en su contenido cuando aumenta la temperatura de reacción como ya que la formación del carburo de níquel está favorecida por la temperatura, mientras que el nitruro de níquel no lo está. Este hecho produce que haya más carbono en el crecimiento de N-CNFs

En este caso se aprecia una disminución de N1 cuando aumenta la temperatura, lo cual supone un aumento relativo de la cantidad de las otras especies de nitrógeno, aunque todas ellas disminuyen. Estas tendencias se pueden observar en la figura 25.

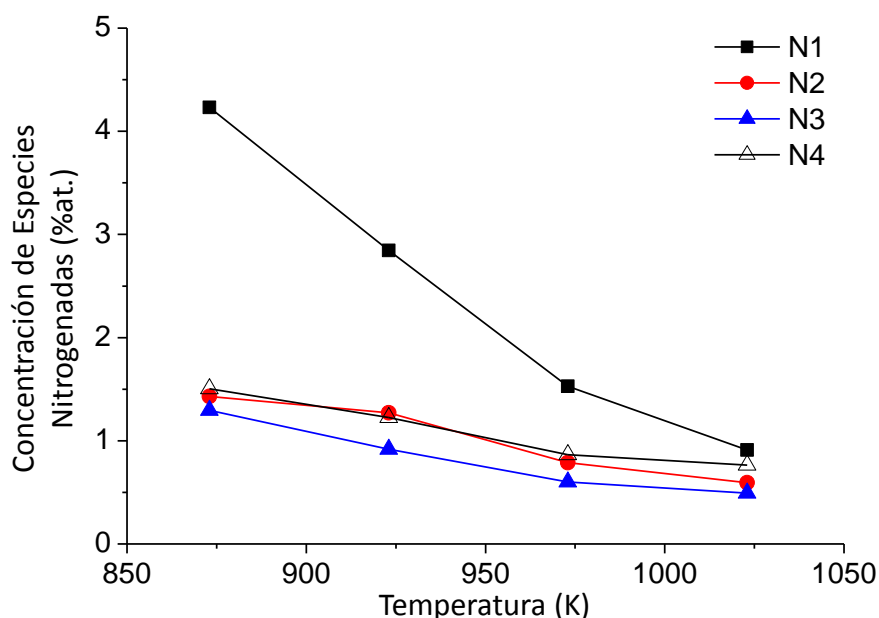


Figura 25.- Variación de los tipos de nitrógeno con la temperatura de reacción.

Los resultados de los experimentos llevados a cabo a diferentes tiempos de reacción se muestran en la tabla 15.

En los resultados mostrados en dicha tabla no se observa una variación del contenido de carbono en las muestras analizadas, por lo tanto se puede asumir que permanece constante a lo largo de la reacción de formación de N-CNFs

En cuanto a los tipos de carbono presentes, se observa una disminución de C1 y un aumento de C2 a lo largo del tiempo de reacción. C3 y C4 no presentan tendencias claras.

Conforme a lo anteriormente expuesto, el contenido de nitrógeno total en las N-CNFs analizadas no tiene dependencia con el tiempo de reacción, por lo tanto se puede asumir que se mantiene constante a lo largo de la reacción (tabla 16).

En cuanto a las diferentes especies de nitrógeno presentes tampoco se aprecian variaciones que dependan del tiempo de reacción.

En los resultados del Análisis Elemental se ha determinado que a tiempos de reacción pequeños se da un contenido mayor de N a diferencia de los resultados de XPS. Esto puede ser debido a que en el A.E. tiene en cuenta toda la masa de N-CNFs incluyendo

al catalizador y por lo tanto que parte del N provenga de  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2$  atrapados entre las capas de grafeno de las nanofibras.

Tabla 15.- Resultados XPS para los experimentos a diferentes tiempos de reacción (Región del carbono)

t reacción	Abundancia relativa				% C
	C1	C2	C3	C4	
2.5	67.69%	12.71%	12.01%	7.59%	94.95%
5	59.87%	25.22%	6.55%	8.36%	93.92%
10	57.31%	24.15%	9.73%	8.81%	94.29%
20	50.36%	31.47%	10.52%	7.62%	95.73%
60	48.00%	35.25%	9.93%	6.82%	94.45%
180	48.51%	34.67%	11.57%	5.26%	95.40%
t reacción	Posición (eV)				
	C1	C2	C3	C4	
2.5	284.20	285.68	288.11	291.52	
5	284.38	285.57	288.04	290.55	
10	284.33	285.66	287.23	289.53	
20	284.54	285.63	287.69	291.14	
60	284.58	285.52	288.86	290.84	
180	284.50	285.36	287.09	289.80	

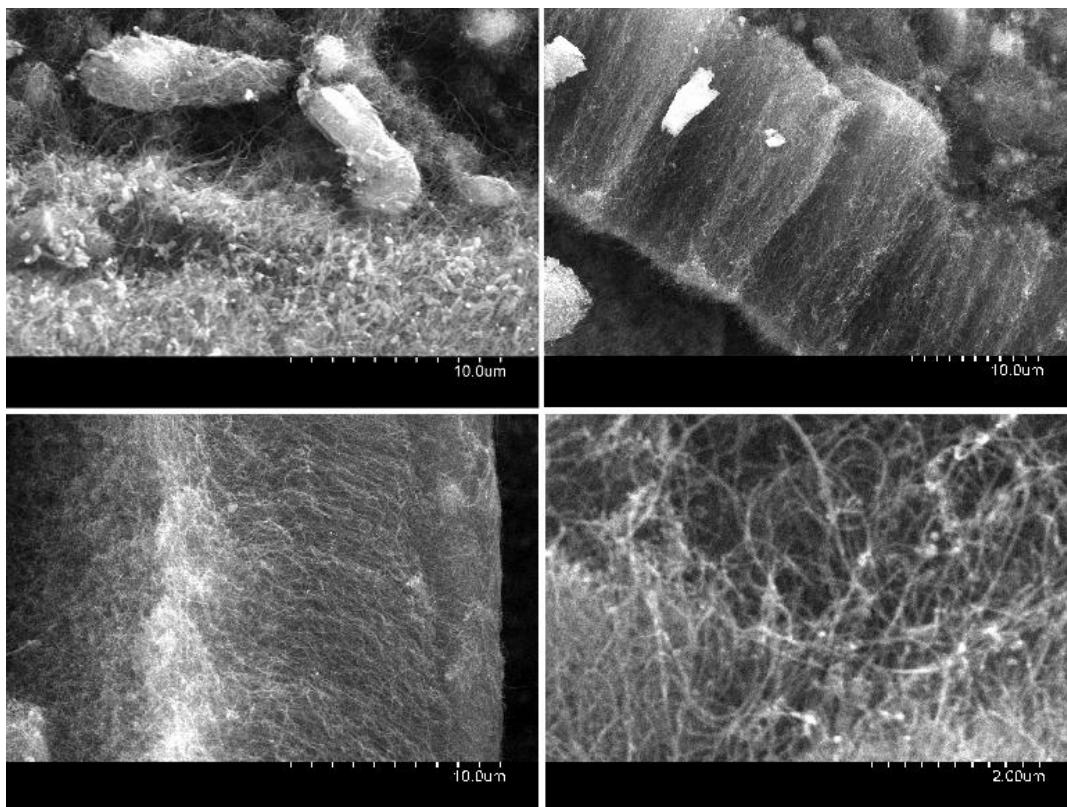
Tabla 16.- Resultados XPS para los experimentos a diferentes tiempos de reacción (Región del nitrógeno)

t reacción	Abundancia Relativa				%N
	N1	N2	N3	N4	
2.5	61.01%	17.10%	15.50%	6.40%	5.05%
5	46.90%	32.10%	10.80%	10.20%	6.08%
10	42.90%	35.32%	8.90%	12.89%	5.71%
20	40.54%	11.31%	21.12%	27.02%	4.27%
60	36.23%	17.59%	18.37%	27.81%	5.55%
180	49.25%	22.50%	16.46%	11.79%	4.60%
t reacción	Posición (eV)				
	N1	N2	N3	N4	
2.5	398.73	400.10	401.3	404.00	
5	398.75	400.05	402	404.02	
10	398.54	400.44	401.9	404.08	
20	398.76	400.31	401.53	404.32	
60	398.71	400.50	401.76	404.61	
180	398.72	400.41	401.65	404.55	

### *Microscopía de barrido electrónico (SEM)*

Se ha seleccionado una muestra del experimento con las condiciones de operación 150 mlN/min de  $\text{CH}_4$  y 100 mlN/min de  $\text{NH}_3$  a 923K ya que bajo estas condiciones se da una productividad de N-CNFs óptima.

Las imágenes que se han obtenido son las siguientes:



**Figura 26.-** Imágenes SEM de las N-CNFs formadas bajo las condiciones de operación: 150 mlN/min de  $\text{CH}_4$  y 100 mlN/min de  $\text{NH}_3$  a 923K

En estas imágenes se pueden ver las N-CNFs y algunas partículas de catalizador. Se puede observar que se forman haces alineados del orden de decenas de micras de longitud y tamaños bastante homogéneos.

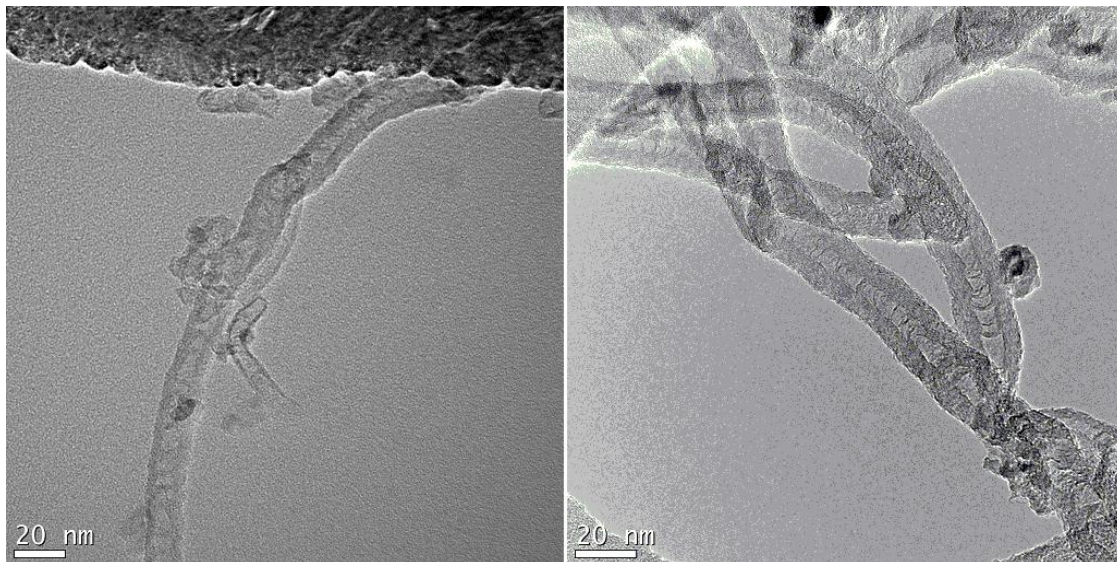
### *Microscopía de transmisión electrónica (TEM)*

Se ha realizado un análisis con el microscopio TEM de la misma muestra que en el SEM, es decir, 150 mlN/min de  $\text{CH}_4$  y 100 mlN/min de  $\text{NH}_3$  a 923K.

Estas imágenes tienen mayor resolución que las obtenidas por medio del SEM, de modo que se pueden observar con mayor detalle. Además de forma complementaria

se ha realizado el análisis de la composición de las N-CNFs mediante la técnica EELS, en la que se obtiene la composición de la muestra de forma localizada.

Se muestran a continuación dos ejemplos de imágenes obtenidas mediante esta técnica:



**Figura 27.- Micrografía TEM de las N-CNFs formadas bajo las condiciones de operación: 150 mL/min de  $\text{CH}_4$  y 100 mL/min de  $\text{NH}_3$  a 923K**

Mediante esta técnica se pueden observar individualmente cada una de las nanofibras. En ambas imágenes se pueden apreciar los compartimentos que se forman y las zonas laterales en las que se ve la separación entre las capas de grafeno. Se confirma pues que las N-CNFs formadas en este trabajo tienen estructura tipo bambú.



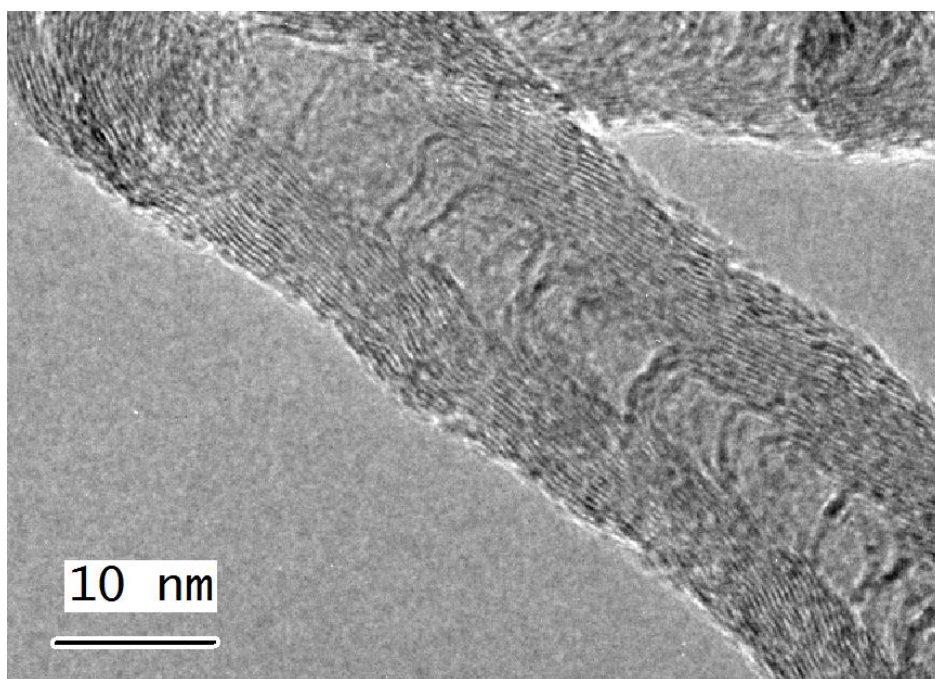


Figura 28.- Micrografía TEM de las N-CNFs (Detalle)

Para medir la distancia entre los planos de grafeno se utilizan histogramas en los que se representa la cantidad de electrones y su distribución en el espacio. Se hacen diferentes medidas en las paredes de la nanofibra y se calcula la media.

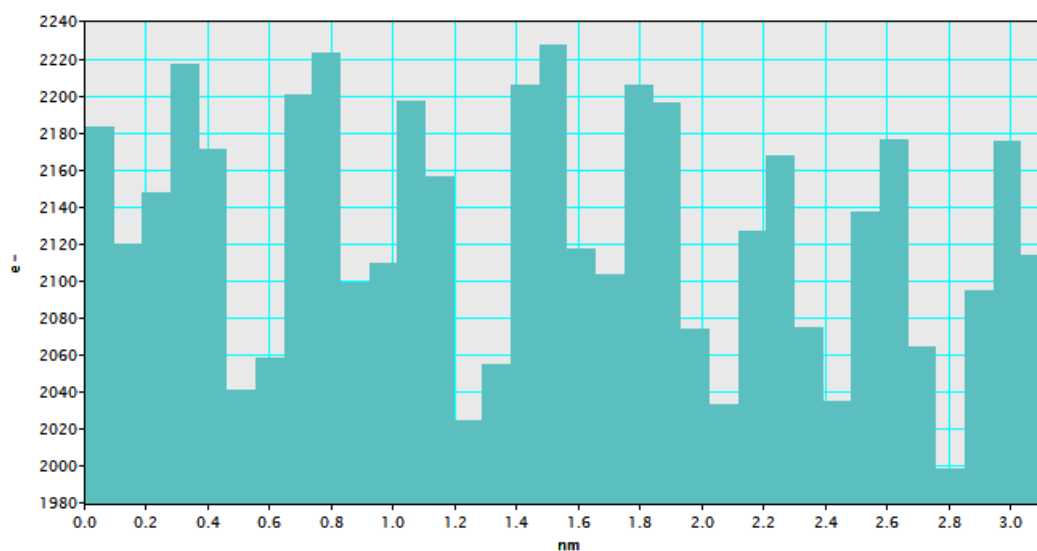
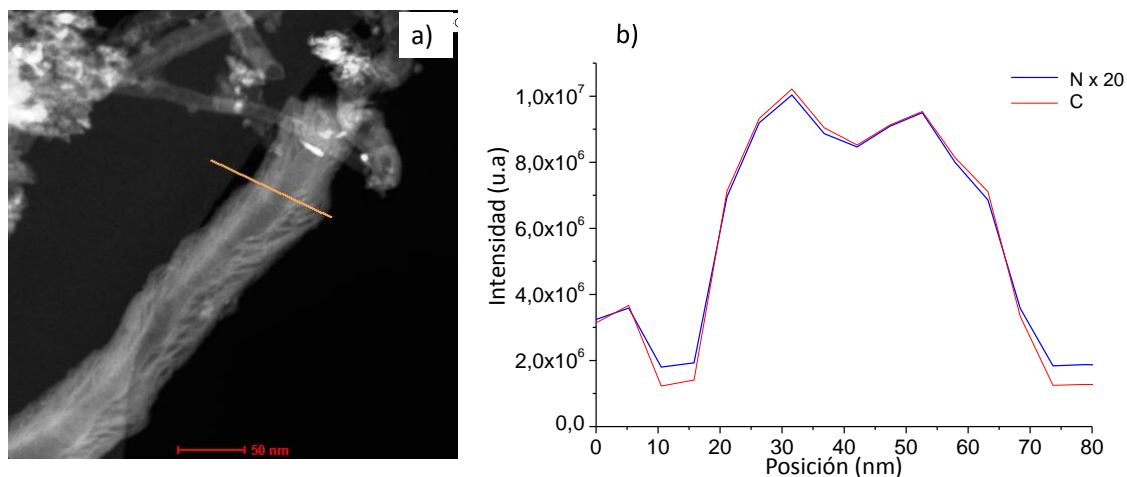


Figura 29.- Ejemplo de histograma de una muestra analizada por TEM

La Figura 29 muestra un ejemplo de histograma con el que se calcula la distancia entre planos. Los valles, donde la cuenta de electrones es menor, corresponden a las paredes de la nanofibra y los picos equivalen a los espacios entre los planos.

Para esta muestra se ha medido una distancia entre los planos de 0.372 nm. Esta distancia en el grafito es de 0.335 nm y en los nanotubos de carbono de pared múltiple 0.340 nm.

Finalmente, se ha obtenido con la técnica EELS el siguiente resultado:



**Figura 30.- Resultados de la técnica EELS a) Imagen TEM con el segmento en el que se ha medido la composición y b) cuantificación de la N-CNF en la dirección radial**

En la figura 30a puede observarse el segmento en el que se ha realizado el análisis EELS, mientras que en la 30b se muestra el perfil de concentraciones de C y N en la dirección radial de la nanofibra que se ha obtenido. Para una mejor comparación de las cantidades de C y N se ha multiplicado la línea del nitrógeno por 20.

Puede observarse que ambas son muy similares en forma, si bien la cantidad de C presente en las N-CNFs es mucho mayor. Por lo tanto puede deducirse que la relación N/C es constante en todo el radio de la nanofibra. También se aprecia una disminución de la señal de ambos compuestos en la parte central de la N-CNF, correspondiente al compartimento hueco formado en su interior típico de las nanofibras de tipo bambú.

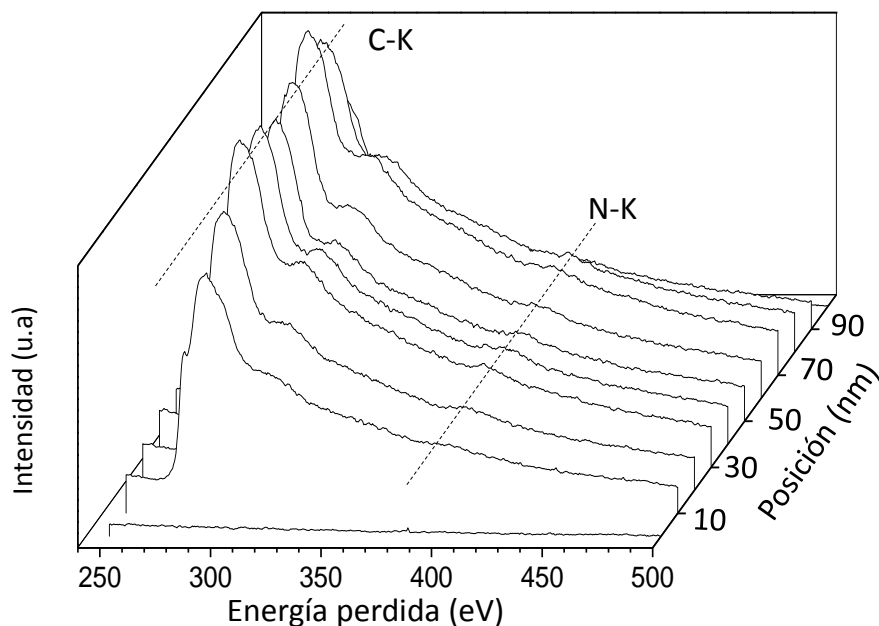


Figura 31.- Espectros de pérdida de energía en diferentes posiciones de la N-CNF

Finalmente, la figura 31 muestra diferentes espectros de pérdida de energía en diferentes posiciones de la N-CNF. En ellas se muestran los picos causados por el carbono y el nitrógeno, siendo el primero mucho mayor que el segundo. En este gráfico también se puede apreciar la disminución de señal en la parte interna de la nanofibra (en torno a 40 nm).

## Conclusiones de los resultados y caracterización

La caracterización de las N-CNFs y del catalizador usado ha sido necesaria para el entendimiento del mecanismo de reacción y el desarrollo del modelo cinético de formación de N-CNFs.

Se ha determinado que bajo las siguientes condiciones de operación: 150 mL/min de  $\text{CH}_4$ , 100 mL/min de  $\text{NH}_3$  y  $650^\circ\text{C}$  de temperatura de reacción se obtiene la productividad máxima de N-CNFs y el mayor contenido de nitrógeno.

Ha de recalcar que el contenido de N en las N-CNFs se ha medido mediante técnicas muy diferentes: Análisis Elemental, XPS y EELS, que lógicamente dan información diferente pero complementaria.

Los resultados del Análisis Elemental (que recordemos mide la composición total de la muestra) muestran que para tiempos muy cortos de reacción (entre 2.5 y 10 minutos) el contenido de nitrógeno es considerablemente más alto que el obtenido por XPS

(que da la composición superficial de la muestra). Debido a esto se podría pensar que el contenido de N en el interior de las N-CNFs sería mayor, sin embargo, se ha determinado mediante la técnica del EELS que la relación carbono – nitrógeno se mantiene constante en la dirección radial de las nanofibras.

Si además se tiene en cuenta el contenido de hidrógeno en los experimentos a tiempos cortos de reacción, se observa una relación H/N cercana a 3, igual que la molécula de  $\text{NH}_3$ . Este hecho hace pensar que el alto contenido de N obtenido por Análisis Elemental se deba a la presencia de moléculas de amoníaco adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales no han tenido tiempo de descomponerse en átomos de N y H ni de desorberse.

Cuando la reacción de formación de N-CNFs sigue su curso, se aprecia una disminución del contenido total de N hasta hacerse casi constante al final de la reacción. Este hecho ya ha sido observado y estudiado por otros autores, los cuales atribuyen esta disminución a un cambio de la estructura de la nanofibra en tiempos de reacción muy largos (20 horas) [22].

Finalmente en cuanto a la estructura y la disposición de las N-CNFs se ha determinado mediante microscopía SEM que, bajo las condiciones de operación utilizadas, se da el crecimiento de haces de N-CNFs alineados. Por otra parte, mediante TEM se observa que estas nanofibras tienen una estructura con forma de bambú típica de estos materiales (Figura 28) [7].

## 6. MECANISMO DE CRECIMIENTO DE N-CNFs

La síntesis de nanofibras de carbono mediante la descomposición catalítica de hidrocarburos ha dado lugar a diferentes tipos de estructuras, por ejemplo: fishbone o tipo bambú. La razón de esas diferencias podría deberse a que el mecanismo de formación de estos materiales se modifique en función de las condiciones de operación (composición del catalizador y su soporte, fuentes de carbono o nitrógeno, etc.).

En este proyecto se han sintetizado N-CNFs por deposición catalítica de vapor utilizando como fuente de carbono  $\text{CH}_4$  y como fuente de nitrógeno  $\text{NH}_3$ . El catalizador utilizado es de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 30% en peso de Ni. Adicionalmente se ha utilizado  $\text{N}_2$  como gas portador.

Gracias a las distintas técnicas de caracterización se ha podido observar que las N-CNFs formadas reúnen las siguientes particularidades:

- Se generan nanofibras tipo bambú.
- El contenido de N no varía en las N-CNFs a lo largo del tiempo de reacción.
- A caudales de entrada de amoníaco elevados disminuye la formación de N-CNFs.
- El contenido neto de N disminuye cuando aumenta la temperatura de reacción.
- El hidrógeno desprendido en la reacción ayuda a la regeneración del catalizador pero también puede llegar a competir con C y N por los centros activos.

Teniendo en cuenta estos resultados y la consulta de bibliografía relacionada[9, 17, 23-25] se ha propuesto un mecanismo de crecimiento de N-CNFs que consta de las siguientes etapas:

1. Descomposición de los reactivos: Para la formación de las N-CNFs es necesario que los reactivos,  $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_3$ , se disocien en átomos de carbono y nitrógeno liberando de este modo hidrógeno. Este proceso se lleva a cabo en la superficie del catalizador.  
Esta etapa está fuertemente influenciada por la temperatura de reacción, a temperaturas bajas tiene una conversión muy pequeña [26].
2. Formación de carburos y nitruros: En este proceso se forman las especies  $\text{Ni}_3\text{C}$  y  $\text{NiN}$ , que forman una disolución sólida con el Ni del catalizador. La estabilidad de estos compuestos es clave para la formación de las N-CNF, sobre todo la del  $\text{Ni}_3\text{C}$ , ya que el carbono es la base fundamental de la estructura. Su estabilidad

tampoco debe ser muy elevada, ya que posteriormente tienen que disociarse para formar las nanofibras.

Cuando varía la temperatura, también lo hace la estabilidad de estos compuestos. Como se puede ver en la gráfica 2. A medida que la temperatura de reacción aumenta la  $\Delta G^0_f$  del  $Ni_3C$  disminuye, por lo tanto es más estable. Por el contrario, un incremento de la temperatura produce un aumento de la energía libre de Gibbs, es decir, se hace más inestable.

Este comportamiento explica la causa de la disminución del contenido de N en las N-CNFs cuando aumenta la temperatura de reacción.

También explica que a cuanto mayor es la presión parcial de  $NH_3$  en la alimentación, menor cantidad de nanofibras se produce, ya que si se forma mayor cantidad de  $NiN$  habrá una menor concentración de C en la superficie y en el seno del catalizador.

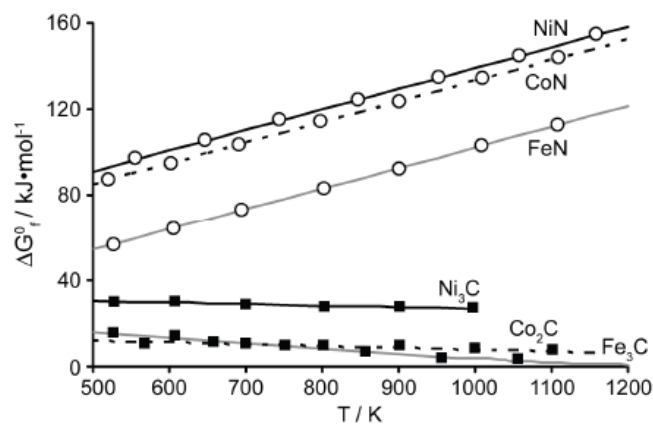


Figura 32.- Variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura para distintos carburos y nitruros (fuente [6])

3. Difusión interna o superficial de los átomos de C y N: El carbono y el nitrógeno pueden difundir por la superficie (como átomos adsorbidos) o por el interior (como carburos o nitruros) del catalizador.
4. Precipitación: Cuando la concentración de C y N en el catalizador es grande se forman capas gráficas (que contienen N) alrededor del catalizador. Cuando es muy alta la concentración de estos elementos se produce una gran cantidad de capas y esto conlleva a un esfuerzo mecánico que las empuja en la dirección de crecimiento. Cuando este esfuerzo es mayor que la interacción entre las capas gráficas y la partícula de catalizador se produce un salto y se forma un compartimento.

Esta etapa se repite numerosas veces para formar la N-CNF con forma de bambú. (Figura 34)

5. Desactivación del catalizador: Cuando se forman las N-CNFs se produce también la deposición de carbón amorfo en la superficie del catalizador que encapsula las partículas metálicas e impide la adsorción de otras moléculas, causando de este modo su desactivación.

En la siguiente figura se muestra una representación gráfica de este mecanismo.

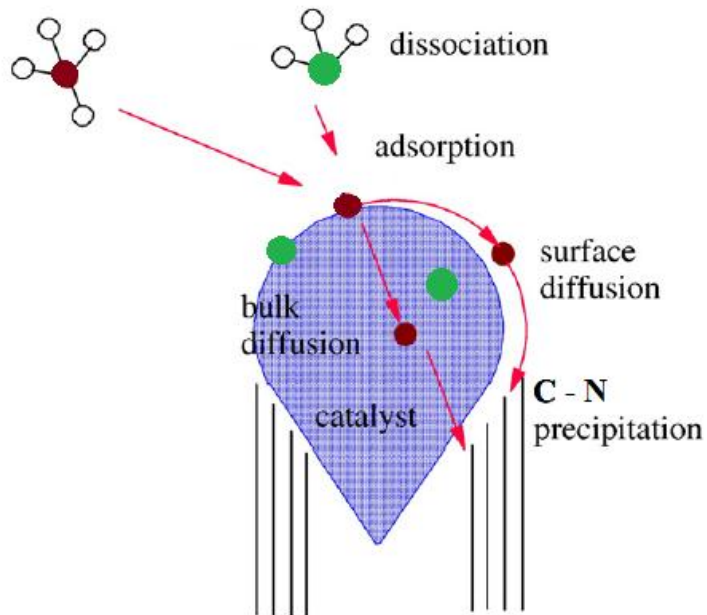


Figura 33.- Esquema del mecanismo de reacción de la síntesis de N-CNFs

En la imagen 22 aparece la formación de los compartimentos con mayor detalle.

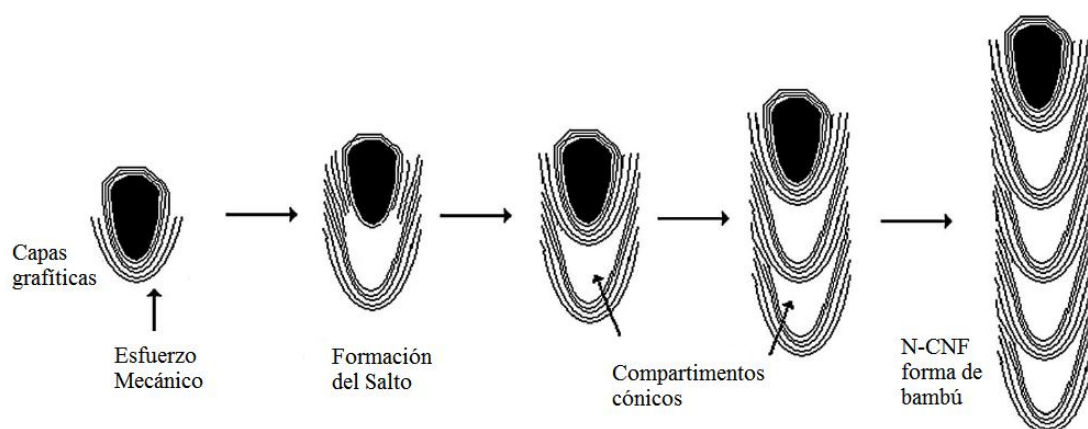


Figura 34.- Esquema de formación de los compartimentos en las N-CNFs tipo bambú

## 7. MODELO CINÉTICO DE FORMACIÓN DE N-CNFS

### Modelo cinético general

#### Introducción

El modelo cinético que se propone a continuación parte de la idea propuesta por Alstrup [27] para la formación de nanotubos de carbono (CNT). Este autor indicó que en unas condiciones de operación determinadas, el carbono reacciona con la partícula metálica formando un carburo metaestable. Seguidamente este carburo se descompone y precipita, dejando el carbono introducido en la estructura gráfica.

Recientemente Monzón [17, 24, 25, 28] et al., basándose en la idea de Alstrup, ha desarrollado un modelo cinético fenomenológico que considera que los átomos de carbono difunden a través de la partícula metálica gracias a la fuerza impulsora producida por la diferencia de concentración entre la interfase metálica. Tras esto, una vez que los átomos de C han difundido se produce la nucleación de estos y precipitan formando los CNT. (Figura 35)

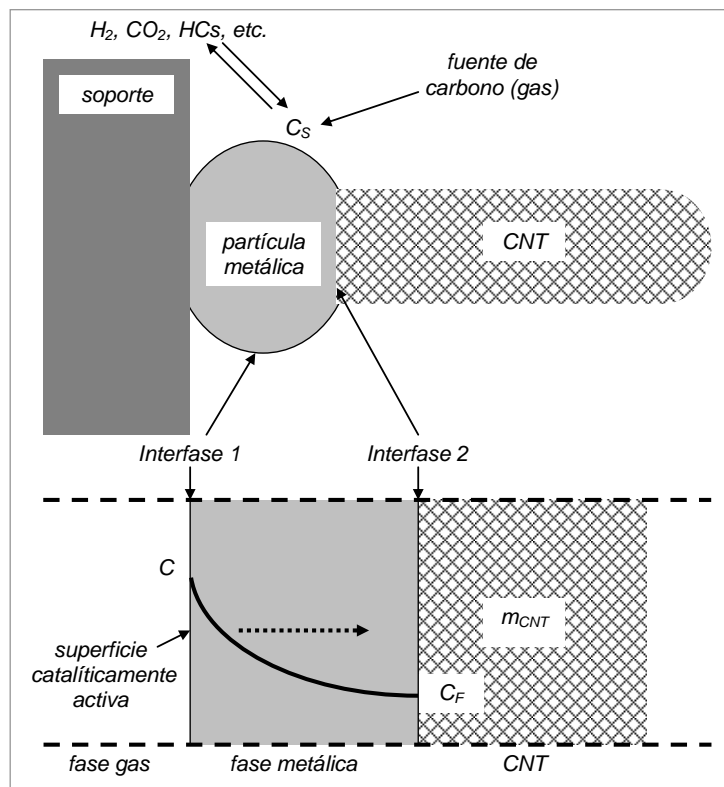


Figura 35.- Esquema de crecimiento de CNTs



### Modelo cinético

Para el caso de las N-CNF se ha determinado que el ritmo de inserción de nitrógeno no varía con el transcurso de la reacción y también que el N forma nitruros metaestables con la partícula metálicas del catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por lo tanto se va a utilizar este mismo modelo cinético aplicándole unos ajustes que tengan en cuenta la formación de N-CNFs.

Las etapas consideradas son las mismas, la única variación es añadir la influencia del nitrógeno en el crecimiento de las N-CNFs.

En general, la masa total de N-CNFs puede considerarse la suma de la masa de los átomos de carbono y nitrógeno que las forman:

$$m_{N-CNF} = m_C + m_N$$

Ecuación 2

$$m_N = K_N \cdot m_{N-CNF}$$

Ecuación 3

$$m_{N-CNF} = \frac{m_C}{1 - K_N}$$

Ecuación 4

donde  $m_{N-CNF}$  es la masa total de N-CNFs,  $m_C$  y  $m_N$  son las masas de carbono y nitrógeno presentes en la nanofibra y  $K_N$  es el contenido en tanto por uno de nitrógeno en las N-CNFs

Suponiendo que la formación de carburos y nitruros son procesos similares, se pueden englobar en una sola ecuación que exprese su velocidad:

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = \Psi_S \cdot (1 + K_S \cdot C_S)(C_{S_m} - C_S)$$

Ecuación 5

siendo  $C_S [g_{N-CNF}/g_{Cat}]$  la concentración de ambos elementos en la superficie de la partícula metálica del catalizador;  $\Psi_S [tiempo^{-1}]$  es la función cinética intrínseca de formación de carburos y nitruros, la cual depende de las condiciones de operación (temperatura, composición de la alimentación, catalizador, etc.);  $K_S [g_{Cat}/g_{N-CNF}]$  es un factor que determina la importancia del efecto autocatalítico de este proceso y finalmente  $C_{S_m} [g_{N-CNF}/g_{Cat}]$  es la concentración máxima de C y N que puede haber en la superficie del catalizador.

Tras esto, comienzan a formarse las N-CNFs. El transporte de los átomos de C y N a través de la partícula metálica es un proceso difusivo, por lo tanto, la velocidad de crecimiento de estas puede escribirse asumiendo difusión unidireccional, como:

$$(r_c)_0 = \left. \frac{dm_{N-CNF}}{dt} \right|_{t=0} = k_c \cdot (C_S - C_F)$$

Ecuación 6

donde  $(r_c)_0$  [ $g_{N-CNF}/(g_{Cat} \cdot tiempo)$ ] es la velocidad de crecimiento de las N-CNFs producidos sobre el catalizador,  $m_{N-CNF}$  [ $g_{N-CNF}/g_{Cat}$ ] es la masa de N-CNFs formada,  $k_c$  [ $tiempo^{-1}$ ] es el coeficiente global de transferencia de materia y  $C_F$  [ $g_{N-CNF}/g_{Cat}$ ] es la concentración de C y N en la interfase N-CNF – partícula metálica.

En los resultados de los experimentos (Figuras 17, 18, 19, 20, 21 y 23) se observa que una deceleración en la velocidad de formación de N-CNFs producida por una desactivación del catalizador por deposición de coque encapsulante. Como se ha descrito anteriormente, el hidrógeno liberado en la reacción de descomposición de  $CH_4$  y  $NH_3$  reacciona con el coque formado y lo gasifica, regenerando el catalizador. Teniendo ambos efectos en cuenta, la velocidad de desactivación se puede enunciar como:

$$r_a = -\frac{da}{dt} = \Psi_d \cdot a^d - \Psi_r \cdot (a^{d_m} - a)$$

Ecuación 7

siendo  $a$  la actividad del catalizador,  $\Psi_d$  [ $tiempo^{-1}$ ] es la función cinética intrínseca de desactivación y  $\Psi_r$  [ $tiempo^{-1}$ ] es la función cinética intrínseca de regeneración. Los valores  $d$  y  $d_m$  dependen del mecanismo de reacción, para este caso tienen valores de  $d = 1$  y  $d_m = 0.5$  [17].

Si sustituimos en la ecuación 6, se obtiene la velocidad de crecimiento de N-CNFs:

$$r_c = (r_c)_0 \cdot a = k_c \cdot (C_S - C_F) \cdot a$$

Ecuación 8

Finalmente, hay que tener en cuenta el parámetro  $j_{C_0}$ , que representa el máximo flujo de C y N que puede atravesar la partícula de catalizador. Este término está definido por:

$$j_{C_0} = k_C \cdot C_{S_m}$$

Ecuación 9

## Aplicación del modelo cinético

Tras haber presentado el modelo cinético propuesto para describir el crecimiento de las N-CNFs, se muestra la aplicación a diferentes estudios experimentales de crecimiento de N-CNFs.

Desde un punto de vista matemático, el modelo cinético es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) de primer orden. Para su resolución numérica se ha utilizado el método de diferencias finitas explícitas. Una vez implementado en una aplicación informática como MS Excel, el ajuste de los datos cinéticos se ha realizado mediante el método de regresión no lineal multivariable, minimizando la suma de errores cuadráticos (SRC), que es la función objetivo. La SRC se define como:

$$\overline{SRC} = \frac{\sum (y_{exp} - y_{calc})^2}{\overline{y_{exp}}}$$

Ecuación 10

donde  $y_{exp}$  es el valor experimental y  $y_{calc}$  el calculado.  $\overline{y_{exp}}$  es el valor medio experimental.

Para resolver este modelo se utiliza la herramienta Solver, que permite optimizar la SRC, que es la celda objetivo, cambiando los diferentes parámetros de ajuste.

Los parámetros de ajuste para minimizar la  $\overline{SRC}$  son:

- $j_{C_0}$ : difusión de los átomos de C y N a través de la partícula metálica.
- $\Psi_S$ : formación de carburo y nitruro de Ni.
- $K_S$ : efecto autocatalítico de la formación de carburo y nitruro de Ni.
- $\Psi_d$ : desactivación del catalizador.
- $\Psi_r$ : regeneración del catalizador.

Dado que se tienen varios experimentos en cada una de las series realizadas y los parámetros a determinar son comunes a todos, se minimiza la suma de las  $\overline{SRC}$  de todos los experimentos.

En cuanto a  $K_S$  se ha observado en el ajuste de todos los experimentos que toma valores inferiores a  $1 \cdot 10^{-8}$  y no influye prácticamente en los resultados finales, por lo que finalmente no se ha tenido en cuenta.

### ***Aplicación del modelo cinético en la influencia de la presión parcial de $NH_3$***

La figura 36 se muestra los ajustes obtenidos por medio del modelo descrito para el estudio de la influencia de la presión parcial de  $NH_3$ .

En ella se puede apreciar el ajuste que se ha realizado con el modelo. Las líneas sólidas muestran los datos experimentales y la línea de puntos muestra el ajuste del modelo.

En este caso se han ajustado 3347 datos experimentales y se ha obtenido un valor de  $\overline{SRC} = 0.020$ , lo cual da una idea del buen ajuste obtenido.

En la Figura 37 se muestra la evolución de los parámetros con respecto a la presión parcial de amoníaco en la alimentación. Al aumentar el porcentaje de  $NH_3$  en la mezcla de reacción se obtiene una disminución de  $j_{C_0}$ , ya que los centros activos del catalizador están más ocupados por átomos de N y hace que el  $CH_4$  no disponga de tantos centros activos en los que descomponerse. También se libera una mayor cantidad de H, que también compite por los centros activos del catalizador.

Se observa también que el parámetro  $\Psi_r$  disminuye, esto se debe a que al haber una menor adsorción de C en el catalizador se deposita menos coque encapsulante. Además hay un mayor contenido de H en la atmósfera de reacción, lo produce mayor competición del hidrógeno por los centros activos del catalizador.

El caso de  $\Psi_S$  tiene una tendencia parecida a la de  $j_{C_0}$ , ya que también disminuye cuando aumenta la presión parcial de amoníaco. Cuando aumenta la alimentación de amoníaco, se incrementa la cantidad de átomos de N adsorbidos en la superficie del catalizador, dejando menos centros activos libres para la adsorción del carbono, siendo este fundamental para la formación de N-CNFs.

Finalmente, se observa un descenso de  $\Psi_d$  por la misma razón que la descrita anteriormente, ya que se produce menor cantidad de coque encapsulante producido por la descomposición de  $CH_4$ .

## MODELO CINÉTICO DE FORMACIÓN DE N-CNFs

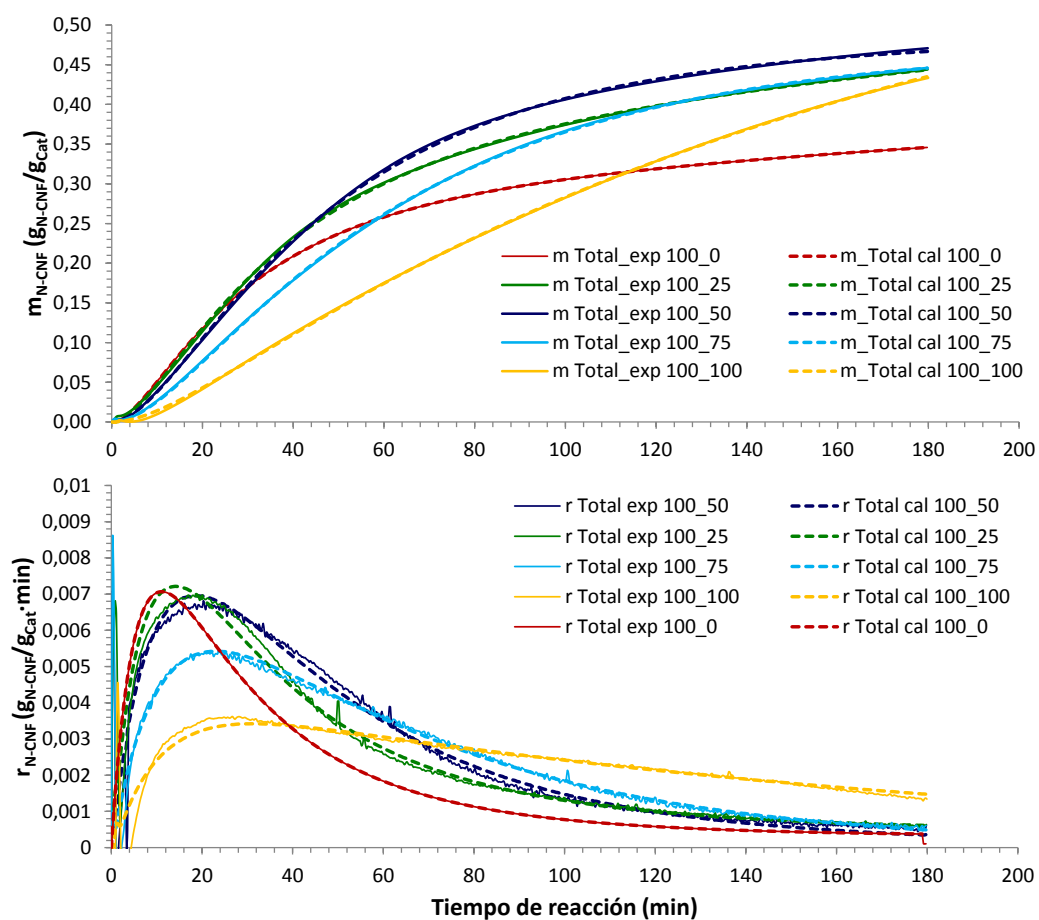


Figura 36.- Aplicación del modelo cinético para el crecimiento y velocidad de formación de las N-CNFs en la influencia de la presión parcial de amoníaco

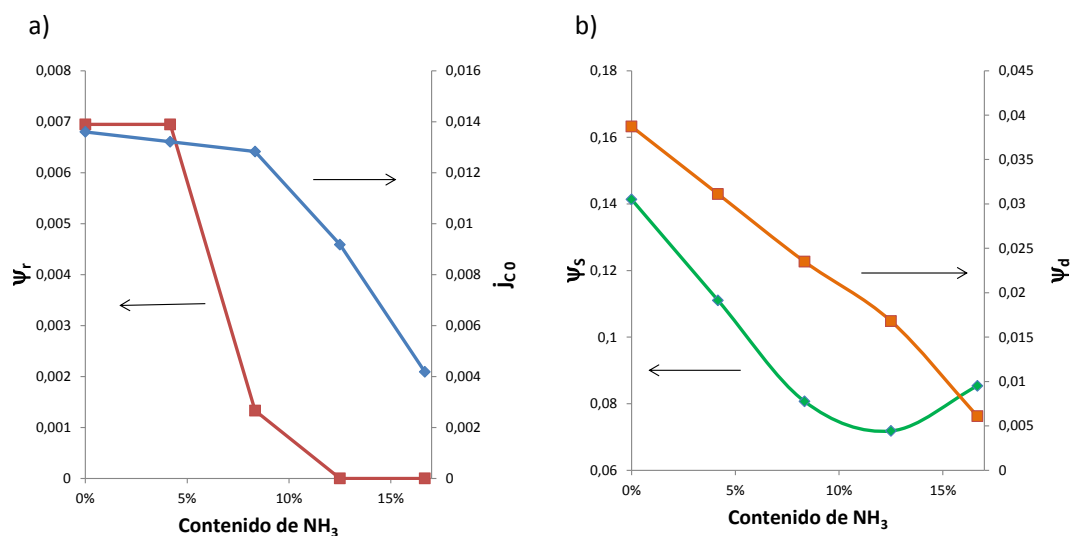


Figura 37.- Influencia del contenido en  $NH_3$  en la alimentación en los parámetros de ajuste a)  $\psi_r$  y  $j_{co}$  y b)  $\psi_s$  y  $\psi_d$

### *Aplicación del modelo cinético en la influencia de la presión parcial de $CH_4$*

La figura 38 muestra el ajuste del modelo cinético para los experimentos del análisis de la influencia de la presión parcial del metano en la alimentación en el crecimiento de N-CNFs.

Se ha procedido de la misma manera que en el apartado anterior, los datos experimentales están representados por líneas sólidas y los datos calculados en líneas de puntos.

Se ha obtenido un resultado de  $\overline{SRC} = 0.013$  con 2584 datos procesados. Se puede apreciar tanto en la gráfica 38 como en el resultado de la  $\overline{SRC}$  que el ajuste de los datos experimentales es muy satisfactorio.

La tendencia de los parámetros del modelo se representa en la figura 39, en la que se puede apreciar que un aumento del porcentaje de metano en la alimentación produce un aumento de  $j_{C_0}$  en estas condiciones que aumenta el número de átomos de C que difunden por la partícula metálica. Hay que recalcar que las N-CNFs constan principalmente de átomos de C entre los que se insertan átomos de N que generan irregularidades, por lo que sin C, la construcción de las nanofibras sería imposible.

En cuanto a  $\Psi_S$  se observa que disminuye con la presión parcial de metano en la alimentación ya que se produce una desactivación del catalizador por deposición de coque encapsulante que inhibe la formación de carburos y nitruros en la partícula metálica.

$\Psi_r$  no presenta una variación clara al aumentar la cantidad de metano en la alimentación, por lo tanto se considera que no está afectado por la presión parcial de  $CH_4$ .

Finalmente se aprecia como  $\Psi_d$  aumenta cuando se incrementa el metano de entrada. Como se ha explicado antes, un aumento de  $CH_4$  supone una mayor deposición de coque en la superficie, propiciando una rápida desactivación del catalizador.

## MODELO CINÉTICO DE FORMACIÓN DE N-CNFs

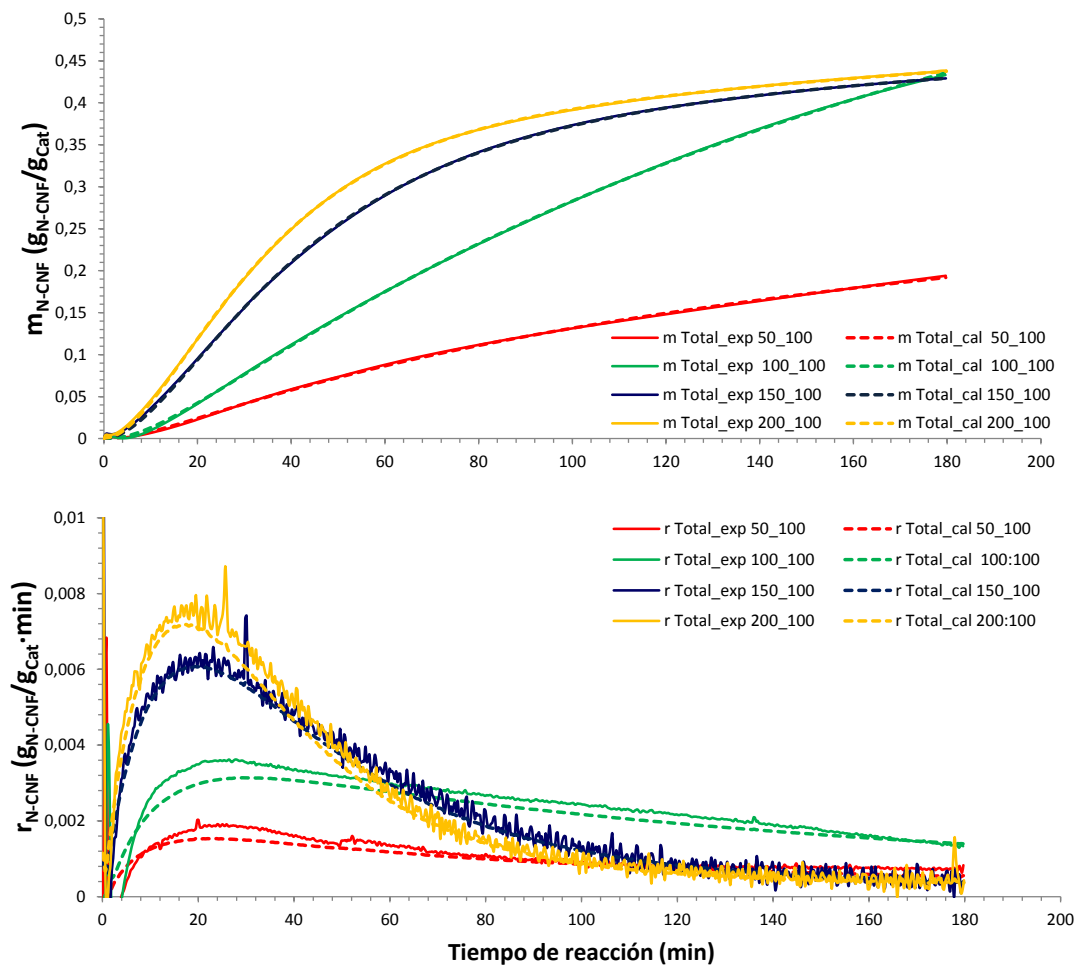


Figura 38.- Aplicación del modelo cinético para el crecimiento y velocidad de formación de las N-CNFs en la influencia de la presión parcial de metano

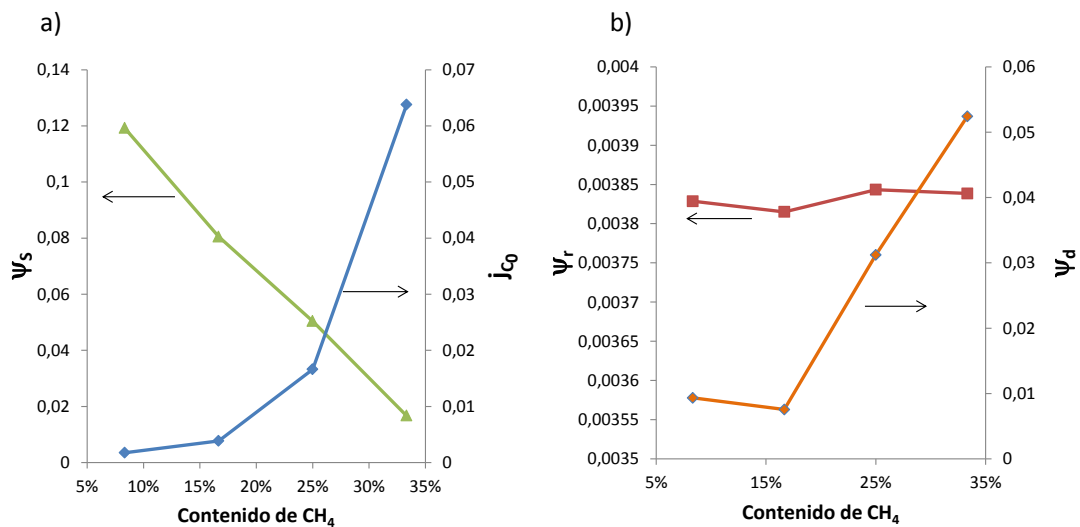


Figura 39.- Influencia del contenido en  $CH_4$  en la alimentación en los parámetros de ajuste a)  $\psi_s$  y  $j_{co}$  y b)  $\psi_r$  y  $\psi_d$

### *Aplicación del modelo cinético en la influencia de la temperatura de reacción*

En este caso se ha considerado que los parámetros tienen una dependencia similar a la ley de Arrhenius con la temperatura.

La manera de proceder en este caso ha sido la siguiente, como por ejemplo para  $j_{C_0}$ :

$$j_{C_0} = k_{j_{C_0}} \cdot e^{-\frac{1000 \cdot E_{j_{C_0}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)}$$

Ecuación 11

siendo  $k_{j_{C_0}} [g_{N-CNF}/g_{Cat}]$  el factor preexponencial,  $E_{j_{C_0}} [kJ/mol]$  la energía de activación del proceso,  $R [J/mol \cdot K]$  es la constante universal de los gases,  $T [K]$  es la temperatura de reacción y  $T_m [K]$  es la temperatura de parametrización o temperatura media de los experimentos, en este caso 898 K.

Se procede del mismo modo para los cuatro parámetros a ajustar.

Se puede apreciar que el ajuste se obtiene un ajuste adecuado del modelo cinético, ya que con 2590 datos procesados se obtiene una  $\overline{SRC} = 1.269$ . El ajuste no es tan preciso porque se ajustan el factor preexponencial y la energía de activación para cada uno de los parámetros.

En cuanto a la influencia de la temperatura de reacción (Figura 41), se observa que cuando esta aumenta, hay un aumento de  $j_{C_0}$  debido a que la difusión de átomos está favorecida a temperaturas altas.

Se nota para  $\Psi_S$  una disminución al aumentar la temperatura de reacción, ya que los carburos y nitruros formados son poco estables a temperaturas altas. La formación de estos compuestos está relacionada precisamente con  $\Psi_S$ .

$\Psi_r$  y  $\Psi_d$  tienen comportamientos parecidos, al haber mayor formación de N-CNFs a altas temperaturas se produce mayor cantidad de coque encapsulante y la desactivación es mayor, de la misma manera, a temperaturas de reacción altas, la descomposición de metano y amoníaco es mayor, lo cual hace que exista una mayor regeneración del catalizador debido a la mayor cantidad de hidrógeno disponible en la atmósfera de reacción.



## MODELO CINÉTICO DE FORMACIÓN DE N-CNFs

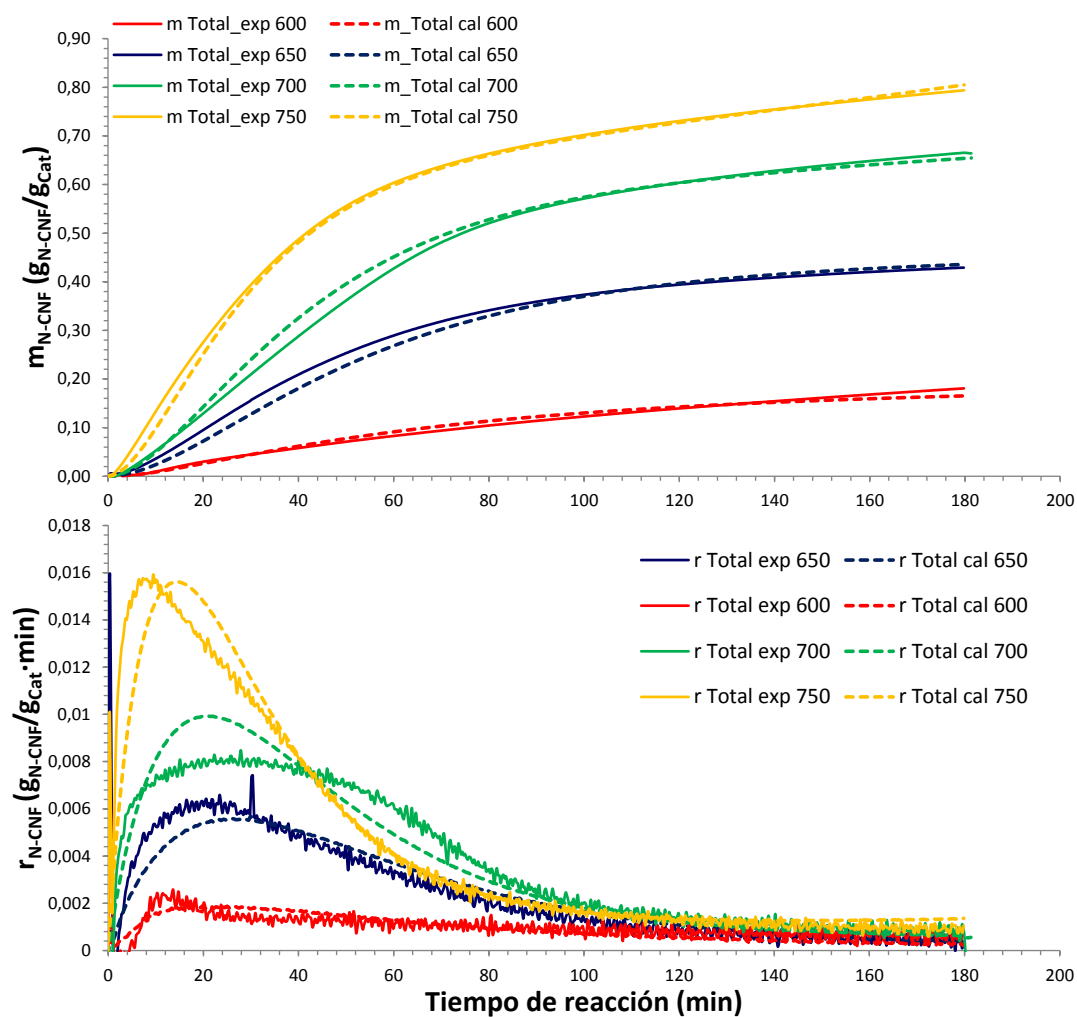


Figura 40.- Aplicación del modelo cinético para el crecimiento y velocidad de formación de las N-CNFs en la influencia de la temperatura de reacción.

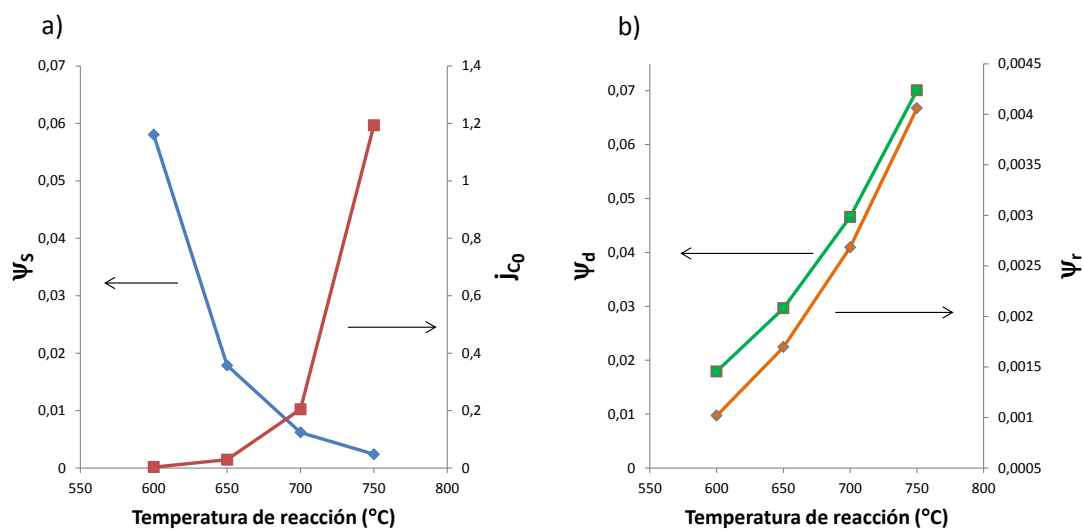


Figura 41.- Influencia de la temperatura de reacción en los parámetros de ajuste a)  $\psi_s$  y  $j_{c0}$  y b)  $\psi_d$  y  $\psi_r$

Como se ha descrito antes, el ajuste de los parámetros se ha realizado mediante la ecuación de Arrhenius. A continuación se muestran los valores de los factores preexponenciales y la energía de activación para cada uno de los factores estudiados:

Tabla 17.- Parámetros ajustados en la influencia de la temperatura de reacción.

	$j_{c_0}$	$\Psi_s$	$\Psi_d$	$\Psi_r$
<b>Factor preexponencial</b>	$0,09581 \pm 0,00479$	$0,00935 \pm 0,0041$	$0,03911 \pm 0,00117$	$0,00225 \pm 0,00013$
<b>Ea (kJ/mol)</b>	$292,042 \pm 14,601$	$-157,866 \pm 7,104$	$67,517 \pm 1,965$	$68,504 \pm 4,110$

Los resultados mostrados en la tabla 17 pueden ser comparados con los obtenidos por otros autores anteriormente para la formación de nanofibras y nanotubos de carbono sin dopar [17, 23, 24].

## 8. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

### Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas tras el trabajo realizado son las siguientes:

- Se han conseguido sintetizar nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNFs) mediante la técnica de deposición de vapor catalítica (CVD). Estas nanofibras forman haces alineados y tienen una estructura interna tipo bambú.
- Del estudio de la influencia de las condiciones de operación se deduce que:
  - Al aumentar el caudal de alimentación de  $\text{NH}_3$  se obtiene un mayor crecimiento de N-CNFs hasta llegar a un máximo, a partir del cual disminuye. El contenido de nitrógeno de éstas sigue la misma tendencia.
  - Se da una mayor producción de N-CNFs y un menor contenido de N cuando aumenta el caudal molar de alimentación de  $\text{CH}_4$  en el rango utilizado.
  - Se observa un crecimiento mayor de N-CNFs cuando aumenta la temperatura de reacción, sin embargo el porcentaje de nitrógeno disminuye si se incrementa la temperatura de operación.
- Se ha determinado que bajo las siguientes condiciones de operación: 150 mlN/min de  $\text{CH}_4$ , 100 mlN/min de  $\text{NH}_3$  y 650°C de temperatura de reacción se obtiene la productividad máxima de N-CNFs y el mayor contenido de nitrógeno.
- Se ha propuesto un mecanismo de crecimiento de las N-CNFs desarrollado a partir de modelos previos de crecimiento de nanofibras de carbono. En dicho mecanismo se dan las siguientes etapas:
  - Descomposición de los reactivos ( $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_3$ ).
  - Formación de carburos y nitruros de níquel metaestables.
  - Difusión del carbono y el nitrógeno de forma interna o externa a la partícula de catalizador.
  - Precipitación y crecimiento de las N-CNFs
  - Desactivación del catalizador.

- A partir de este mecanismo se ha desarrollado un modelo cinético. Este modelo describe la evolución de la formación de N-CNFs como función de cuatro parámetros:  $j_{C_0}$ ,  $\Psi_s$ ,  $\Psi_d$  y  $\Psi_r$ ; que están directamente relacionados con las etapas del mecanismo. El ajuste de estos parámetros cinéticos se ha realizado por el método de regresión no lineal multivariable.

### Trabajo futuro

En este proyecto fin de carrera se ha realizado la síntesis, caracterización y estudio cinético del crecimiento de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno.

Se propone realizar como trabajo futuro el estudio de la influencia de nuevas variables de operación en el crecimiento de N-CNFs: uso de diferentes gases utilizados como fuente de carbono y nitrógeno, utilización de distintos catalizadores u operar en diferente rango de temperatura de reacción.

La ampliación del estudio de las variables de operación podría ser útil para la mejora del estudio cinético del crecimiento de N-CNFs.

Finalmente sería muy beneficioso encontrar diferentes utilidades para este material además de las que ya tiene en el campo de la catálisis como soporte de catalizadores.

## 9. REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

1. Hanson, T., *Laboratory grows world record-length carbon nanotube*. Science Daily. Los Alamos National Library, 2004.
2. Cheng, H.M., et al., *Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons*. Chemical Physics Letters, 1998. 289(5–6): p. 602-610.
3. Sinnott, S.B., et al., *Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition*. Chemical Physics Letters, 1999. 315(1–2): p. 25-30.
4. Zhu, Y.A., et al., *Modeling of fishbone-type carbon nanofibers: A theoretical study*. Carbon, 2005. 43(8): p. 1694-1699.
5. Serp, P., *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. 253(2): p. 337-358.
6. Dommele, S.v., *Nitrogen Doped Carbon Nanotubes: synthesis, characterization and catalysis*, in *Anorganische Chemie en Katalyse*. 2008, Universidad de Utrecht.
7. González, I., J. De Jesus, and E. Cañizales, *Bamboo-shaped carbon nanotubes generated by methane thermal decomposition using Ni nanoparticles synthesized in water–oil emulsions*. Micron, 2011. 42(8): p. 819-825.
8. Ghosh, P., et al., *Growth of Y-junction bamboo-shaped CN<sub>x</sub> nanotubes on GaAs substrate using single feedstock*. Applied Surface Science, 2009. 255(8): p. 4611-4615.
9. Nxumalo, E.N. and N.J. Coville, *Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review*. Materials, 2010. 3(3): p. 2141-2171.
10. Ismagilov, Z.R., et al., *Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers*. Carbon, 2009. 47(8): p. 1922-1929.
11. Chen, J., et al., *Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition*. Chemical Engineering Journal, 2010. 156(2): p. 404-410.
12. García-García, F.R., et al., *The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction*. Carbon, 2010. 48(1): p. 267-276.
13. Abate, S., et al., *Pd nanoparticles supported on N-doped nanocarbon for the direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*. Catalysis Today, 2010. 157(1–4): p. 280-285.
14. Castillejos, E., et al., *Deposition of gold nanoparticles on ZnO and their catalytic activity for hydrogenation applications*. Catalysis Communications, 2012. 22(0): p. 79-82.
15. van Dommele, S., K. de Jong, and J. Bitter, *Activity of Nitrogen Containing Carbon Nanotubes in Base Catalyzed Knoevenagel Condensation*. Topics in Catalysis, 2009. 52(11): p. 1575-1583.
16. Rao, C.V., C.R. Cabrera, and Y. Ishikawa, *In Search of the Active Site in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes for the Oxygen Reduction Reaction*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. 1(18): p. 2622-2627.

17. Latorre, N., et al., *Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model*. J. Phys. Chem. C, 2010. 114(10): p. 4773-4782.
18. Sen, R., et al., *Nitrogen-containing carbon nanotubes*. Journal of Materials Chemistry, 1997. 7(12): p. 2335-2337.
19. Yu, R., et al., *Simultaneous Synthesis of Carbon Nanotubes and Nitrogen-Doped Fullerenes in Nitrogen Atmosphere*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. 99(7): p. 1818-1819.
20. Thakur, D.B., et al., *Carbon nanofiber based catalyst supports to be used in microreactors: Synthesis and characterization*. Chemical Engineering Journal, 2010. 160(3): p. 899-908.
21. Serp, P. and J.L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*. 2008: John Wiley & Sons, Inc. i-xxi.
22. Shalagina, A.E., et al., *Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture*. Carbon, 2007. 45(9): p. 1808-1820.
23. Pérez-Cabero, M., et al., *Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach*. Journal of Catalysis, 2004. 224(1): p. 197-205.
24. Latorre, N., et al., *Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane*. Catalysis Today, 2011. 172(1): p. 143-151.
25. Latorre, N., et al., *Kinetics of carbon nanotubes growth on a Ni-Mg-Al catalyst by CCVD of methane: Influence of catalyst deactivation*. Catalysis Today, 2010. 154(3-4): p. 217-223.
26. Chellappa, A.S., C.M. Fischer, and W.J. Thomson, *Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM fuel cell applications*. Applied Catalysis A: General, 2002. 227(1-2): p. 231-240.
27. Alstrup, I., *A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts*. Journal of Catalysis, 1988. 109(2): p. 241-251.
28. Monzón, A., E. Romeo, and A. Borgna, *Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models*. Chemical Engineering Journal, 2003. 94(1): p. 19-28.

## ANEXOS

## Anexo A: Deconvolución de los espectros de XPS

La deconvolución de un espectro de XPS sirve para recuperar información dentro de éste. Para la realización de este proceso se ha utilizado el software Casa XPS, el cual permite ajustar la señal obtenida en la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

El procedimiento utilizado ha sido el siguiente: En primer lugar se acotan las regiones que se quieren estudiar (bandas de C y N) y a continuación para cada una de las regiones se añade un componente (especie química) por cada pico observado. La cuantificación se realiza mediante la comparación del área delimitada por las regiones y los picos asignados.

La deconvolución de los espectros en la serie de experimentos a diferentes temperaturas de reacción es la siguiente:

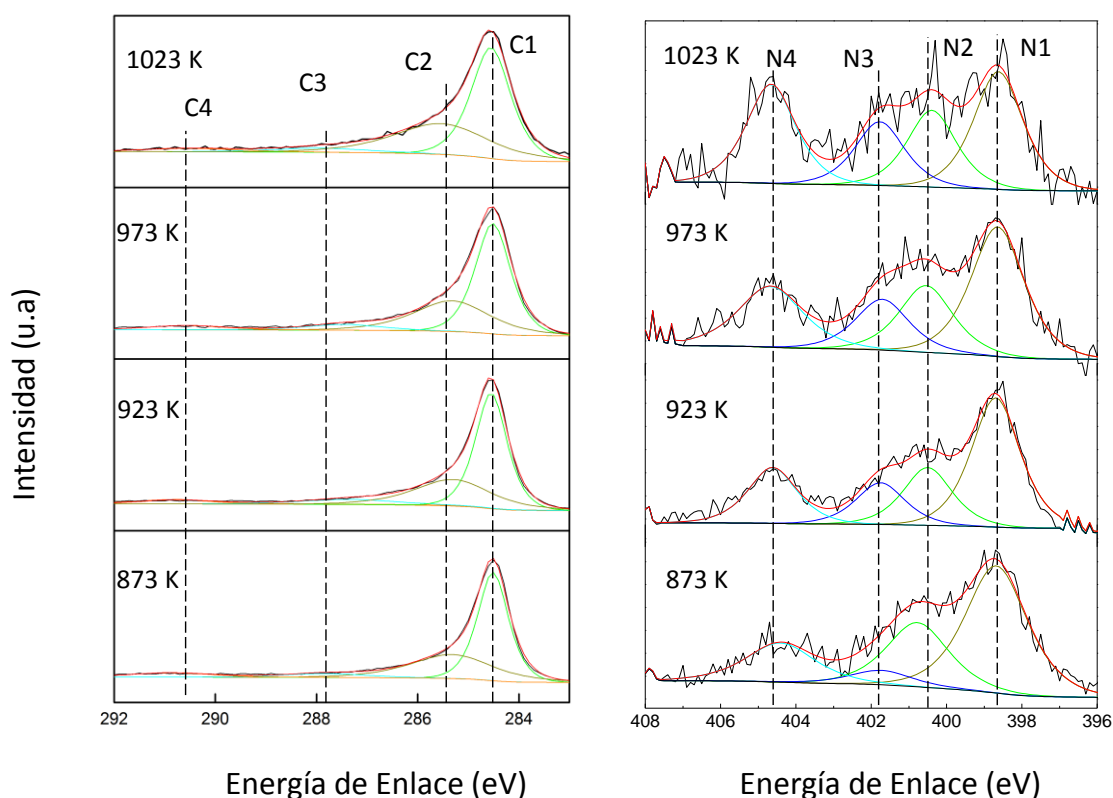


Figura 42.- Espectros XPS deconvolucionados para la serie de diferentes temperaturas de reacción

En la figura 42 se muestran los espectros completos de las regiones C y N para cada uno de los experimentos a diferente temperatura de reacción. Se pueden observar los diferentes picos asignados a cada uno de las especies presentes y en una línea roja el ajuste de todos ellos. Las líneas verticales discontinuas muestran la posición de los picos, coincidentes en todos los experimentos.

Las figuras 43 y 44 muestran los espectros para las bandas de C y N para los experimentos a diferentes tiempos de reacción.

En estos espectros se pueden apreciar los diferentes picos correspondientes a los diferentes estados de carbono y nitrógeno, además de sus correspondientes energías de enlace.

En el caso del carbono se observa como el pico C1 se agudiza con el paso del tiempo y el resto de picos van disminuyendo. La señal obtenida a tiempos largos de reacción tiene menos ruido. Hay que resaltar que aunque se observen picos más altos y agudos no significa que se den esas especies en mayor medida, lo que se tiene en cuenta para la cuantificación es el área del pico.

El nitrógeno se comporta de forma similar, aunque en este caso no se aprecia una disminución del ruido al aumentar el tiempo de reacción.

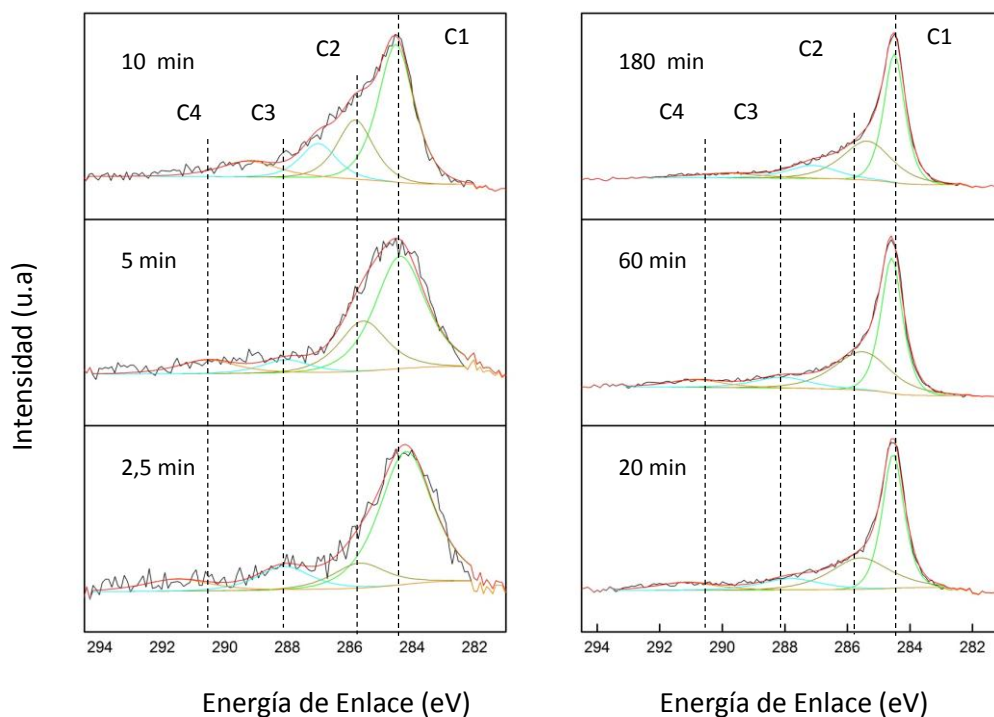


Figura 43.- Espectros XPS deconvolucionados para la serie de diferentes tiempos de reacción. Región del carbono.



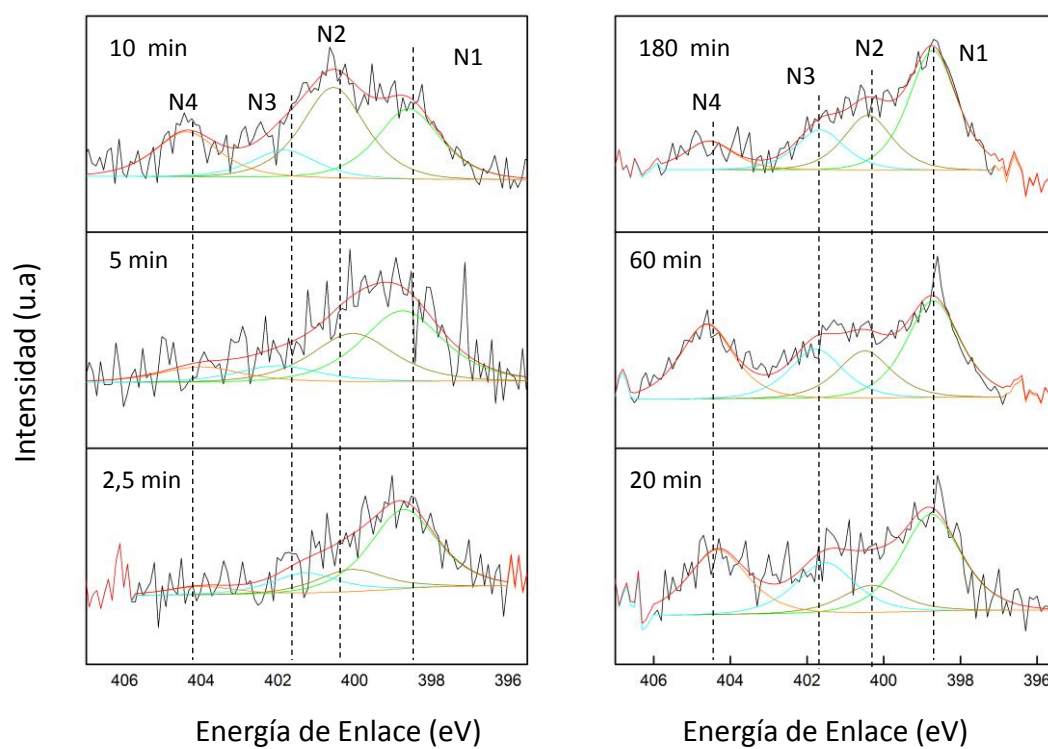


Figura 44.- Espectros XPS deconvolucionados para la serie de diferentes tiempos de reacción. Región del nitrógeno.