

Boletín del Grupo Español del Carbón

Número 6

Junio de 2007

ÍNDICE

Presentación	1
Nanotubos y nanofibras de Carbono en función de su evolución histórica	1 4
Actividades del GEC	4 5
Reseña	6
Premio ICB	6
Reseña: Activated Carbon	6 7
Próximos eventos	7

Junta Directiva del GEC

Presidente:

Rosa Menéndez López

Vicepresidente:

Diego Cazorla Amorós

Secretario:

José Rodríguez Mirasol

Tesorero:

Rafael Moliner Alvarez

Vocales:

Ignacio Martín Gullón

J. Angel Menéndez Díaz

Francisco Carrasco Marín

M^a Victoria López Ramón

Francisco García Labiano

M^a Jesús Lázaro Elorri

Edición

Ignacio Martín Gullón

J. Angel Menéndez Díaz

Presentación

Ya próximos a terminar el curso escolar editamos el segundo boletín de este año, que constituye el número 6. Yo creo que a todos nos ha pasado el tiempo excesivamente rápido y no nos ha dado de sí todo lo que nos hubiese gustado. Algunos de nosotros nos veremos en Julio en Seattle en la CARBON'07 y el resto, espero que todos, en Octubre, en la reunión del GEC en Teruel. En la reunión de la European Carbon Association (ECA), que tendrá lugar durante la CARBON'07, intentaremos que la Europea de 2011 venga a España, como muy bien sabéis nuestra candidata oficial será Málaga y competimos con Cracovia y Dresden.

Los contenidos que abordamos en esta ocasión, incluyen un artículo de divulgación sobre "nanotubos y nanofibras" de Ignacio Martín Gullón; un resumen del curso que se desarro-

lló en Baeza sobre "Materiales avanzados para la producción y almacenamiento de energía", elaborado por M^a Victoria López Ramón y Francisco Carrasco; una reseña de la tesis titulada "Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)" de David Fairén Jiménez, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada y una segunda reseña del Premio Arquímedes otorgado a David Sebastián del Río (del Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC) por el trabajo titulado "Almacenamiento de hidrógeno para pilas de combustible mediante la deshidrogenación de decalina "(nuestra más sincera felicitación).

Anticipando un poco la próxima reunión que mantendremos en Teruel, deciros que de acuerdo con los datos facilita-

dos por la organización (Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC), se ha recibido un total de 132 trabajos, de los cuales 56 serán comunicaciones orales y 76 posters. Se está tratando de potenciar, de un modo especial, el debate a través de la sesión de posters. Recordaros que una vez finalizada la reunión tendremos un curso de dos días sobre "Generación sostenible de energía limpia a partir de combustibles fósiles", los días 25 y 26 de Octubre. Este curso pretende dar una visión actualizada del concepto de energía limpia a partir de combustible fósiles convencionales, así como a posibles alternativas viables a medio plazo que ayuden a mitigar el cambio climático y sus consecuencias. El plantel de profesores es excelente como podéis comprobar a través de la página web de la reunión, y sólo me queda animaros a continuar dos días más y participar en el mismo.

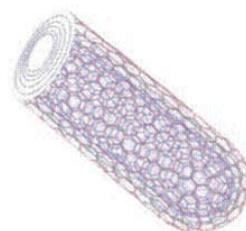
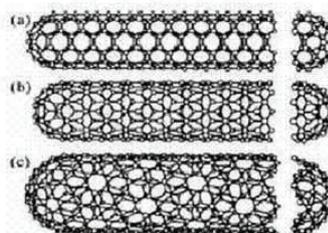
Nanotubos y nanofibras de Carbono en función de su evolución histórica

Ignacio Martín Gullón
Universidad de Alicante

Los **nanotubos de carbono (CNT)**, que fueron descubiertos "oficialmente" en 1991, son unos materiales formados únicamente por carbono y considerada una forma alotrópica del mismo. La unidad básica de un nanotubo de carbono es un plano grafitico enrollado que forma un cilindro, cuyo diámetro es del orden de 1-2 nano-

metros, denominándose nanotubo de pared simple (SWNT, *single wall nanotube*). También existen los denominados MWNT (*multi wall nanotube*),

donde los cilindros de carbono son concéntricos, con diámetros entre 15-60 nm, con un hueco central de unos 5 nm.



Nanotubos y nanofibras de Carbono en función de su evolución histórica

Sin embargo, no existe una definición clara de lo que son las **nanofibras de carbono (CNF)**, por lo que la terminología empleada es confusa aún dentro de la propia comunidad científica. La tendencia es a considerar las nanofibras unos materiales intermedios entre las fibras micrométricas (producidas por hilado) y los nanotubos.

Tanto los nanotubos como las nanofibras son materiales que se producen a partir de vapor (CVD del inglés *carbon vapor deposition*), que en otras palabras significa que se forman de una fase sólida de carbono a partir del craqueo, descomposición y posterior recondensación, o simplemente reacción de una fuente de carbono en fase vapor. La formación de hollín es un proceso típico de formación de carbono por CVD, que en ese caso no es catalizado. Sin embargo, en el caso de las nanofibras y nanotubos este proceso es catalítico, por lo que se le añade c-CVD para distinguirlo del no catalítico (p-CVD, p de pirolítico).

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La separación existente entre los CNT y CNF consiste, básicamente, en el diferente origen y diferente aplicación y escala de quienes los desarrollaron, más que en su estructura propiamente dicha. Los CNT fueron descubiertos y desarrollados por grupos de investigación que trabajaban sintetizando Fullerenos, vaporizando grafito en la escala de microgramos. Por otro lado, las CNF fueron desarrolladas en el ámbito de producir unas fibras de carbono alternativas, más económicas, a las obtenidas por hilado, obtenidas a partir de precursores carbonosos en forma de vapor, denominadas fibras de carbono crecidas en fase de vapor (VGCF), siendo el fin su uso en materiales compuestos. Sin embargo, para encontrar el origen de ambas hay que remontarse mucho tiempo atrás.

1889. El primer antecedente escrito referente a la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Hugues y Chambers, que patentaron en EE.UU. la fabricación de filamentos de carbono, utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

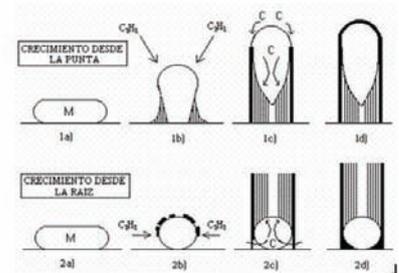
1953. Con el desarrollo del microscopio electrónico, Davis, Slawson y Rugby comunicaron la producción de unos filamentos entre 100 y 200 nm, de forma helicoidal, a partir de la desproporción de CO catalizada por hierro a 450°C, permaneciendo éste en la punta de los filamentos. Que en vez de de los filamentos, se producía carbono amorfo y carburos de hierro.

1958. Hillert y Lange realizan una exhaustiva caracterización estructural de estos filamentos, corroborando la presencia de una partícula metálica en la punta, diámetros entre 10 y 100 nm y una estructura altamente grafitica.

Década de 1970. A partir de estos momentos, ya se estudió de forma muy intensiva la generación de filamentos carbonosos catalíticos a partir de distintos precursores (hidrocarburos o CO) y metales (Fe, Co, Ni, etc.). Caben destacar dos grupos principales de trabajo:

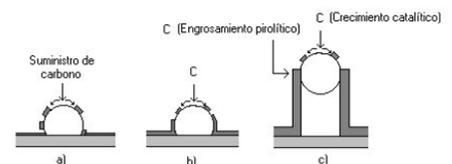
El grupo de RTK Baker, del Departamento de Energía Atómica Británico, que siempre trabajó a escala de laboratorio. Principalmente utilizaron mezclas de acetileno e hidrógeno, con diferentes metales (Ni, Co, Fe, Cr). Inicialmente trabajaron con nanopartículas de Ni soportadas, las cuales debían estar en estado elemental para ser activas, y propusieron un modelo de crecimiento, en el que el hidrocarburo difundía a través de la partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, condensando carbono en la parte posterior (figura 2). Este grupo definió estos ma-

teriales como filamentos de carbono (para diferenciarlos de las fibras).



modelo de Baker

•El grupo de Agnes Oberlin, de la Universidad de Orleans. Allí realizó la Tesis Doctoral Moriboru Endo, hoy el investigador más reconocido en el campo de los nanotubos y nanofibras de carbono. En el singular trabajo de Oberlin, Endo y Koyama de 1976, se hablaba de fibras de carbono crecidas a partir de vapor (VGCF), que eran crecidas a partir de mezclas de benceno e hidrógeno con Fe elemental, a temperaturas muy elevadas (1100°C). En este trabajo, se detallaba y presentaba por TEM que la fibra consistía en un filamento catalítico, con los planos grafiticos totalmente ordenados formando "aros de tronco de árbol", y un recubrimiento formado por un engrosamiento de carbono no catalítico, menos ordenado, pero con sus planos también orientados y paralelos al eje. También propusieron un modelo de crecimiento del filamento interior catalítico, en el que la formación era por difusión de carbono por los bordes de la partícula.



modelo de Oberlin

Nanotubos y nanofibras de Carbono en función de su evolución histórica

1985. Descubrimiento de los fullerenos.

Los fullerenos son moléculas de carbono individuales, con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos de carbono únicamente, por lo que son formas alotrópicas del carbono. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y de Kroto en 1985, siendo galardonado su descubrimiento con el premio Nobel de química en 1996. En un sistema a vacío con He a una presión de 200 torr con dos electrodos de grafito a una distancia de 1 mm, encontraron un depósito carbonoso en el ánodo al hacer saltar el arco. Además del hollín o carbono evaporado de un electrodo al otro, estos investigadores encontraron resultados extraños (un 15 % en peso) en los espectros de masas de muestras de carbono evaporado. Tras ser aislados por disolventes y tras numerosos estudios, se obtuvo que la mayoría de este material eran moléculas de C_{60} , con estructura de balón de fútbol, recibiendo el nombre de Fullerenos en honor a Buckminster Fuller, un arquitecto estadounidense famoso por sus construcciones esféricas, como la cúpula del pabellón estadounidense de Expo'67 de Montreal. También se encontraron cantidades menores de C_{70} .

Trabajando con los fullerenos aislados, se encontró que tenían unas propiedades excelentes, fundamentalmente cuando se dopaban con metales (K, Rb), obteniéndose propiedades superconductoras. Dado que el metal no podía intercalarse a través de la estructura cerrada en forma de jaula, comenzó una fulgurante carrera de producción de fullerenos con electrodos de grafito dopados con metales.

1991. Descubrimiento de los nanotubos.

El intento de producir fullerenos



Estructura del fullereno C_{60} y la imagen del origen de ese nombre

dopados con metales resultó en el descubrimiento de los nanotubos, que fueron inicialmente denominados Buckytubes. El primer trabajo que informó de la existencia de los nanotubos por arco, y su relación con los fullerenos fue debida a Sumio Iijima, aunque que haya sido él el descubridor es objeto de controversia. Los nanotubos obtenidos eran fullerenos cilíndricos, donde en los extremos tenían un casquete esférico que correspondía a un fullereno. Podían tener diferentes estructuras de acuerdo a la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje. Estos nanotubos formados por un plano, o **nanotubos de carbono de pared simple (SWNT)**, tenían un diámetro entre 1 y 2 nm. Además de los SWNT, se encontraron otros nanotubos formados por cilindros concéntricos, denominándose **nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT)**.

1993. MWNT por c-CVD. Prácticamente a continuación, el grupo de Moriboru Endo de la Universidad Shinshu y el grupo de Harry Kroto de la Universidad de Sussex indicaron que los CNT podían obtenerse también por descomposición catalizada de hidrocarburos (c-CVD) de igual forma que se obtenían las VGCF.

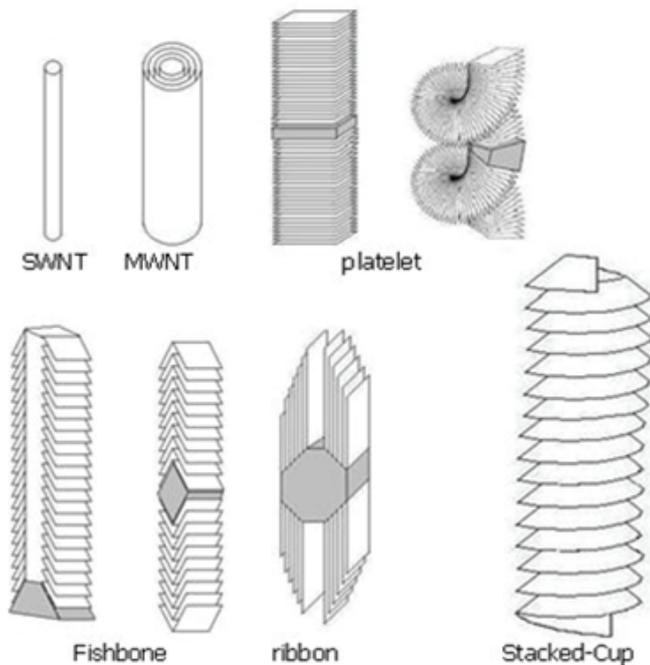
PRODUCCIÓN DE NANOFIBRAS Y NANOTUBOS POR CVD CATALÍTICO

Tras la evolución de los acontecimientos, puede verse que tanto los filamentos o fibras crecidas en fase de vapor (VGCF), como los nanotubos de carbono no sólo se producen mediante un idéntico proceso (la descomposición catalítica de hidrocarburos con metales de transi-

ción), sino que en realidad son el mismo material, ya que en los VGCF el material se engorda con carbono amorfo no catalítico y en los MWNT no. Este hecho produjo que la investigación de la producción masiva de VGCF de principios de los 1980 tendiera en la década siguiente a reducir al máximo posible este recubrimiento de carbono amorfo para que los filamentos resultantes tuvieran diámetros inferiores a las micras, denominándolos **sub-micron-VGCF** o **nanofibras de carbono**. Además, mediante el CVD catalítico con metales de transición no solo se obtenían unos filamentos catalíticos que eran MWNT, sino que dependiendo de la temperatura, el metal, el tamaño del mismo y la fuente de carbono se obtenían MWNT u otros tipos de estructuras distintas de semejantes diámetros, denominadas **nanofibras de carbono**, donde la orientación de los planos grafénicos era diferente a la de los nanotubos, además de necesitarse al menos hidrógeno para estabilizar los bordes de la estructura. Ambos tipos, nanotubos y nanofibras, podrían englobarse dentro de una denominación genérica de **nanofilamentos de carbono**, ya que desde el punto de vista morfológico, de producción y aplicación son iguales, y solo se diferencian en su estructura. Se han descubierto un total de cuatro tipos diferentes de nanofibras de carbono:

- **Platelet.** Los planos grafénicos son perpendiculares al eje, por lo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección del eje del nanofila-

Nanotubos y nanofibras de Carbono en función de su evolución histórica



mento. Suelen obtenerse a partir de mezclas de CO/H_2 , tanto con catalizadores de Fe como de Ni, pudiendo dar los mismos reactivos otras estructuras dependiendo de la temperatura. Pueden ser tanto rectos con respecto al eje, como helicoidales, denominándose en ocasiones nanocoils a estos últimos. El metal suele estar en medio de la fibra, para un crecimiento bidireccional.

•**Fishbone o Herringbone.** Los planos gráficos están inclinados respecto al eje, siendo su sección poligonal por la

geometría de la partícula catalítica. Pueden ser macizos o huecos. En el primer caso, la partícula suele estar en el centro (bidireccional), mientras que en el segundo suele estar en la punta. Estas nanofibras suelen obtenerse con Ni con cualquier fuente de hidrocarburos o CO.

•**Ribbon.** Es un tipo de estructura de planos gráficos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los MWNT cuando es el TEM el elemento de análisis. Por ello, no se conoce con exactitud cuando se obtienen,

especialmente si la fuente de carbono es etileno o metano.

•**Stacked cup.** Semejante a la estructura Fishbone, excepto que son siempre huecas, el canal es siempre muy ancho y la sección de la nanofibra es circular. Existe una discrepancia sobre si la estructura es de conos apilados o si es un enrollamiento continuo en espiral. Se obtienen con metano como en vez de de fuente de carbono y hay presente azufre. Únicamente se han obtenido por el método continuo del catalizador flotante.

Comercialmente, los SWNT y MWNT tienen unos precios muy elevados al requerirseles una ausencia prácticamente total de impurezas de carbono amorfo. Por ello, hay muchos pequeños productores donde abundan empresas spin-off de universidades. Sin embargo, al permitirse una cantidad mayor de impurezas en las nanofibras de carbono, donde prima más la capacidad de producción, los precios son unas 1000 veces inferior, cuando la aplicación principal de ambos son los materiales compuestos. En la actualidad, existen 5 empresas productoras de nanofibras de carbono, dos japonesas, dos norteamericanas y una española, el Grupo Antolín, empresa multinacional del sector de automoción que ha desarrollado tecnología propia, junto a la Universidad de Alicante, para poner en el mercado unas nanofibras de estructura stacked-cup, altamente gráficas, de excelente calidad.