

TESIS DOCTORAL

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN NANOTUBOS DE CARBONO

USO DE POLÍMEROS ORGÁNICOS HIPERRAMIFICADOS
PARA SU ORDENACIÓN EN NANOESTRUCTURAS

Decoration of Carbon Nanotubes with Metal Nanoparticles
The Use of Hyperbranched Polymers for their Arrangement in Nanostructures



Universidad de Granada

Francisco Ramón Morales Lara

Dto. de Química Inorgánica
Programa de Doctorado en Química

Editorial: Universidad de Granada. Tesis Doctorales

Autor: Francisco Ramón Morales Lara

ISBN: 978-84-9125-182-8

URI: <http://hdl.handle.net/10481/40444>

El doctorando D. Francisco Ramón Morales Lara y los directores de la tesis Dña. María Domingo García, Catedrática de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada y D. Manuel Melguizo Guijarro, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén. Garantizamos, al firmar esta tesis doctoral que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 11 de mayo de 2015.

Doctorando

Fdo.:

Francisco Ramón Morales Lara

Directores de la Tesis

Fdo.:

María Domingo García

Fdo.:

Manuel Melguizo Guijarro

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más profunda gratitud hacia mis directores de tesis doctoral María Domingo García y Manuel Melguizo Guijarro; además de a Javier, Rafa y Manuel Pérez sin los que no hubiera sido posible la realización de este trabajo. Mis agradecimientos a M^a Luz, Paloma y Lola por su colaboración. Gracias a Víctor, que ha sido un buen compañero.

Agradezco a la Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo de la Junta de Andalucía por la concesión de la beca predoctoral FPDJ de la que he disfrutado.

Debo agradecer a Baltasar por su cordial trato y a los demás técnicos del CICT de la Universidad de Jaén así como a los técnicos del CIC de la Universidad de Granada: Laura, M^a del Mar, Miguel Ángel, Elena, etc. y a todos los que en alguna medida han contribuido al trabajo realizado.

Mi más sincero agradecimiento hacia el profesor Antonio Bianchi, del *Dipartimento di Chimica «Ugo Schiff»* (Florencia), con quien tuve la oportunidad de realizar mi estancia predoctoral; por el apoyo recibido tanto en el campo científico como personal.

A mis hermanas que no en pocas ocasiones han sufrido mi ausencia. A mi madre que me ha brindado el mejor apoyo. A tí, M^a José, por ser tan especial y paciente conmigo.



A quien me demuestra cada día que no hace
falta estar presente para acompañar en el
camino



ÍNDICE

SUMMARYi

CONCLUSIONSxi

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN SUSPENSIÓN O DISOLUCIÓN	2
2. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS	7
3. NANOTUBOS DE CARBONO.....	9
3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	12
4. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS EN NANOTUBOS DE CARBONO	18
5. OBJETIVOS	26
6. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA.....	29
7. REFERENCIAS.....	31

CAPÍTULO 2. FUNCIONALIZACIÓN PRIMARIA

1. INTRODUCCIÓN	39
2. EXPERIMENTAL	41
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4. CONCLUSIONES	62
5. REFERENCIAS	63
6. APÉNDICE A	67

ÍNDICE

CAPÍTULO 3. FUNCIONALIZACIÓN CON HBPEI. PREPARACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS.

1. INTRODUCCIÓN	81
2. EXPERIMENTAL	93
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS HBPEI	98
3.2. ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS HBPEI	103
3.3. NOMENCLATURA	106
3.4. RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE INSERCIÓN DE HBPEI	108
3.5. NATURALEZA DEL ENLACE ENTRE LAS HBPEI Y LOS MWCNT	118
3.6. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS	127
4. CONCLUSIONES	130
5. REFERENCIAS	133
6. APÉNDICE B	137

CAPÍTULO 4. CAPTURA DE IONES METÁLICOS

1. INTRODUCCIÓN	143
2. EXPERIMENTAL	145
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	151
3.1. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS HBPEI/H ⁺	158
3.2. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS MW/OP(30)-HBPEI/H ⁺	167
3.3. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS HBPEI/IÓN METÁLICO.....	169
3.3.1. SISTEMAS HBPEI/Pd(II).....	170
3.3.2. SISTEMAS HBPEI/Ni(II)	174
3.4. RETENCIÓN DE IONES METÁLICOS	178
3.4.1. CINÉTICAS DE RETENCIÓN DE IONES METÁLICOS.....	179
3.4.2. ISOTERMAS DE RETENCIÓN DE IONES METÁLICOS	181
4. CONCLUSIONES	186

5. REFERENCIAS189

CAPÍTULO 5. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

1. INTRODUCCIÓN193

2. EXPERIMENTAL194

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....198

4. CONCLUSIONES219

5. REFERENCIAS221

6. APÉNDICE C225

CONCLUSIONES233

ANEXO I. APORTACIONES235

SUMMARY

The work of this Ph.D. deals with the preparation of metal nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The procedure to reach this goal consists of four sequential stages (Figure 1).

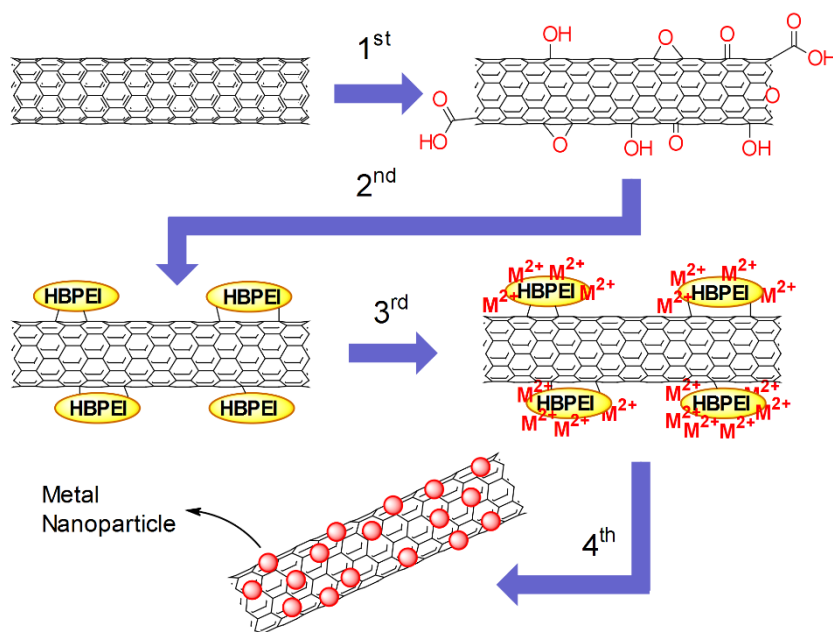


Figure 1. A general diagram of the work

1. Primary functionalization of the MWCNTs with oxygen containing groups (first stage).
 2. Secondary functionalization of the oxidized and pristine MWCNTs by covalent bound of hyperbranched polyethyleneimines (HBPEIs). This stage results in MWCNT/HBPEI hybrid materials (second stage).
 3. Complexation of metal ions (Ni^{2+} , Pd^{2+} and Pt^{2+}) by the HBPEI of the MWCNT/HBPEI hybrid materials (third stage). The result of this stage is the formation of MWCNT/HBPEI/M hybrids.
-

4. Reduction of the metal ions of the MWCNT/HBPEI/M hybrids to render metal nanoparticles on the carbon nanotube surfaces (fourth stage).

The Ph.D. report consists of one introduction and four chapters which are devoted to the four stages shown in Figure 1. A short synopsis of these four chapters is included in this summary.

First stage. The primary functionalization of carbon materials is crucial for many applications. In this case the functionalization deals with fixing oxygen containing groups which can be further used as an intermediate for a secondary functionalization with polyamines, which is the second stage of this work. Thus, the oxygen has been fixed by treating the MWCNTs with several oxidants. The aim is to reach large amounts of oxygen containing groups on the surface of the MWCNTs. In addition, the results are compared with those obtained with a carbon black (CB). Thus, the functionalization of both carbon materials by treatment with ozone in basic solution is studied. The use of ozone at basic pHs is based in that in these conditions ozone results into hydroxyl radicals whose reduction potential is very high ($E^\circ = 3.06 \text{ V}$). Therefore it is expected that this treatment fixes a large amount of oxygen containing groups. The results of the degree of functionalization obtained by this treatment have been compared to those obtained by ozone in gas phase and by cold oxygen plasma (Figure 2).

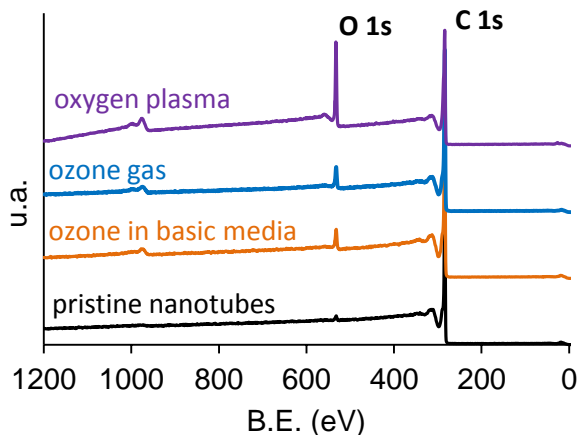


Figure 2. XPS spectra of the pristine nanotubes and of these treated with ozone and oxygen plasma

The oxidation with ozone in basic solution seems to be kinetically restricted. As a consequence, the degree of oxidation in this medium is smaller than expected and also smaller than this of ozone gas, in spite of the larger oxidation capacity of the former. The oxygen containing groups fixed by these two treatments are mainly attached to defects of the nanotubes. Moreover, no modification of the graphene layers and no porosity result from these treatments so that the structure of the nanotubes remains unaltered. Of the three oxidation methods used, the oxygen plasma treatment stands out in the content of oxygen groups fixed to both carbon materials, as it is by far more effective, although some of these groups have relatively low thermal stability. Nevertheless, this treatment mainly fixes the oxygen groups on the walls of the nanotubes. This means that the structure, and hence the properties of these materials, are changed as a consequence of the functionalization.

Second stage. The functionalization of carbon materials with well-defined chemical functions is a relevant objective as it allows combining the specific physic-chemical characteristics of the carbon materials with those of other chemical species. These species provide to the carbon materials additional

characteristics and allow building up complex structures which pave the way for new technological applications. Thus, the objective of this stage is the preparation of carbon materials/HBPEI hybrid materials. The amine functions of the HBPEIs are expected to confer, to these hybrid materials, a large amount of complexing functions able of capturing metal ions from solution. Moreover, it is also expected that some of these amine functions are used to covalently bind the HBPEI to the carbon materials.

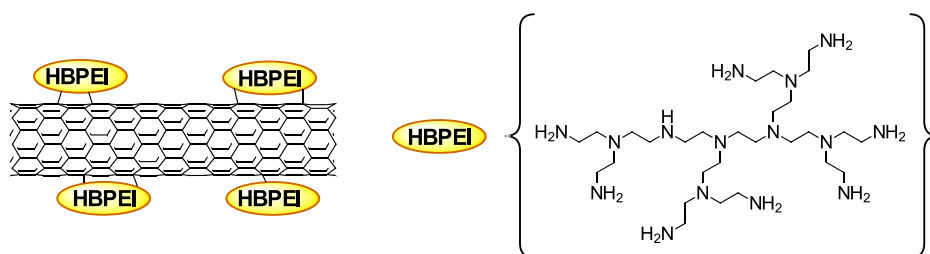


Figure 3. Drawing of the nanotubes functionalization with polyamine

Thus, the objective of this stage is to set up an efficient procedure to covalently bind the HBPEI to both MWCNTs (Figure 3) and CB. The pristine carbon materials and those with oxygen containing groups, prepared in the first stage, have been used for this purpose. Moreover, the influence of esterifying the carboxylic groups (of the oxidized carbon materials) in the degree of functionalization with HBPEI is also considered. Two HBPEIs of different mean molecular weights have been used. The results provide the knowledge to choose the experimental conditions that yield the hybrid materials with the largest degree of functionalization with HBPEI.

The polymeric amines selected to react with the oxidized carbon supports are two HBPEIs of mean (number) molecular weights $M_n = 600$ and 1800 whose structural characterization by ^{13}C -RMN has shown that both products have low molecular weight dispersion and a relatively open molecular structure (which is advantageous for the coordination of metal ions) as revealed by a medium degree of branching. The studies of the thermal stability of the two polyamines show that

both are stable up to 200 °C which allows the reaction of covalent fixing of the carbon materials to be carried out in a wide range of temperature.

Following a standardized procedure (treatment with HPBEI in refluxing methanol for 24 h), the amount of polyamine bound to the carbon supports has been checked for the different oxidized materials generated in the first stage, as well as for the parent MWCNTs and CBs. It is worth mentioning that both pristine materials are able of fixing the HBPEIs in significant extension, larger in MWCNTs (8.1 % by weight) than in CB (1.3 %). This is due to the reaction of the amines with the oxygen containing groups of the pristine materials and, probably in more extension, with the irregularities and defects of the carbon materials. The degree of functionalization with polyamine fixed in the MWCNTs is larger than in the CB which is related to the former has a larger surface area than the latter (240 and 20 m² · g⁻¹, respectively). Nevertheless, the degree of functionalization per unit of surface area of the MWCNTs (0.37 mg · m⁻²) is smaller than this of the CB (0.66 mg · m⁻²) in agreement with the smaller reactivity of the nanotubes. Thus, in all the reactions of both carbon materials the degree of functionalization with HBPEI per gram is larger in the MWCNTs while the degree per surface area is smaller.

The study of the degree of functionalization with HBPEI of the oxidized carbon materials obtained in the first stage shows interesting results. Thus, it is observed in both carbon materials that the smallest functionalization is reached in those samples oxidized with ozone in basic medium. Larger functionalizations are reached in the samples oxidized with ozone gas (11.3 % by weight) although the largest degrees of polyamines are reached in those samples oxidized with oxygen cold plasmas. This trend is closely related to the oxygen content of the oxidized carbon materials. Nevertheless, these samples obtained by the treatment with plasma, although their degrees of functionalization with the polyamines are the largest, contain smaller amounts of polyamines than expected according to their

degrees of oxidation. This is due to some amounts of the oxygen fixed by the plasma treatments are labile so that it is released under the experimental conditions of the reaction between the polyamines and the carbon materials. It is important to point out that the esterification of the carboxyl groups of the oxidized carbon materials does not improve the degree of functionalization with the polyamines but on the contrary there is a decrease of polyamine bound in most cases.

The strength of the carbon material-HBPEI interaction is shown because the hybrid materials do not lose the polyamine after the intensive thermal treatments with methanol (a hydroxylic polar solvent) they are subjected to. In addition XPS spectra also show a covalent interaction in the hybrids between the polyamine and the carbon materials. Thus, the analysis of the N 1s and C 1s high resolution XPS spectra suggests that this covalent interaction is produced by the formation of imine and imide groups. It is expected that, once the hybrids are formed, the molecular properties of the polyamines are preserved as only a minor part of the amine groups of the polyamines are used to anchor them to the carbon materials. Among these properties, the acid-base characteristics of the polyamines are crucial for the objective of this work as if they are kept on the hybrids, the complexing properties for metal ions (stage 3) are preserved. The comparison of the acid-base titrations of the HBPEIs and of the hybrid materials supports that these characteristics of the polyamines remains unchanged on the hybrid materials.

Third stage. The aim of this stage is to take advantage of the polyamine characteristics that are preserved in the hybrid materials prepared in the former stage. In particular, the aim is to use the complexing characteristics of the HBPEIs in the hybrids in order to capture the highest possible amounts of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) from aqueous solutions by means of complexation reaction. This task has

required the previous analysis of the reactivity of the HBPEI/H⁺ and of the HBPEI/metal ion systems.

The analysis of the former allows obtaining the species distribution diagrams. These diagrams render information to avoid the competition between H⁺ and metal ions in the complexation reactions. Moreover these diagrams are very useful to select the appropriate conditions to avoid metal precipitations during the complexing reactions. The analysis of the experimental data obtained from the HBPEI/H⁺ titrations has been carried under the assumption that the complexing basic unit of the HBPEI is the diethylenetriamine fragment of the polymer. The results show a sequential protonation of the several nitrogen groups of the polyamines and that not all of them are protonated but only an 82 %.

The potentiometric study of the HBPEI/metal ions complexing reactions has been carried out for aqueous solutions of Pd(II) and Ni(II). Unfortunately the HBPEI/Pt(II) reaction is so slow (a purely kinetic effect) that it does not allow obtaining reliable data. It is also assumed that the complexing basic unit of the HBPEI is the diethylenetriamine fragment. The results show that in the case of Pd(II), a large reactivity of the [PdCl₄]²⁻ with the polyamines is revealed. This is due to the very high stability of the mono-, bi- and tri-coordinated complexes with the diethylenetriamine fragment. As a consequence, a sequestration of the metal ion in solution close to a stoichiometry of 1:1 of diethylenetriamine:Pd(II) is achieved. The reactivity of Ni(II) with the polyamines is much smaller than this of Pd(II) and almost the same in all the pH values. This is due to Ni(II) forms complex hydroxy species, at mild-high pH values, which are soluble. Thus, there is a competition between the formation of complexes with the diethylenetriamine fragment and these hydroxy species.

The potentiometric studies described above rendered the most appropriate experimental conditions for the adsorption of the metal ions by the hybrid materials. The kinetics of these adsorptions by the pristine carbon nanotubes and by some selected hybrid materials were measured at these experimental conditions. The selected hybrid materials were these having the largest amounts of polyamines. The kinetic experiments allow determining the equilibrium times, the rate constants and the maximum adsorption capacities of the materials. The data show that the adsorption kinetic of platinum is much slower than these of the other two ions, in agreement to the previous data of the HBPEI/ions system already commented.

The equilibrium times obtained from the kinetics were used to set up the conditions to obtain the adsorption isotherms of the metal ions on the selected hybrid materials. The experimental data were fitted to the Langmuir equation to determine the adsorption capacities, X_m .

Sample ^(a)	X_m (mmol g ⁻¹)		
	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)
MW	0.19	0.42	0.02
MW/OP(30)	0.18	0.23	0.01
MW/OP(30)-600	0.78	0.75	0.15
MW/OP(30)-1800	1.16	0.97	0.20

^(a) MW: pristine nanotubes, MW/OP(30): plasma oxidized carbon nanotubes, MW/OP(30)-600: hybrid based on the HBPEI(600) and MW/OP(30)-1800: hybrid based on the HBPEI(1800).

The data in the table show that the X_m values depend on the metal ion and on the adsorbent. The pristine nanotubes adsorb much smaller amounts of ions than the hybrid materials. Indeed, this is due to the complexing capacity of the polyamines of the hybrids. Moreover the adsorption capacities of the hybrid materials follow the same trend to this of the metal ion/polyamine equilibrium constants, which have been previously determined. In addition it is worth mentioning that the

highest amounts of Pd(II) and Pt(II) adsorbed (1.16 and $0.97 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) are really relevant and larger than those reported.

Forth stage. The last stage of the work deals with obtaining the metal nanoparticles supported on the MWCNTs. The reduction of the metal ions captured by the MWCNTs/HBPEI hybrid materials has been carried out for this purpose. The reduction has done by two methods: *i)* by treating the MWCNTs/HBPEI/Metal hybrids with aqueous NaBH_4 and *ii)* by hydrogen cold plasma. The hybrids subjected to these treatments are based on the polyamine of mean molecular weight 1800 and contain Pd or Pt in ratios between 0.4 and $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ of hybrid material. The preparation of these hybrids was based on the data obtained in the third stage of this work. The degree of reduction was analyzed by XPS and the formation of nanoparticles on the surface of MWCNTs was studied by ultra high resolution electron microscopy (UHRTEM).

In relation to the samples containing Palladium, the XPS spectra show that the reduction results in three Pd species, namely Pd(0) on a graphitic surface, Pd(0) electronically modified by the presence of oxygen and Pd(II). The degree of reduction reached by both reduction treatments is similar (around 60 %) and it is not dependent on the metal content on the hybrid. In spite of this the Pd species distribution depends on the treatment so that the samples reduced by NaBH_4 have the largest amount of Pd(0) on the surface of the MWCNTs.

The NaBH_4 treatment of the samples containing Platinum always results, in addition to the reduction of the metal, in an increase of oxygen. Nevertheless the plasma treatment produces a decrease of oxygen as a consequence of the reaction of oxygen containing groups with the hydrogen plasma species. The degrees of reduction of Platinum by both methods are smaller than these of Palladium and additional thermal treatment is needed to reach similar degrees of reduction to those of Palladium.

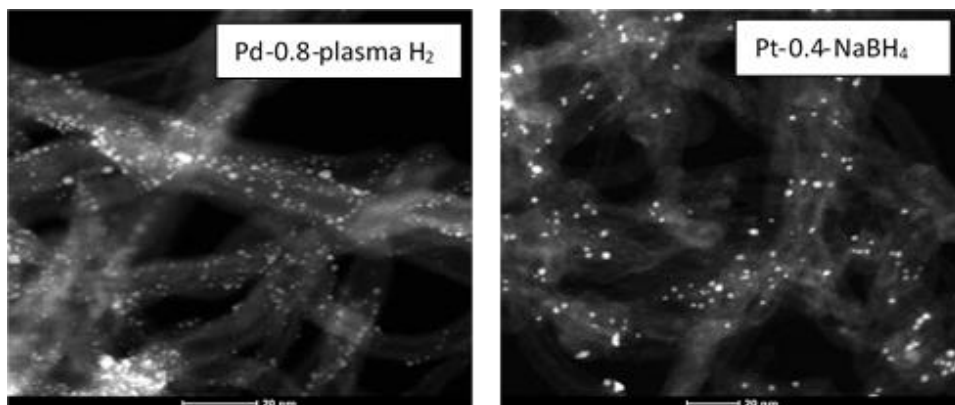


Figure 4. UHRTEM pictures showing the nanoparticles on the carbon nanotubes.

In any case, both treatments result in the formation of metal nanoparticles on the surface of MWCNTs as it is shown in the two selected pictures of Figure 4. The nature of the metal nanoparticles has been checked by EDX. The analysis of the images from UHRTEM gave the metal particle distributions and the mean particle sizes. A large majority of all the samples contain nanoparticles with mean particle size smaller than 1 nm (they are considered as ultra-small) or very close to this value. Moreover the particle size distributions do not show sizes larger than 2 nm except on these sample thermally treated.

An important aspect of the formation of the nanoparticles on the carbon nanotubes is that the electronic properties of the support are changed. Thus, the valence band spectra of the pristine nanotubes shows a non-conductor behavior which is turned to a metallic one in the case of the nanotubes containing metal nanoparticles. Moreover, the carbon nanotubes containing Platinum nanoparticles behave as electro-catalysts for the methanol oxidation reaction, which is a process of high interest for the development of direct-methanol fuel cells. The electrochemical surface area (ESA) of these catalysts depends on the reduction procedure. They show ESA values similar to those of other carbon-

supported Pt nanoparticles, but they stand out because of the remarkable stability of these ESA values during accelerated potential cycling tests, in particular the samples obtained by hydrogen plasma treatment, whose ESA scarcely decreases after one thousand cycles.

CONCLUSIONS

- The cold plasma treatment is the most efficient of the three methods used for the oxidation of MWCNTs and CBs. Nevertheless, part of the oxygen fixed by this treatment is labile.
 - The degrees of functionalization of the CBs are larger than those of the MWCNTs due to higher reactivity of the former.
 - The ozonization treatments fix oxygen containing groups in irregularities and defects of the carbon materials. The treatment with oxygen cold plasma fixes oxygen also on the nanotube walls and on the graphene sheets of the CB.
 - The tree oxidation treatments do not alter the carbon structures.
 - The treatment of the carbon materials at mild temperature with a methanol solution of the polyamines allows fixing the HBPEIs on these materials.
 - The amounts of polyamines fixed on the oxidized carbon materials depend on the oxygen content of the samples.
 - The amounts fixed by the sample oxidized with oxygen plasma are smaller than expected due to some of the oxygen groups are labile, so that they evolve under the reaction conditions.
 - The degree of functionalization with HBPEIs per unit of surface area of the CB is larger than this of the MWCNTs in agreement with the larger reactivity of the former.
-

- The binding of the polyamines to the carbon materials is mainly produced through imine and imide groups.
 - The acid-base and the complexing characteristics of the HBPEIs are properly described under the assumption that the basal unit of the HBPEI is the diethylenetriamine fragment.
 - The acid-base and complexing characteristics of the HBPEIs are preserved in the *carbon materials/HBPEI* hybrids.
 - The metal ion adsorption capacities of the hybrid materials are determined by the *metal ion/polyamine* equilibrium constants.
 - The reduction degrees of Palladium by both methods are larger than those of Platinum. Moreover, the degrees of reduction are not dependent on the metal content on the hybrid.
 - The procedures described in this report allow obtaining very small metal nanoparticles (mean particle size $\leq 1\text{nm}$) supported on the MWCNTs.
 - The MWCNT-supported Pt nanoparticles proved to be electrocatalytically active materials with outstanding stability for the oxidation of methanol under acidic conditions.
-

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El término nanopartícula hace referencia a partículas discretas con al menos una de sus dimensiones en el rango comprendido entre 1 y 100 nm.^[1] Hoy en día existe un interés creciente en la preparación de nanopartículas metálicas debido a que las propiedades que dependen de su tamaño llevan consigo que estas partículas presenten un comportamiento intermedio entre el metal a nivel macroscópico (*bulk*) y a nivel atómico. Así, si una partícula de cualquier elemento metálico se reduce en una, en dos o en las tres dimensiones, en una extensión tal que la movilidad de los electrones se restringe firmemente, comienzan a aparecer fenómenos de cuantización debido a que los electrones en estas circunstancias no siguen las leyes clásicas de la física basadas en comportamientos estadísticos de un conjunto infinito de átomos agrupados en las tres direcciones del espacio. Por el contrario, estos obedecen a las reglas que la mecánica cuántica utiliza para describir átomos o moléculas. Por ello, las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas son enormemente diferentes de las del metal en su conjunto tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo.^[2] Como consecuencia de ello las nanopartículas metálicas presentan propiedades y comportamientos muy particulares que las hacen especialmente atractivas en campos relacionados con las áreas que hoy en día se denominan de nanociencia y nanotecnología, cuyos ámbitos de estudio y aplicación están relacionados con la preparación de materiales útiles en diversas aplicaciones como, entre otras; la electrónica, optoelectrónica,^[2] catálisis,^[3] almacenamiento de energía,^[4] y como sensores.^[5]

Así, por ejemplo, K. Tanabe^[6] ha estudiado el comportamiento optoelectrónico de nanopartículas de un amplio conjunto de elementos y mostrado que aquellas de Ag, Al, Au, y Cu presentan una elevada actividad óptica, muy superior a las de otros metales, en un amplio margen de longitudes de onda. Por otra parte, las propiedades electrónicas de las nanopartículas tienen múltiples aplicaciones dado que se puede fabricar con ellas una amplia variedad de nanodispositivos electrónicos,^[7] con aplicaciones en sistemas biológicos, fotónicos, magnéticos, y «*nanoimprinting*». En cualquier caso, cabe mencionar que una de las aplicaciones más importantes, por el frecuente uso que se hace así como por la variedad de sistemas en los que se aplica, está relacionada con el campo de la catálisis tanto en catálisis homogénea como heterogénea.^[3] Por otra parte, las necesidades de la sociedad en lo que concierne al suministro de energía hacen que se necesiten sistemas estables y reproducibles de la misma. Como es sabido, hoy en día existen muchas fuentes energéticas, cada una de ellas con sus ventajas e inconvenientes, si bien se es consciente de que los combustibles fósiles y la energía nuclear, cada una de ellas por razones distintas, presentan fechas de caducidad. En este sentido el hidrógeno es un vector energético ideal que puede ser generado mediante energías renovables y cuyo almacenamiento se requiere para un uso adecuado. En este punto es en el que las nanopartículas metálicas tienen una importancia extraordinaria como agentes de almacenamiento^[8, 9] si bien asimismo presentan una gran utilidad como agentes^[10] transformadores de energía, particularmente la energía solar.

1. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN SUSPENSIÓN O DISOLUCIÓN

En general se puede considerar que existen dos formas generales de obtención de nanopartículas metálicas dispersas en disolventes: por procedimientos físicos

o de arriba-abajo (*top-down*) y por procedimientos químicos o de abajo-arriba (*bottom-up*).^[11] El primer tipo de procedimientos presenta la ventaja de que permite la obtención de cantidades elevadas de nanopartículas pero presenta el inconveniente de que el tamaño de las mismas no es uniforme y su control es difícil. Sin embargo los métodos químicos permiten obtener nanopartículas uniformes dispersas en disolventes con tamaños controlados pero, sin embargo, las cantidades que se obtienen son muy pequeñas (muy inferiores al gramo).^[12]

Los procedimientos químicos de obtención de nanopartículas metálicas están basados en la reducción química, mediante los reactivos apropiados, de los precursores metálicos que son estabilizados en la disolución mediante diversos procedimientos que habitualmente están relacionados con moléculas orgánicas que en muchas ocasiones actúan como ligandos. El control del tamaño, composición y morfología de las nanopartículas es un objetivo ampliamente perseguido con el objetivo de ajustar las propiedades de las mismas. Además las moléculas orgánicas que se utilizan permiten solubilizar las nanopartículas a la vez que imparten resistencia a la agregación.

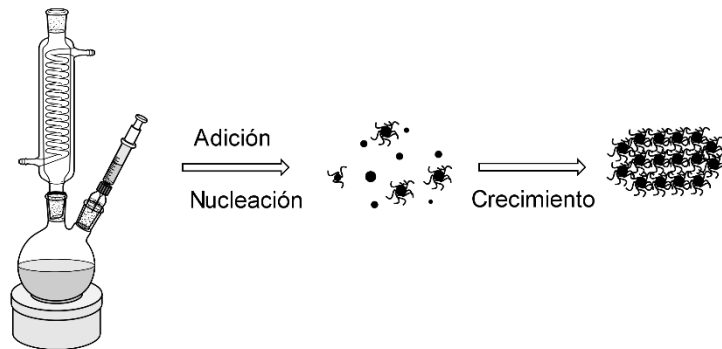


Figura 1. Esquema de obtención de nanopartículas esféricas mediante el procedimiento de descomposición térmica.^[12]

Mediante estos procedimientos se han obtenido nanopartículas metálicas con variadas formas y tamaños. Así, se han obtenido nanopartículas metálicas esféricas monodispersas,^[12] pero asimismo se han preparado con multitud de

CAPÍTULO 1

formas^[13] incluidos hilos o barras^[14, 15] e incluso se han obtenido conteniendo más de un componente metálico.^[16]

Los métodos químicos que se utilizan para la obtención de nanopartículas esféricas están basados en la química coloidal de reacciones en disolución mediante tres procedimientos denominados: reducción, descomposición térmica y proceso sol-gel.^[12, 17-20]

El primero de los procesos se basa en la reducción de sales metálicas atrapadas en nanorreactores constituidos por micelas inversas formadas por microemulsiones de agua en aceite estabilizadas mediante un surfactante. El proceso de reducción utiliza borohidruro sódico, hidrógeno o alcohol (procesos poliol) obteniéndose partículas de diversos metales.^[21-25] El segundo de los procedimientos consiste en la descomposición térmica de compuestos organometálicos o complejos metal-surfactante en disoluciones que contienen surfactantes que estabilizan las nanopartículas. Un esquema del sistema de reacción y del proceso que ocurre en el mismo se recoge en la Figura 1. Como se observa en dicha figura, es un sistema a reflujo en el cual se inyecta el compuesto organometálico el cual descompone por efecto de la temperatura dando lugar a nanopartículas que son inmediatamente estabilizadas por el surfactante impidiendo parcialmente su aglomeración. Así resultan nanopartículas estabilizadas que interaccionan entre sí mediante el surfactante sin llegar a agregarse.

El proceso sol-gel en medio acuoso lleva consigo la hidrólisis y condensación de precursores como tetrametoxisilano $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS) o tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) en disolución acuosa y es muy utilizado para la obtención de diversas nanopartículas. Sin embargo, un medio no acuoso para la obtención de partículas metálicas es poco utilizado ya que presenta serios inconvenientes, pues es difícil conseguir un medio homogéneo y además el proceso es muy rápido de

modo que no se controla fácilmente el tamaño de cristal. Por ello se suele utilizar con más frecuencia para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos.

Como se sabe, las propiedades de las nanopartículas dependen de su naturaleza, tamaño, estructura y morfología. Por ello se han desarrollado procedimientos para controlar estos parámetros con el objetivo de alcanzar los requerimientos necesarios para cada aplicación en particular. Esto ha dado lugar a una espectacular variedad de nanopartículas metálicas con diferentes formas y patrones mediante métodos físicos (*top-down*), químicos (*bottom-up*) y biológicos. Los métodos de síntesis físicos y químicos son en general similares a los descritos para las nanopartículas esféricas, si bien se introducen variantes para alcanzar el objetivo deseado.^[13] Así, los métodos químicos en suspensiones coloidales llevan consigo la reducción de sales de metales mediante procedimientos químicos, fotoquímicos, electroquímicos, térmicos o sonoquímicos de los compuestos metálicos en disolución acuosa o en disolventes orgánicos en presencia de una amplia variedad de aditivos como surfactantes, ligandos o polímeros. Por tanto, nos encontramos con muchas y variadas estrategias que llevan consigo un gran espectro de reactivos y condiciones de reacción para obtener nanopartículas con morfologías controladas. Sin embargo, en general no se han encontrado relaciones directas entre la estrategia empleada y la morfología de la partícula. A continuación se comentan algunos de los procedimientos más habituales.

Mediante el método denominado Crecimiento Favorecido por Semillas Preformadas (*Preformed-Seed-Mediated Growth*) se han obtenido una gran variedad de nanopartículas metálicas.^[13, 26-30] En este procedimiento, inicialmente se obtienen pequeñas partículas de metal mediante reducción de los iones. Estas partículas, denominadas partículas-semilla, se añaden en una etapa posterior a las disoluciones de «crecimiento» que contienen el mismo o diferente ión metálico a la vez que otros aditivos dopantes o ligandos. Entonces los iones

metálicos de las disoluciones de «crecimiento» son reducidos en la superficie de las *partículas-semilla*. Este procedimiento es utilizado para obtener nanopartículas metálicas con una gran variedad de formas tales como lineales, angulares, ramificadas, planas y tridimensionales.

Otro método es el denominado Método de Reducción a Elevada Temperatura el cual emplea compuestos (ácido cítrico, alcoholes, DMF o PVA) que a temperatura ambiente no son capaces de reducir a iones metálicos, pero que sin embargo a elevada temperatura sí lo son.^[13, 31, 32] En la mayoría de las ocasiones, dichos compuestos actúan no sólo como agentes reductores, sino también como disolventes y estabilizantes. Lógicamente, la temperatura a la que se lleva a cabo la reducción depende de los potenciales redox del ión y del agente reductor.

Un método ampliamente utilizado para la obtención de nanopartículas metálicas con formas de varilla, hilo o tubo es el denominado procedimiento Medio/Plantilla Confinado Espacialmente en el cual la plantilla se utiliza como andamio y los iones metálicos son reducidos cuando están confinados en el volumen de la plantilla el cual sirve para controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas dando lugar a nanopartículas con la morfología complementaria de las plantillas. Como plantillas se utilizan sustancias inorgánicas como nanotubos de carbono, membranas porosas o películas de alúmina, pero asimismo se utilizan estructuras sintéticas tipo micelas, microemulsiones, liposomas, macromoléculas biológicas e incluso virus.^[13, 32-35]

Se utilizan asimismo métodos electroquímicos que presentan la ventaja de que se puede utilizar para una gran variedad de metales. A veces se utilizan plantillas que son materiales nanoporosos como por ejemplo óxidos de aluminio anodizados. La deposición electroquímica se lleva a cabo cubriendo una de las caras de la membrana con una película metálica que actúa como cátodo. Cuando los iones metálicos adecuados son reducidos electroquímicamente se depositan

en los poros de las membranas. El tamaño de las partículas metálicas se puede controlar variando diversos parámetros como el potencial, la temperatura, el tiempo o el tipo de surfactante; y al finalizar el proceso las nanopartículas son liberadas de la plantilla mediante procedimientos fisicoquímicos.^[13, 36, 37]

La reducción de disoluciones del precursor conteniendo un agente donador electrónico mediante procesos fotoquímicos utilizando radiación UV es un procedimiento relativamente sencillo que ha permitido la obtención de nanopartículas de diversos metales con formas controladas.^[38, 39] Una variante del método, que resulta más rápida y eficiente, consiste en un procedimiento mixto químico/fotoquímico de reducción del precursor. Finalmente, cabe hacer mención al hecho de que se han utilizado igualmente materiales de tipo biológico, como enzimas y péptidos, plantas, extractos de plantas, hongos y otros microorganismos como agentes para la reducción de los iones metálicos y la formación de nanopartículas metálicas con morfologías muy variadas como esferas, triángulos, pentágonos, cuadrados y rectángulos; entre otras. Estos procedimientos presentan la gran ventaja de ser relativamente baratos, simples y respetuosos con el medio ambiente; si bien la mayoría de ellos resultan en nanopartículas metálicas esféricas o mezclas de diversas geometrías a la vez que la distribución de tamaño de partícula es muy amplia.^[13]

2. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS

Los procesos descritos con anterioridad permiten obtener nanopartículas metálicas en disolución las cuales tienen utilidad en una cantidad elevada de aplicaciones ya mencionadas.^[40] En algunas de estas aplicaciones, como en catálisis homogénea, las nanopartículas pierden sus características debido a que

se sinterizan o aglomeran. Asimismo, sus aplicaciones en suspensiones líquidas están limitadas debido a las dificultades de separación de los productos de la reacción y a la dificultad de reciclado del catalizador. Por ello, con el objetivo de eliminar estos inconvenientes, las nanopartículas metálicas se obtienen con frecuencia soportadas sobre diversos sólidos, (carbones activos, nanotubos de carbono, grafeno, óxidos metálicos y zeolitas) o estabilizadas mediante polímeros.^[41-44]

Las nanopartículas metálicas soportadas son ampliamente aceptadas como un tipo muy importante de catalizadores industriales que están relacionados con tecnologías muy versátiles en diversos procesos como son la industria petroquímica, la eliminación de contaminantes producidos por los procesos de combustión, los sensores químicos y la manufactura en química fina. Existe un conjunto de criterios básicos a considerar para soportar catalizadores metálicos sobre sólidos, como son la interacción catalizador soporte, la resistencia a la sinterización, la accesibilidad de los sitios activos, la resistencia mecánica, el área superficial, la estabilidad e inercia química así como el coste de los mismos. Entre los procedimientos más frecuentes para soportar las nanopartículas metálicas en los sólidos se utilizan el método de impregnación incipiente o mediante cambio iónico que constituyen procesos ampliamente establecidos.^[45, 46] Estos métodos son muy simples y mediante ellos se obtienen muy buenos resultados para la producción a gran escala de las nanopartículas metálicas soportadas. Sin embargo habitualmente resultan en distribuciones muy heterogéneas y con formas no controladas. Es por ello por lo que se han desarrollado otros procedimientos con el objetivo de obtener distribuciones estrechas de nanopartículas metálicas soportadas sobre diversos sólidos, entre ellos los nanotubos de carbono.

3. NANOTUBOS DE CARBONO

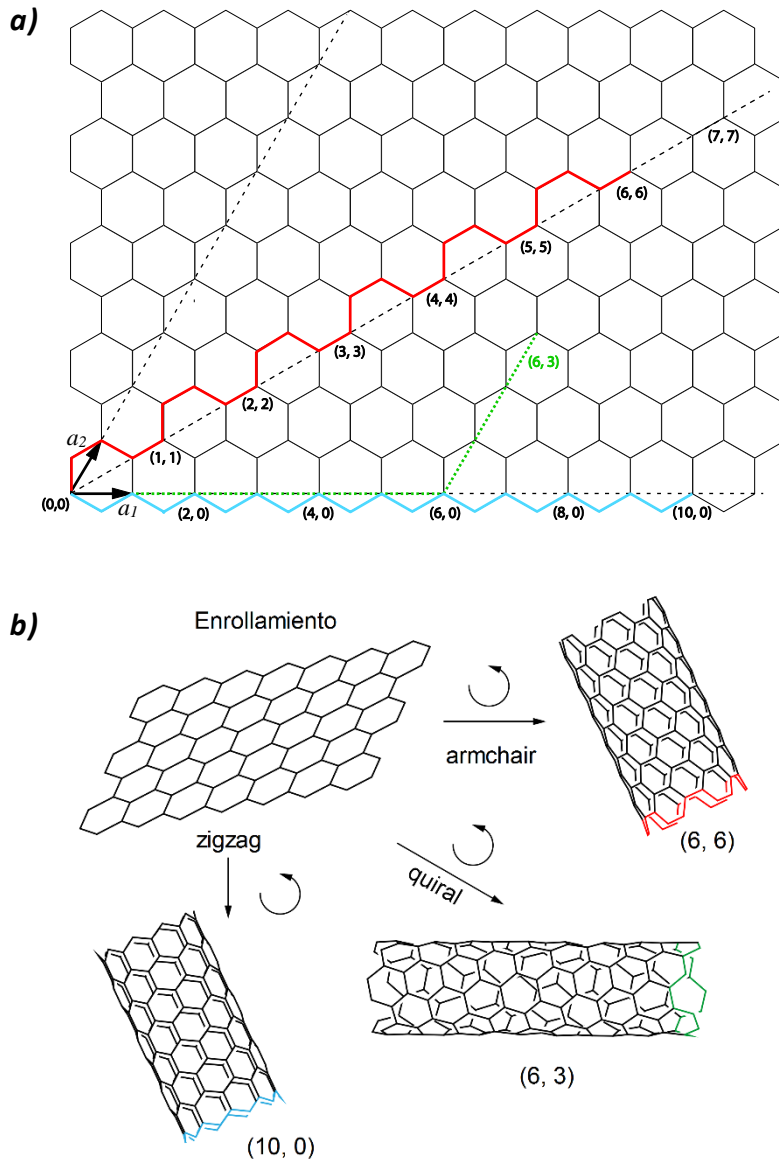


Figura 2. *a)* Definición de los índices (n, m) y *b)* enrollamiento de la lámina de grafeno

Los nanotubos de carbono se pueden considerar como láminas de grafeno enrolladas que dan lugar a formas cilíndricas. Dependiendo del número de láminas a los nanotubos se les denomina de pared única (SWCNT), los que se encuentran formados por una sola lámina, o de pared múltiple (MWCNT), los que

están formados por varias láminas. En este último caso, la distancia entre dos láminas consecutivas es típicamente 0.340 nm, ligeramente superior a 0.335 nm que es la distancia interlaminar del grafito.

En la Figura 2 se recoge un esquema de una lámina de grafeno conteniendo los dos vectores unitarios \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . Como se ha indicado los SWCNT contienen una única lámina de grafeno cuyo enrollado se puede producir de diversas formas, de modo que puede dar lugar a tres tipos estructurales de nanotubos.^[47-50] Así los denominados nanotubos tipo zigzag se producen mediante el enrollado de la lámina de forma paralela al vector unitario \vec{a}_1 , y el nombre hace referencia al hecho de que el borde ideal de un nanotubo abierto resulta en zigzag. Los nanotubos tipo sillón (*armchair*) resultan cuando el eje de enrollado de la lámina se gira 30° con respecto al vector \vec{a}_1 o también se pueden considerar formados cuando la lámina se enrolla de forma paralela a la bisectriz de los dos vectores unitarios. Al tercer tipo se le denomina *quiral*, y se produce si el ángulo que forma el eje de enrollado de la lámina de grafeno con el vector \vec{a}_1 está comprendido entre 0° y 30°. Este último tipo se caracteriza por la existencia de una línea paralela al vector unitario \vec{a}_1 que gira en espiral alrededor del tubo lo cual origina que existan dos enantiómeros y de ahí su denominación. Dependiendo de la quiralidad los SWCNT pueden tener carácter metálico o comportarse como semiconductores con intervalos prohibidos («*gaps*») relativamente grandes (0.5 eV) o pequeños (10 meV).

Como se ha indicado con anterioridad, los MWCNT están formados por un conjunto de láminas de grafeno concéntricas, existiendo desde dos láminas hasta más de cincuenta si bien la gran mayoría contiene un número menor. Su diámetro interno suele oscilar entre 1.2 nm y varios nanómetros de modo que un límite superior del mismo no existe, si bien las estructuras con espacios vacíos grandes son intrínsecamente inestables y por ello son poco probables. Las distancias interlaminares son constantes (0.340 nm) aunque una secuencia entre ellas tipo

ABAB es poco probable y sólo aparecerá en áreas limitadas. Ello es debido a que el número de átomos en cada lámina no es el mismo, sino que aumenta conforme la lámina es más externa. Así, para una distancia entre láminas de 0.340 nm la longitud de la circunferencia de dos láminas consecutivas difiere en 2.14 nm. El tipo de interacción π - π , que es predominante en el grafito, en los MWCNT está limitado a pequeñas áreas de modo que la interacción interlaminar predominante es muy débil, de tipo van der Waals. Esto significa que las estructuras de estos nanotubos son ampliamente independientes unas de otras y por tanto pueden ser de tipos muy variados.

Tanto los SWCNT como los MWCNT tienen propiedades mecánicas extraordinarias aunque es necesario hacer mención al hecho de que la medida precisa de las mismas es relativamente compleja por la dificultad de aislar un único tipo de nanotubo y porque los procedimientos de medida ha sido necesario adaptarlos a la escala de los nanotubos. Estos hechos asimismo llevan consigo que en algunos casos aparezcan valores muy diferentes de una misma propiedad. Así por ejemplo, aparecen valores del módulo de elasticidad, o módulo de Young, en el intervalo 0.4-4.15 *TPa* para SWCNT. En cualquier caso, la mayoría de los valores para nanotubos de 1 nm de diámetro se encuentran en el intervalo 1.0-1.25 *TPa* que son valores no superados por ningún otro material. En el caso de MWCNT los valores que se obtienen son muy similares e incluso ligeramente superiores. Análogamente sucede con los valores de dureza que resultan estar comprendidos entre 50 y 200 *GPa*, valores estos que tampoco son superados por ningún otro material. Además de las propiedades mecánicas excepcionales presentan otras propiedades relevantes como se recoge en la Tabla 1, en la cual se comparan con las de otros materiales carbonosos.^[51]

Estas propiedades junto con su gran estabilidad e inercia químicas hacen que los nanotubos de carbono presenten un gran número de potenciales aplicaciones entre las que se incluyen soportes de catalizadores en catálisis heterogénea,

CAPÍTULO 1

emisores de campo, fibras de alto módulo, sensores, puntas para microscopía AFM, cables moleculares, materiales compuestos con polímeros y, en general, se les considera fundamentales en la fabricación y diseño de la próxima generación de dispositivos electrónicos. Debido a ello, existe un gran interés en los procesos de síntesis de estos materiales carbonosos que brevemente se mencionan a continuación.

Tabla 1. Propiedades de diferentes alótropos del carbono

Propiedad	Grafito	Fullereno	SWCNT	MWCNT
Densidad (g cm^{-3})	1.9-2.3	1.7	0.8	1.8
Conductividad eléctrica (S cm^{-1})	4000 ^(a) , 3.3 ^(b)	10^{-5}	10^2 - 10^6	10^3 - 10^5
Movilidad electrónica ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$2.0 \cdot 10^4$	0.5-6	$\sim 10^5$	10^4 - 10^5
Conductividad térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	298 ^(a) , 2.2 ^(b)	0.4	6000	2000
Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})	$1 \cdot 10^{-6}$ ^(a) , $2.9 \cdot 10^{-5}$ ^(b) ,	$6.2 \cdot 10^{-5}$	Insignificante	Insignificante
Estabilidad térmica en aire ($^{\circ}\text{C}$)	450-650	~ 600	>600	>600

^aen el plano, ^ben el eje c.

3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Los tres procedimientos más comunes de síntesis de nanotubos de carbono tanto de pared única como de pared múltiple son los denominados como: descarga de arco (*Arc-discharge*), ablación mediante láser (*Laser ablation*) y deposición química de fase vapor («*Chemical Vapor Deposition*» o CVD). Los dos primeros emplean precursores sólidos como la fuente de carbono necesaria para el crecimiento de los nanotubos y utilizan temperaturas de miles de grados para la

vaporización del precursor. Estos métodos dan lugar a productos de elevada calidad ya que los nanotubos presentan estructuras casi perfectas. El procedimiento CVD utiliza hidrocarburos gaseosos como fuentes de carbono y además emplea metales que actúan como catalizadores del crecimiento de los nanotubos, pero necesita temperaturas sensiblemente inferiores, del orden de 500-1000 °C, a las que emplean los dos métodos anteriores.

El método desarrollado por Iijima para la preparación de nanotubos utiliza un arco eléctrico para vaporizar barras de carbón que se va condensando en las partes frías de la instalación. El procedimiento es muy similar al utilizado para la obtención de fullerenos con la diferencia de que en el caso de los nanotubos los electrodos no pueden estar en contacto. Un esquema del sistema se encuentra recogido en la Figura 3.

La producción a gran escala utilizando este procedimiento fue descrita por vez primera por Ebbesen y Ajayan los cuales utilizaron como reactor una cámara de acero enfriada mediante agua, la presión de He se mantuvo alrededor de 500 mTorr, la intensidad de corriente en el intervalo 50-100 mA y el voltaje aplicado fue del orden de 20 V. Al aplicar el voltaje se produce el arco eléctrico entre los electrodos de grafito que hace que se vaporice parcialmente el ánodo de modo que al condensar da lugar a los nanotubos. Mediante este método los autores obtuvieron un rendimiento máximo del 75 % relativo al grafito de partida y, según se puso de manifiesto mediante TEM, los nanotubos estaban formados por tres o cuatro capas, diámetros comprendidos entre 2 y 20 nm y longitudes del orden de varios micrómetros.

En 1993, los grupos de Iijima y Bethune describieron simultáneamente la utilización de este mismo método para la obtención de nanotubos de pared única. Para ello llenaron la cámara de reacción con una mezcla de metano (10 Torr) y argón (40 Torr) y colocaron dos delgados electrodos verticales en el

centro. El cátodo contenía un pequeño entrante en el que se ajustó un pequeño trozo de hierro, el arco eléctrico se generó mediante una corriente de 200 A y 20 V. La combinación de hierro, helio y metano se reveló crítica para la obtención de los nanotubos de pared única. Los nanotubos tenían un diámetro de ≈ 1 nm aunque la distribución de tamaños era relativamente amplia. Posteriormente el grupo de Journet describió modificaciones de este método para la obtención de estos nanotubos en grandes cantidades. Desde entonces se han realizado múltiples modificaciones de los procedimientos para mejorar los rendimientos y las características de los nanotubos obtenidos.^[47, 52, 53]

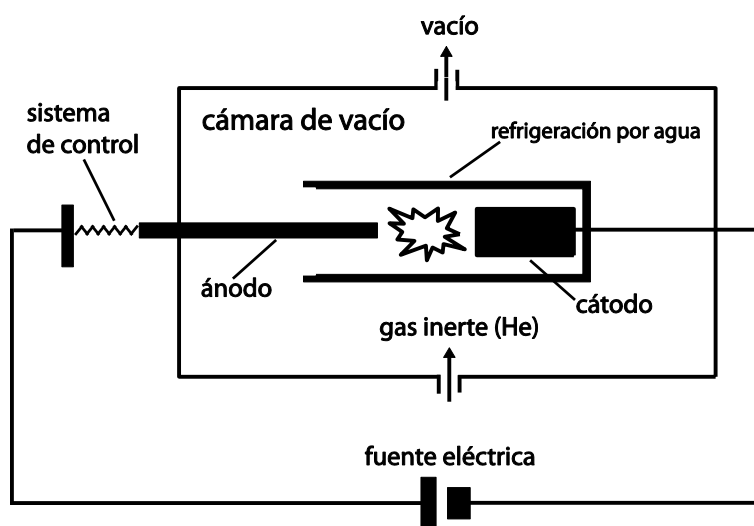


Figura 3. Esquema de un aparato para producir nanotubos mediante arco eléctrico

En el método de ablación mediante láser, el grafito puro es vaporizado mediante un rayo láser y los nanotubos condensan en las partes frías del reactor a las cuales llegan mediante el uso de una corriente de Argón. Un esquema del sistema experimental se recoge en la Figura 4.

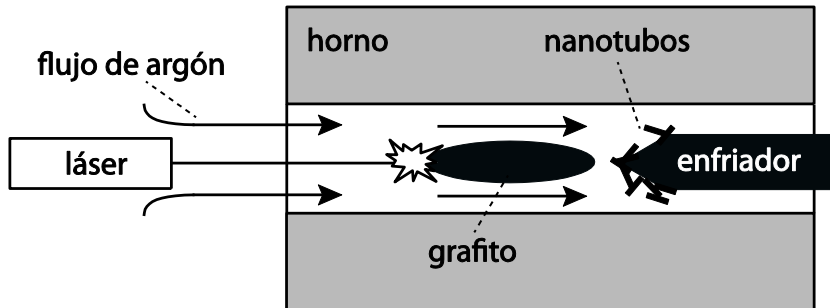


Figura 4. Esquema del procedimiento de ablación por láser

El procedimiento sirve para obtener SWCNT y MWCNT con la diferencia de que los primeros necesitan un catalizador metálico para su formación, mientras que los segundos se obtienen sin la presencia de catalizador. La temperatura de trabajo es del orden de 1200 °C y el proceso da lugar a una considerable proporción de carbono amorfo, fullerenos y nanopartículas de carbono. El rendimiento no suele ser superior al 40 % en el caso de los nanotubos multipared, pero es del orden del 70 % en el caso de los de pared única, debido probablemente a la presencia del catalizador. Una característica de los nanotubos obtenidos mediante este procedimiento es que suelen ser relativamente cortos (unos pocos cientos de nanómetros) en comparación con la longitud de los obtenidos mediante otros procedimientos y su estructura está prácticamente libre de defectos. En cualquier caso, al contrario que otros métodos, este procedimiento no es adecuado para la obtención de nanotubos a gran escala ya que no se puede llevar a cabo en continuo y las cantidades de energía que consume no lo hacen económicamente rentable.

El procedimiento CVD permite obtener SWCNT y MWCNT. Para el caso de los MWCNT el proceso fue puesto a punto en primer lugar por los grupos de Yacaman e Ivanov, y posteriormente la técnica ha sido mejorada y optimizada.^[52, 53]

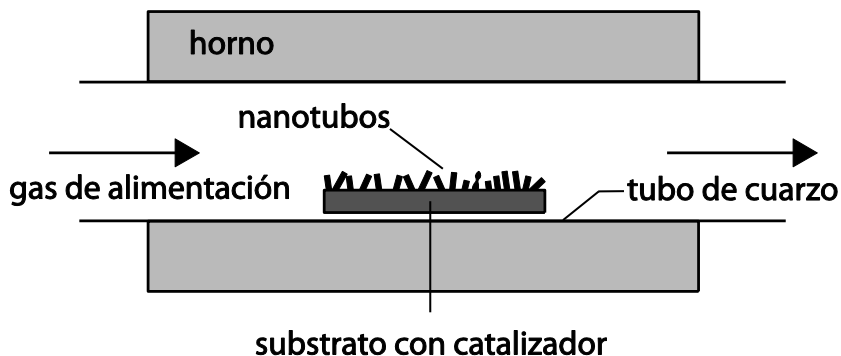


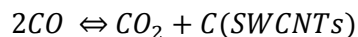
Figura 5. Esquema del procedimiento CVD

En este proceso se generan pequeños agregados (*clusters*) carbonosos o átomos de carbono a partir de un precursor y los productos precipitan con formas diferentes dependiendo de las condiciones de la reacción. El método CVD más simple consiste en la descomposición térmica (entre 500-1000 °C) de compuestos de base carbonosa en un tubo de cuarzo en el cual se introduce un sustrato recubierto de partículas de catalizador. El precursor es introducido en el reactor en el cual, debido a la alta temperatura, descompone y una vez enfriado a unos 300 °C (se evita bajar más la temperatura para evitar daño en el producto) condensa como nanotubos. Como precursores se suelen utilizar metano, etileno, acetileno o etano, si bien también se pueden utilizar compuestos aromáticos como xileno o benceno. En general los acetilenos, olefinas y aquellas moléculas que descomponen dando olefinas son precursores adecuados. Una modificación de este procedimiento consiste en eliminar el sustrato con el catalizador e introducirlo conjuntamente con el gas precursor (*floating catalysts*) con el objetivo de generar el catalizador en la propia zona en la que se forma el nanotubo. En ciertas ocasiones se añade un segundo horno en serie con el primero con el objetivo de asegurar la completa descomposición de la mezcla precursor-catalizador. Otra modificación consiste en promover la degradación del reactivo mediante una fuente externa que puede ser una radiación de microondas o puede ser un plasma (*plasma enhanced CVD*), generalmente de

radiofrecuencia. En estos casos las temperaturas que se necesitan para obtener los nanotubos son sensiblemente inferiores.

Además de los procedimientos anteriores y sus variantes existen métodos pirolíticos y el denominado proceso HiPCo. La diferencia entre el procedimiento CVD y los procesos pirolíticos es en ocasiones muy tenue ya que en ambos casos el método se basa en la descomposición térmica de precursores orgánicos tanto con catalizador como sin él. Sin embargo mientras que en CVD se utiliza un catalizador sobre un substrato, en los métodos pirolíticos el catalizador acompaña al precursor, de forma similar al procedimiento del *catalizador flotante*, y la mezcla sólida o líquida se introduce en el reactor mediante un flujo gaseoso inerte. Varios alcoholes se han utilizado como precursores dando lugar a nanotubos de pared simple. Así, por ejemplo, la descomposición de la mezcla etanol/ferroceno en argón a una temperatura de 950 °C da lugar a nanotubos de pared simple con una excepcional distribución de diámetros comprendidos entre 2 y 3 nm. Los alcoholes generalmente resultan en SWCNT mientras que otras fuentes de carbono, como acetileno, resultan preferentemente en nanotubos multipared.

La preparación de nanotubos de pared única tuvo un éxito significativo cuando se desarrolló el procedimiento denominado HiPCo (*High-Pressure Carbon monoxide*) que significó una evolución crucial para la obtención de SWCNT. El proceso está basado en el equilibrio químico de la reacción de Boudouard:^[47, 50, 54, 55]



El equilibrio de esta reacción se desplaza hacia la derecha a presión elevada y en presencia de un catalizador, habitualmente pentacarbonilo de hierro, y el carbón se obtiene en forma de nanotubos de pared sencilla. En cualquier caso, la cinética de la reacción es lenta incluso a elevada presión y temperatura de modo que una

cantidad elevada de monóxido de carbono sale del reactor sin haberse transformado. Además el pentacarbonilo de hierro se descompone debido a la alta temperatura, de modo que es necesario añadir catalizador continuamente, si bien es necesario que se produzca dicha descomposición ya que las especies catalíticas son realmente los pequeños «*clusters*» de hierro que se forman.

El reactor consiste en un horno tubular en el que fluye continuamente una mezcla de CO y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ de modo que se genera carbono con aspecto de hollín el cual es arrastrado por la corriente y depositado en las partes frías. Unas condiciones típicas de trabajo en el laboratorio mediante este procedimiento son: $P_{\text{CO}} = 30 \text{ atm}$, flujo = $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$. En estas condiciones, trabajando en continuo se obtienen aproximadamente 450 mg de nanotubos de pared simple por hora los cuales típicamente presentan diámetros comprendidos entre 1.0 y 1.4 nm. El hecho de que el procedimiento trabaje en continuo es una de las principales ventajas de este método, mientras que el principal inconveniente reside en que el producto tiene un contenido en metal que puede alcanzar hasta el 7 % en peso.^[47]

4. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS EN NANOTUBOS DE CARBONO.

Los nanotubos de carbono son, debido a sus propiedades únicas ya mencionadas, soportes ideales en los que inmovilizar nanopartículas dando lugar a nanoarquitecturas prediseñadas. En este sentido son importantes la resistencia a la abrasión y a los medios ácidos y básicos, su relativamente elevada superficie específica, su estabilidad térmica y su gran conductividad eléctrica. Realmente la combinación de las nanopartículas metálicas con los nanotubos de carbono resulta en un nuevo tipo de materiales híbridos (NP/CNT) que integran con éxito

las propiedades únicas de ambos tipos de nanomateriales. Por ello presentan nuevas características y funciones resultantes del efecto cooperativo de ambos materiales por lo que despiertan un gran interés dadas sus potenciales aplicaciones en múltiples campos.^[56]

Se han desarrollado numerosos procedimientos para la preparación de dichos híbridos de modo que se han obtenido con una gran variedad de tamaños y grados de dispersión de partículas soportadas sobre los nanotubos. Las estrategias utilizadas se pueden dividir en cuatro tipos: deposición electroquímica, deposición no electrolítica (*electroless*), dispersión de nanopartículas en CNT funcionalizados y métodos físico-químicos.^[56-60] El primero de los procedimientos consiste en la reducción electroquímica de compuestos de metales, la mayoría nobles, sobre los nanotubos de carbono que actúan como ánodo o bien se soportan sobre un ánodo de carbón vítreo.^[56-59] El control de parámetros como la concentración de la sal precursora del metal, el potencial aplicado o el tiempo de tratamiento permiten modular el tamaño de las nanopartículas y su dispersión sobre los nanotubos de carbono. El procedimiento presenta la ventaja de producir híbridos muy puros con una buena adhesión del metal a los nanotubos,^[61] si bien tiene el inconveniente de que el tamaño de partícula es relativamente grande obteniéndose partículas incluso tan grandes como de 100 nm. En cualquier caso, tamaños inferiores a este, próximos a 10 nm se obtienen con relativa facilidad.^[62] Una de las varias modificaciones del proceso consiste en la oxidación electroquímica de los nanotubos para introducir grupos oxigenados (carboxilos, quinonas, carbonilos, hidroxilos o lactonas) que posteriormente coordinan los compuestos que contienen los metales precursores, los cuales en una etapa posterior son reducidos dando lugar a las nanopartículas de un tamaño próximo a 5 nm, soportadas sobre los nanotubos. Un esquema del procedimiento se encuentra en la Figura 6.

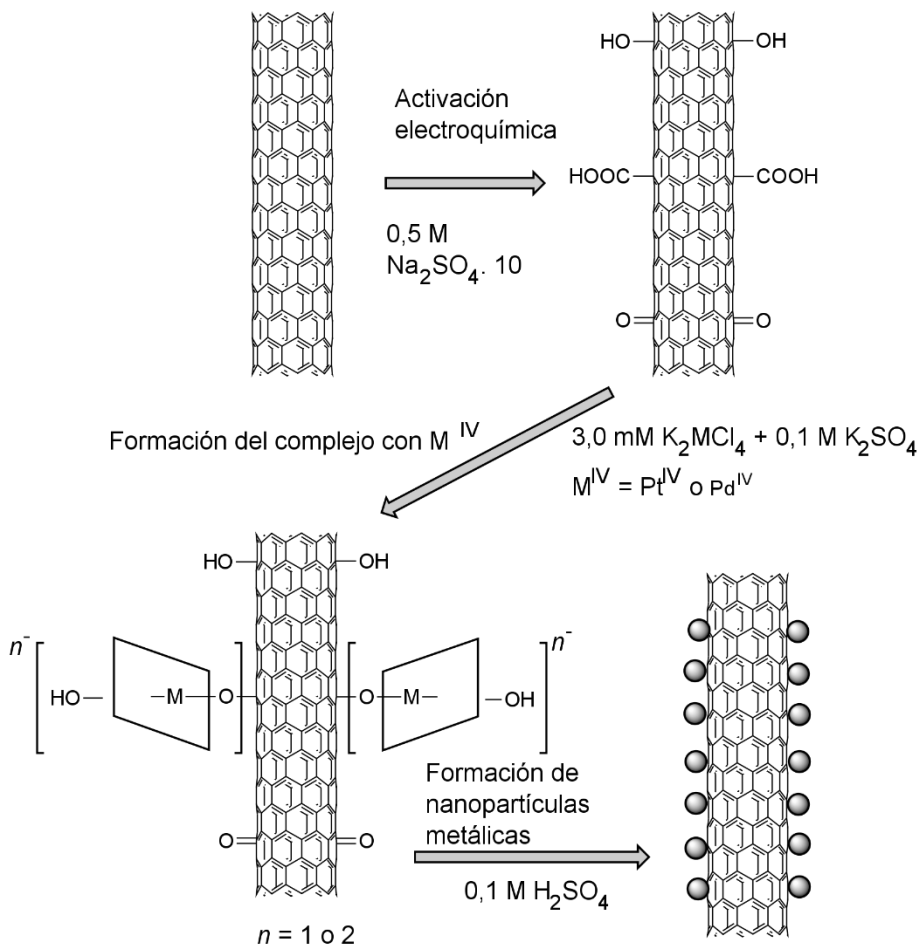


Figura 6. Esquema del proceso de obtención de nanopartículas metálicas realizando una oxidación electroquímica previa a los nanotubos

En cualquier caso, un inconveniente importante de este tipo de procedimiento es que la cantidad de producto que se obtiene es siempre baja, menor de un gramo.^[57]

La deposición no electrolítica se basa en la reducción química de la especie metálica por los propios nanotubos^[56, 63, 64] para lo cual se requiere que el potencial de reducción de los nanotubos sea sensiblemente inferior al del ión metálico en disolución. Un ejemplo de este procedimiento es la reducción directa de disoluciones de Au^+ y Pt^{2+} por parte de los nanotubos, de modo que se

depositan nanopartículas con una gran selectividad de tamaños.^[65] Este procedimiento presenta la limitación de que sólo se pueden depositar nanopartículas metálicas de aquellos metales capaces de ser reducidos por los nanotubos de modo que, por ejemplo, ni Cu^{2+} ni Ag^+ pueden formar nanopartículas mediante el mismo. Para tratar de evitar este inconveniente se ha propuesto un procedimiento mejorado denominado deposición no electrolítica realizada por el sustrato (*substrate-enhanced electroless deposition, SEED*).^[66] En este caso aquellos iones metálicos con menor potencial de reducción que el de los nanotubos pueden depositarse espontáneamente en los nanotubos si estos se soportan sobre un sustrato metálico de menor potencial de reducción que el de los iones metálicos. Así, los nanotubos no son los agentes reductores y solamente se comportan como cátodo y plantilla para la deposición de la nanopartícula. Una variante de este procedimiento es la utilización de nanotubos reducidos previamente con sodio en un disolvente orgánico aprótico.^[67]

Los nanotubos que no presentan ninguna modificación superficial en términos de grupos funcionales sólo disponen de un número limitado de sitios en los que se pueden unir los iones metálicos o las nanopartículas. Por ello generalmente se obtienen pobres dispersiones y tamaños de partícula grandes, particularmente cuando el contenido que se desea soportar es elevado.^[68] Para incrementar los sitios que pueden actuar como puntos de anclaje a los nanotubos se lleva a cabo habitualmente su funcionalización, la cual se realiza mediante fijación covalente, de átomos o moléculas, y no covalente de moléculas. Esta última se consigue habitualmente mediante π - π *stacking*, y mediante el envoltorio de los nanotubos por diferentes moléculas o polímeros, si bien es necesario hacer mención al hecho de que existen una gran variedad de estrategias con este fin.^[56]

Se han descrito numerosos procedimientos de fijación covalente con grupos conteniendo oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos entre otros.^[56, 59, 69-72] De entre ellos, son los grupos oxigenados los más frecuentemente utilizados.

Habitualmente se introducen mediante tratamientos con agentes oxidantes en disolución o en fase gas. De entre estos grupos, son los carbonilos y carboxilos los que se comportan como centros de nucleación en la deposición de nanopartículas, si bien estas no resultan de tamaños muy pequeños y las dispersiones que se alcanzan no son muy elevadas. El enlace covalente de moléculas se ha utilizado asimismo con el propósito de fijar posteriormente nanopartículas. Este es el caso del injerto de aminas y poli(amido aminas) para la deposición posterior de nanopartículas de diversos metales nobles.^[56, 59, 73] Estos procedimientos han permitido un aumento de los sitios de unión en los nanotubos, han evitado parcialmente la agregación de las nanopartículas, han mejorado la dispersión y han dado lugar a nanopartículas de tamaños más reducidos que los obtenidos mediante los procedimientos anteriores. Análogamente, se han conseguido buenos resultados mediante la fijación de moléculas a través de interacciones de tipo π - π *stacking*, relativamente menos intensas, y la posterior coordinación por ellas de iones metálicos.^[56, 74-76] Este tipo de procedimiento resulta atractivo debido a su facilidad y simplicidad, además de que los nanotubos no se alteran en sus propiedades de modo que su conductividad no resulta modificada.

Diferentes polímeros se han utilizado como envoltorio de los nanotubos lo que da lugar a que estos queden rodeados por una gran cantidad de grupos superficiales distribuidos uniformemente. Estos grupos permiten posteriormente la coordinación de los iones precursores de las nanopartículas metálicas. La variedad de polímeros utilizados es muy amplia de modo que se pueden soportar cantidades muy variables de metal con distribuciones estrechas de tamaño de partícula.^[56, 77-80]

Se ha mencionado con anterioridad que además de los métodos comentados hasta ahora para la preparación de los híbridos NP/CNT basados en procedimientos químicos o electroquímicos, existen además procedimientos

fisicoquímicos. El número de ellos es muy variado pudiéndose hacer mención a:^[81-88] *deposición mediante bombardeo (sputtering)*, *deposición mediante irradiación* con iones o electrones, *evaporación-deposición* mediante evaporación y *CVD*. El primero de ellos ha permitido obtener nanopartículas uniformes depositadas en la superficie externa de los nanotubos mediante el control de los parámetros experimentales. Así, se han obtenido partículas de tamaño 3-5 nm uniformemente depositadas sobre nanotubos alineados verticalmente.^[82] Mediante deposición por irradiación γ se han conseguido del mismo modo partículas depositadas sobre nanotubos de tamaños comprendidos entre 2.5-4.0 nm, e incluso tamaños inferiores se han obtenido cuando la irradiación se ha llevado a cabo con un chorro de electrones.^[86-89] Estos métodos tienen la ventaja sobre los procedimientos químicos de que se alcanza una reducción y nucleación homogéneas por lo que los materiales híbridos presentan una dispersión homogénea de partículas de pequeño tamaño. Por otra parte, los métodos de evaporación y deposición tanto térmica como electrónica presentan la ventaja de que permiten controlar el tamaño de partícula a la vez que la cantidad de nanopartículas depositadas en función de la temperatura de evaporación y el tiempo de deposición. Así, se han conseguido híbridos en los que el tamaño se ha ajustado en un intervalo tan amplio como el comprendido entre 4 y 150 nm.^[88] Aunque estos métodos físicos se han aplicado a la deposición de nanopartículas de una gran variedad de metales, es necesario tener en cuenta que estos procedimientos son relativamente caros, dado que los equipos necesarios para ello no son muy asequibles. Asimismo, es necesario comentar que las cantidades de materiales híbridos que se obtienen son relativamente pequeñas.

En la Figura 7 se encuentran esquematizados estos procedimientos. Asimismo, a continuación se discuten estos procedimientos así como algunas de las aplicaciones de estos materiales híbridos.

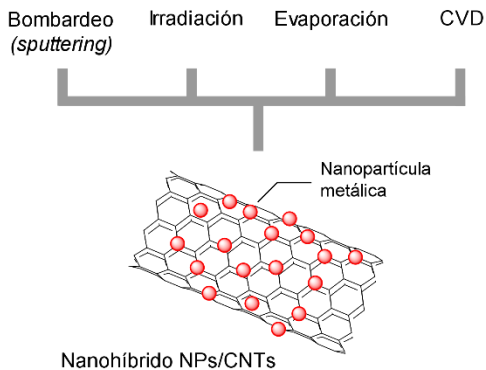


Figura 7. Procedimientos físicoquímicos

El hecho de que se hayan desarrollado y aún se sigan tratando de mejorar los procedimientos de preparación de estos materiales híbridos, está basado en que estos materiales presentan posibles aplicaciones en campos variados. En cualquier caso, no es sorprendente que una

de las aplicaciones más importantes de los híbridos NP/CNT esté basada en su uso como catalizadores, dado que la mayoría de las nanopartículas que se depositan son de metales nobles. Pero además de estas aplicaciones, se utilizan en otros campos, como para almacenamiento de hidrógeno, sensores químicos y en dispositivos ópticos y electrónicos.

En el campo de la catálisis cabe hacer mención a los procesos que tratan de ser una alternativa al uso de las fuentes energéticas actuales. De ahí que se utilicen en la oxidación de hidrógeno, etanol o metanol así como en la reducción de oxígeno para su aplicación en células de combustible y baterías.^[57] Asimismo, se han utilizado híbridos NP/CNT en reacciones de hidrogenación selectiva, acoplamiento Suzuki, oxidación de CO, síntesis de amoníaco y deshalogenación.^[56] En procesos de hidrogenación selectiva, de gran importancia en la industria química y petroquímica, se han utilizado estos híbridos, los cuales han mostrado una selectividad muy superior a la que presentan otros catalizadores.^[56-58, 90] Análogamente, se han empleado híbridos basados en Pt y Ni en reacciones de deshidrogenación selectiva^[59] de etilbenceno, alcanos,

amoniaco-hidruro de boro, ciclohexano, metilciclohexano y tetralina de tal manera que se han obtenido en una gran mayoría de los casos comportamientos más selectivos que los que resultan del uso de otros catalizadores.

A pesar de que los nanotubos de carbono presentan características que les permiten comportarse como sistemas de almacenamiento de hidrógeno, esta propiedad se potencia cuando se utilizan híbridos NP/CNT.^[81, 91-95] La mejora lograda está relacionada con la naturaleza del metal, del tamaño de partícula así como con la dispersión, factores estos que, como se ha comentado anteriormente, dependen en gran extensión del procedimiento de preparación del material híbrido. En cualquier caso se han descrito valores de almacenamiento superiores al 8 % en peso. Una consecuencia indirecta de este comportamiento frente al hidrógeno es que algunos de estos híbridos se pueden utilizar como sensores de hidrógeno, si bien es cierto que estos materiales se comportan como sensores de una elevada cantidad de sustancias. Así, se ha descrito su uso para detectar compuestos orgánicos e inorgánicos como metano o peróxido de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, entre otros.^[56] Asimismo, se utilizan como biosensores capaces de detectar moléculas relacionadas con procesos biológicos. Entre ellas cabe mencionar la glucosa, NADH, dopamina, cisteína, epinefrina, el ácido ascórbico y el citocromo c.

Finalmente hay que hacer mención al hecho de que las propiedades de las nanopartículas metálicas son frecuentemente diferentes de las del metal a nivel macroscópico y pueden ser parcialmente moduladas mediante el control de su tamaño y de la interacción con el sustrato o soporte.^[57, 96, 97] Este hecho permite que se puedan modificar sus propiedades electrónicas como el intervalo prohibido de energía (*gap*), el atrapamiento de portador (*carrier trapping*) y la deslocalización electrónica dando lugar a una mejor separación de cargas y una mayor eficiencia en la captación de luz. Estas características hacen que los

híbridos NP/CNT sean de gran interés para la fabricación de nanodispositivos electrónicos y ópticos.

5. OBJETIVOS

Como se ha mostrado anteriormente, los híbridos NP/CNT constituyen una línea de investigación de gran actualidad e importancia. De ahí que el trabajo que se presenta en esta memoria tenga como objetivo primordial el desarrollar procedimientos que permitan obtener este tipo de materiales híbridos en los que las nanopartículas tengan un tamaño muy pequeño y a la vez la distribución de las mismas presente una dispersión estrecha. La estrategia que se ha diseñado para alcanzar este objetivo se sustenta en varias etapas que pueden resumirse de la siguiente forma (Figura 8):

1. Funcionalización primaria de MWCNT mediante grupos oxigenados (oxidación parcial, Etapa 1, Figura 8).
2. Funcionalización secundaria de los MWCNT originales y de aquellos previamente oxidados con poliaminas hiperramificadas (HBPEI), lo que dará lugar a materiales híbridos tipo MWCNT/HBPI (Etapa 2, Figura 8).
3. Formación de híbridos MWCNT/HBPEI/M ($M = \text{Ni}^{2+}$, Pd^{2+} y Pt^{2+}) mediante complejación de las HBPEI, de los híbridos MWCNT/HBPEI, con los iones metálicos en disolución (Etapa 3, Figura 8).
4. Reducción de los iones metálicos complejados en los híbridos MWCNT/HBPEI/M para dar lugar a las nanopartículas metálicas soportadas sobre los nanotubos: MWCNT/M.

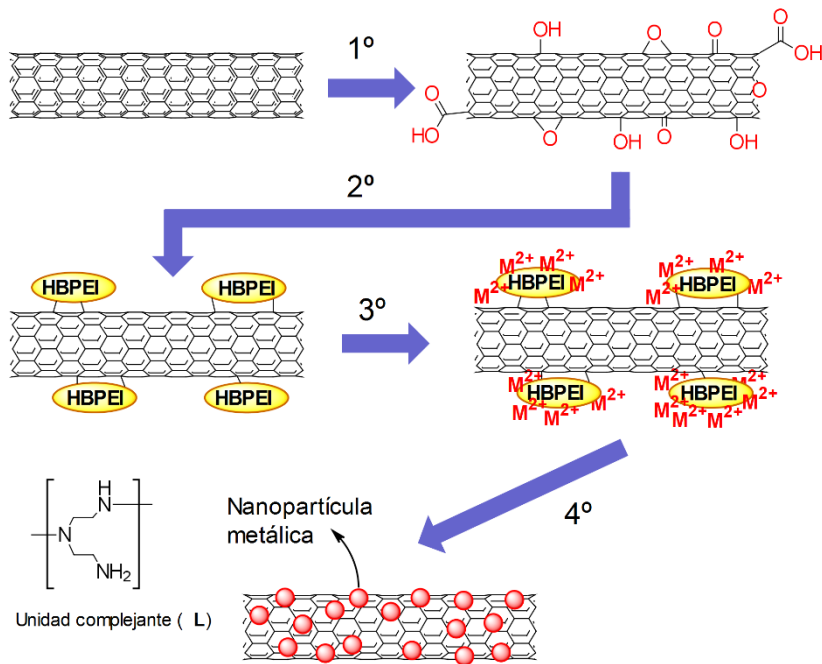


Figura 8. Etapas seguidas para la obtención de las nanopartículas metálicas

Para la funcionalización primaria mediante grupos oxigenados (etapa 1) se han llevado a cabo tratamientos de los nanotubos con ozono en medio básico y con ozono gas así como con plasma frío de oxígeno. El objetivo ha sido comparar el efecto que los tres tratamientos ejercen en el grado de funcionalización y en la naturaleza de los grupos oxigenados. Además se ha sometido un negro de carbón a los tres tratamientos anteriores con el objetivo asimismo de comparar los efectos producidos en este material con los que se producen en los MWCNT.

La segunda etapa ha consistido en la funcionalización de los nanotubos, oxidados parcialmente en la primera etapa, mediante varias HBPEI. El propósito ha sido introducir grupos amino que posteriormente se utilizaron para coordinar los iones metálicos. Se han estudiado las diferentes reactividades de dichas moléculas orgánicas con las funciones primarias previamente introducidas y se

han optimizado las condiciones para alcanzar elevados niveles de funcionalización. Asimismo se ha llevado a cabo la fijación de las HBPEI sobre los nanotubos originales para comparar la reactividad de estos con la de los nanotubos parcialmente oxidados.

La obtención de híbridos MWCNT/HBPEI/M (M= Ni²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺) constituye la tercera etapa. Se trata esencialmente de aprovechar la doble ventaja que presentan los híbridos MWCNT/HBPEI preparados en la etapa anterior, a saber: son sólidos escasamente solubles con una parte hidrófila que a su vez es capaz de formar compuestos de coordinación con iones metálicos. Esta etapa ha requerido de análisis previos de las distribuciones de especies resultantes de la HBPEI en disolución y posteriormente de la capacidad complejante de las mismas para los iones metálicos en disolución. El objetivo de estos estudios ha sido relacionar las cantidades de metal en los híbridos MWCNT/HBPEI/M con la capacidad complejante de las HBPEI.

La última etapa consiste en la obtención de las nanopartículas metálicas soportadas sobre los nanotubos de carbono mediante la reducción de los iones metálicos coordinados a las HBPEI en los híbridos MWCNT/HBPEI/M. Para ello se han llevado a cabo tratamientos de reducción con NaBH₄ y mediante plasma frío de hidrógeno. El objetivo ha consistido en comparar los resultados obtenidos mediante ambos tratamientos. A priori cabía esperar que el segundo de los procedimientos fuera más eficiente no sólo en cuanto al grado de reducción y el tiempo requerido para ello, sino también porque era esperable que el plasma produjera la eliminación de las HBPEI con cierta facilidad, de modo que los productos finales fueran híbridos MWCNT/M.

6. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

Para la organización de los capítulos siguientes al presente se han tenido en cuenta los objetivos expuestos con anterioridad y, de acuerdo con ellos, los capítulos 2 a 5 están dedicados a los mismos. Se ha preferido incluir en cada uno de estos capítulos la parte experimental correspondiente al mismo, en lugar de dedicar un capítulo de la memoria a la parte experimental ya que los procedimientos y técnicas empleados en cada etapa son muy diferentes. De acuerdo con esto, el segundo capítulo estudia la funcionalización primaria de MWCNT y un negro de carbón con grupos oxigenados. Los datos recogidos en este capítulo han sido parcialmente publicados.^[98]

Los restantes capítulos (3 a 5) están dedicados a los demás objetivos. Dado que los datos obtenidos no han sido publicados, si bien se encuentran en proceso para su publicación, se ha preferido la organización de los mismos en forma de artículos científicos. Al final de cada uno de los capítulos se recogen en apéndices datos relevantes, necesarios para adquirir un conocimiento del trabajo realizado, que sin embargo no se han introducido en el cuerpo de los diferentes capítulos con el ánimo de no hacer la memoria excesivamente extensa.

REFERENCIAS

- [1] Jr Warren H. Hunt, *JOM* **2004**, *56*, 13-18.
- [2] Dmitri V. Talapin, Jong-Soo Lee, Maksym V. Kovalenko y Elena V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389-458.
- [3] F. Tao, *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications.*, RSC **2014**.
- [4] Natalie A. Frey, Sheng Peng, Kai Cheng y Shouheng Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2532-2542.
- [5] Gonçalo Doria, João Conde, Bruno Veigas, Leticia Giestas, Carina Almeida, Maria Assunção, João Rosa y Pedro V. Baptista, *Sensors* **2012**, *12*, 1657-1687.
- [6] Katsuaki Tanabe, *Mater Lett* **2007**, *61*, 4573-4575.
- [7] Seung H. Ko, Inkyu Park, Heng Pan, Costas P. Grigoropoulos, Albert P. Pisano, Christine K. Luscombe y Jean M. J. Fréchet, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1869-1877.
- [8] Kohei Kusada, *Creation of New metal Nanoparticles and Their Hydrogen-storage and Catalytic Properties*, Springer **2014** (ISSN/ISBN: 978-4-431-55087-7).
- [9] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, M. T. Izquierdo, C. Chevalier-César, M. Latroche y A. Celzard, *Int J Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5072-5080.
- [10] Suljo Linic, Phillip Christopher y David B. Ingram, *Nat Mater* **2011**, *10*, 911-921.
- [11] Günter Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH **2004**.
- [12] Jongnam Park, Jin Joo, Soon G. Kwon, Youngjin Jang y Taeghwan Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 4630-4660.
- [13] Tapan K. Sau y Andrey L. Rogach, *Adv Mater* **2010**, *22*, 1781-1804.
- [14] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim y H. Yan, *Adv Mater* **2003**, *15*, 353-389.

- [15] Y. Xia y P. Yang, *Adv Mater* **2003**, *15*, 351-352.
- [16] Shaojun Guo y Erkang Wang, *Nano Today* **2011**, *6*, 240-264.
- [17] I. Lisiecki, P. A. Albouy y M. P. Pileni, *Adv Mater* **2003**, *15*, 712-716.
- [18] Victor F. Puentes, Kannan M. Krishnan y A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115-2117.
- [19] Xun Wang, Jing Zhuang, Qing Peng y Yadong Li, *Nature* **2005**, *437*, 121-124.
- [20] Jin Joo, Taekyung Yu, Young W. Kim, Hyun M. Park, Fanxin Wu, Jin Z. Zhang y Taeghwan Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6553-6557.
- [21] M. P. Pileni, B. W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki y A. Filankembo, *Adv Mater* **1999**, *11*, 1358-1362.
- [22] M. Maillard, S. Giorgio y M. P. Pileni, *Adv Mater* **2002**, *14*, 1084-1086.
- [23] M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3266-3276.
- [24] Marie-Paule Pileni, *Nat Mater* **2003**, *2*, 145-150.
- [25] Benjamin Wiley, Yugang Sun, Brian Mayers y Younan Xia, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 454-463.
- [26] Jill E. Millstone, Wei Wei, Matthew R. Jones, Hyojong Yoo y Chad A. Mirkin, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2526-2529.
- [27] Gilles Berhault, Laure Bisson, Cécile Thomazeau, Catherine Verdon y Denis Uzio, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *327*, 32-43.
- [28] Danielle K. Smith y Brian A. Korgel, *Langmuir* **2008**, *24*, 644-649.
- [29] Miguel Spuch-Calvar, Jorge Pérez-Juste y Luis M. Liz-Marzán, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 297-301.
- [30] Yujie Xiong, Honggang Cai, Yadong Yin y Younan Xia, *Chemical Physics Letters* **2007**, *440*, 273-278.
- [31] Xiaohua Liu, Rui Huang y Jing Zhu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 192-197.

- [32] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang y N. Ming, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3295-3303.
- [33] Doruk O. Yener, Jü Sindel, Clive A. Randall y James H. Adair, *Langmuir* **2002**, *18*, 8692-8699.
- [34] Gang Wei, Hualan Zhou, Zhiguo Liu, Yonghai Song, Li Wang, Lanlan Sun y Zhuang Li, *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 8738-8743.
- [35] L. M. Huang, H. T. Wang, Z. B. Wang, A. Mitra, K. N. Bozhilov y Y. S. Yan, *Adv Mater* **2002**, *14*, 61-64.
- [36] Jin-Guo Wang, Ming-Liang Tian, Thomas E. Mallouk y Moses H. W. Chan, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1313-1318.
- [37] Seung J. Lee, Jeong M. Baik y Martin Moskovits, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3244-3247.
- [38] Shengchun Yang, Yaping Wang, Qingfeng Wang, Ruili Zhang, Zhimao Yang, Yong Guo y Bingjun Ding, *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 2258-2261.
- [39] Shengchun Yang, Taiwei Zhang, Lu Zhang, Qingfeng Wang, Ruili Zhang y Binjun Ding, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5639.
- [40] Prashant K. Jain, Xiaohua Huang, Ivan El-Sayed y Mostafa El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578-1586.
- [41] Junming Sun y Xinhe Bao, *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 7478-7488.
- [42] Mehmet Zahmakran y Saim Ozkar, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3462-3481.
- [43] Vasilios Georgakilas, *Functionalization of Graphene*, Wiley-VCH **2014**, p. 424. (ISSN/ISBN: 978-3-527-33551-0).
- [44] Shaojun Guo, Sen Zhang y Shouheng Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526-8544.
- [45] K. Hayek, R. Kramer y Z. Paál, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *162*, 1-15.
- [46] Chia-min Yang, Pang-hung Liu, You-fu Ho, Chien-yang Chiu y Kuei-jung Chao, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 275-280.

CAPÍTULO 1

- [47] Anke Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology*, Wiley-VCH **2010**, p. 475. (ISSN/ISBN: 978-3-527-31803-2).
- [48] Hongjie Dai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1035-1044.
- [49] R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press **2007**.
- [50] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press **2004**.
- [51] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, Taylor & Francis **2006**.
- [52] Peng-Cheng Ma, Naveed A. Siddiqui, Gad Marom y Jang-Kyo Kim, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 1345-1367.
- [53] Valentin N. Popov, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2004**, *43*, 61-102.
- [54] Susan B. Sinnott y Rodney Andrews, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2001**, *26*, 145-249.
- [55] Peter F. J. Harris, *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*. **2009**.
- [56] Bohua Wu, Yinjie Kuang, Xiaohua Zhang y Jinhua Chen, *Nano Today* **2011**, *6*, 75-90.
- [57] Gregory G. Wildgoose, Craig E. Banks y Richard G. Compton, *Small* **2006**, *2*, 182-193.
- [58] Nikolaos Karousis, Nikos Tagmatarchis y Dimitrios Tasis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366-5397.
- [59] L. M. Ombaka, P. Ndungu y V. O. Nyamori, *Catalysis Today* **2013**, *217*, 65-75.
- [60] Philippe Serp, Massimiliano Corrias y Philippe Kalck, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *253*, 337-358.
- [61] Zhibin He, Jinhua Chen, Dengyou Liu, Haihui Zhou y Yafei Kuang, *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 1764-1770.

- [62] Shu-Kun Cui y Dao-Jun Guo, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *333*, 300-303.
- [63] Chih-Yao Chen, Kuan-Yu Lin, Wen-Ta Tsai, Jeng-Kuei Chang y Chuan-Ming Tseng, *Int J Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5490-5497.
- [64] Jeong H. Byeon y Jung-ho Hwang, *Surface and Coatings Technology* **2008**, *203*, 357-363.
- [65] Hee C. Choi, Moonsub Shim, Sarunya Bangsaruntip y Hongjie Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9058-9059.
- [66] Liangti Qu y Liming Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10806-10807.
- [67] Eudes Lorençon, Andre S. Ferlauto, Sergio de Oliveira, Douglas R. Miquita, Rodrigo R. Resende, Rodrigo G. Lacerda y Luiz O. Ladeira, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2104-2106.
- [68] Xiaohui Peng, Jingyi Chen, James A. Misewich y Stanislaus S. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1076-1098.
- [69] Lawrence B. Alemany, Lei Zhang, Liling Zeng, Christopher L. Edwards y Andrew R. Barron, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 735-744.
- [70] Liling Zeng, Lawrence B. Alemany, Christopher L. Edwards y Andrew R. Barron, *Nano Research* **2008**, *1*, 72-88.
- [71] Víctor K. Abdelkader, Simone Scelfo, Celeste García-Gallarín, M. Godino-Salido, María Domingo-García, F. J. López-Garzón y Manuel Pérez-Mendoza, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16677-16685.
- [72] Víctor Abdelkader, María Domingo-García, M. D. Gutiérrez-Valero, Rafael López-Garzón, Manuel Melguizo, Celeste García-Gallarín, F. Lopez-Garzon y Manuel J. Pérez-Mendoza, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 2641-2649.
- [73] Xianming Hou, Lixia Wang, Feng Zhou y Fen Wang, *Carbon* **2009**, *47*, 1209-1213.
- [74] Yongyan Mu, Hanpu Liang, Jinsong Hu, Li Jiang y Lijun Wan, *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 22212-22216.
- [75] Shuangyin Wang, Xin Wang y San P. Jiang, *Langmuir* **2008**, *24*, 10505-10512.

- [76] Chun-Han Hsu, Hsin-Yi Liao y Ping-Lin Kuo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7933-7939.
- [77] Bohua Wu, Dan Hu, Yinjie Kuang, Bo Liu, Xiaohua Zhang y Jinhua Chen, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4751-4754.
- [78] Minoru Okamoto, Tsuyohiko Fujigaya y Naotoshi Nakashima, *Small* **2009**, *5*, 735-740.
- [79] Yu L. Hsin, Kuo C. Hwang y Chuin-Tih Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9999-10010.
- [80] V. Selvaraj, M. Alagar y K. S. Kumar, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *75*, 129-138.
- [81] Seyedeh Z. Mortazavi, Parviz Parvin, Ali Reyhani, Rasoul Malekfar y Soghra Mirershadi, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1397-1409.
- [82] N. Soin, S. S. Roy, L. Karlsson y J. A. McLaughlin, *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 595-598.
- [83] Renju Zacharia, Sami-ullah Rather, Sang W. Hwang y Kee S. Nahm, *Chemical Physics Letters* **2007**, *434*, 286-291.
- [84] Chia-Liang Sun, Li-Chyong Chen, Ming-Chuan Su, Lu-Sheng Hong, Oliver Chyan, Chien-Yu Hsu, Kuei-Hsien Chen, Te-Fu Chang y Li Chang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3749-3753.
- [85] N. Alexeyeva, J. Kozlova, V. Sammelselg, P. Ritslaid, H. Mändar y K. Tammeveski, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3040-3046.
- [86] Hengdong Wang, Xieqing Sun, Yin Ye y Shilong Qiu, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 839-842.
- [87] Kazuhiko Baba, Toshiro Kaneko, Rikizo Hatakeyama, Kenichi Motomiya y Kazuyuki Tohji, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 255-257.
- [88] David Gingery y Philippe Bühlmann, *Carbon* **2008**, *46*, 1966-1972.
- [89] Nicolas Mackiewicz, Geetarani Surendran, Hynd Remita, Bineta Keita, Guangjin Zhang, Louis Nadjo, Agnès Hagège, Eric Doris y Charles Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8110-8111.

- [90] Jean-Philippe Tessonier, Laurie Pesant, Gabrielle Ehret, Marc J. Ledoux y Cuong Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *288*, 203-210.
- [91] R. Ravindra y Badekai R. Bhat, **2012**, *2*, 63-66.
- [92] A. Reyhani, S. Z. Mortazavi, S. Mirershadi, A. Z. Moshfegh, P. Parvin y A. N. Golikand, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6994-7001.
- [93] Priyanka Singh, Mukta V. Kulkarni, Suresh P. Gokhale, Samir H. Chikkali y Chandrashekhar V. Kulkarni, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 3405-3409.
- [94] Chih-Yao Chen, Jeng-Kuei Chang y Wen-Ta Tsai, *Int J Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3305-3312.
- [95] Hoonkyung Lee, Jisoon Ihm, Marvin L. Cohen y Steven G. Louie, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 793-798.
- [96] Bernadette M. Quinn, Cees Dekker y Serge G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6146-6147.
- [97] Sarbajit Banerjee y Stanislaus S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10342-10350.
- [98] Francisco Morales-Lara, Manuel J. Pérez-Mendoza, Deisi Altmajer-Vaz, Miguel García-Román, Manuel Melguizo, F. J. López-Garzón y María Domingo-García, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11647-11655.

CAPÍTULO 2. FUNCIONALIZACIÓN PRIMARIA

1. INTRODUCCIÓN

Una gran cantidad de aplicaciones actuales y otras posibles de materiales carbonosos, como los negros de carbono (CB) y los nanotubos de carbono (CNT), depende de su funcionalización. Esto es debido no sólo a la inercia química de estos materiales sino también a que su carácter hidrofóbico limita sus aplicaciones.^[1, 2] Por ello la fijación de funciones químicas en su superficie es un procedimiento que minimiza los inconvenientes anteriores. Dicha fijación se puede llevar a cabo de forma no covalente o covalente. El primer tipo se alcanza habitualmente mediante adsorción de diversas moléculas lo cual en muchos casos se produce mediante interacciones no específicas, aunque en otros casos el proceso de adsorción es «irreversible» debido a la existencia de interacciones de tipo π - π entre el adsorbato y el material carbonoso. Las propiedades electrónicas de estos materiales carbonosos no se modifican, o lo hacen en poca extensión, cuando el proceso de adsorción se produce mediante interacciones no específicas, mientras que estas se alteran en diverso grado si las interacciones son de tipo π - π , e incluso cambios más relevantes se producen en dichas propiedades cuando la funcionalización es de tipo covalente.

La funcionalización covalente de los materiales carbonosos se lleva a cabo habitualmente mediante la fijación de heteroátomos o moléculas. En el caso de

heteroátomos, se fijan frecuentemente oxígeno, halógenos o nitrógeno los cuales, dado que son más electronegativos que el carbono, pueden alterar las propiedades electrónicas de los materiales funcionalizados. Así, por ejemplo, la funcionalización covalente con flúor o nitrógeno da lugar a la alteración de las propiedades semiconductoras de nanotubos de carbono.^[3, 4] Por otra parte, estos heteroátomos se utilizan con frecuencia como funciones primarias que se emplean como intermediarias para la funcionalización posterior con especies más complejas.^[2, 5, 6] Este es el caso, por ejemplo, de la formación de materiales compuestos basados en negros de carbono o nanotubos de carbono y polímeros orgánicos, de modo que se alcanza un elevado grado de dispersión de los primeros en la matriz polimérica si estos han sido previamente funcionalizados covalentemente para lo que se emplean varias etapas.^[7-10] Análogamente, se preparan dispersiones de estos materiales de carbono mediante funcionalización con moléculas biocompatibles las cuales dan lugar a materiales híbridos con aplicaciones biomédicas.^[11-13]

La funcionalización primaria mediante heteroátomos es un factor crucial en el caso de que se desee la fijación covalente de moléculas complejas y en este caso se utiliza muy frecuentemente oxígeno para dicha funcionalización primaria. Para ello se llevan a cabo oxidaciones de los materiales carbonosos con diversos oxidantes, tanto en medio acuoso como en fase gas.^[14-16] Entre estos oxidantes, tanto el ozono como el plasma de oxígeno son candidatos excelentes debido a su elevado carácter oxidante, para alcanzar un grado de funcionalización primaria adecuado. La reacción con ozono normalmente se lleva a cabo mediante un procedimiento sólido-gas, si bien en ocasiones la reacción se lleva a cabo mediante el burbujeo de ozono en suspensiones acuosas conteniendo los materiales carbonosos.^[14, 17-24] La reacción en medio acuoso puede transcurrir mediante un camino directo o indirecto, de modo que en el camino directo la especie reactiva es la molécula de O₃. En este caso, dependiendo de las

condiciones experimentales, la reacción puede constar de diversos procesos entre los que cabe destacar el propio proceso redox, el mecanismo de Criegee o un mecanismo de sustitución. El proceso indirecto es el resultado de la descomposición del ozono en diversas especies entre las que hay que considerar el radical hidroxilo, que es una de las especies con mayor poder oxidante ($E^\circ = 3.06 \text{ V}$), el cual es muy superior al de la propia molécula de ozono ($E^\circ = 2.06 \text{ V}$). La transformación de ozono en radical hidroxilo en medio acuoso depende del pH del medio de modo que a valores de pH básicos el proceso de transformación está favorecido ya que los grupos OH^- del medio catalizan dicha transformación.^[25]

De acuerdo con lo expuesto con anterioridad, el objetivo de este capítulo de la memoria consiste en el estudio de la funcionalización primaria de un negro de carbono (CSX) y nanotubos de carbono multipared (MWCNT) mediante ozono en medio básico. Como se ha indicado anteriormente, se trata de aprovechar el elevado carácter oxidante de las especies que se generan a partir del ozono en dicho medio (radicales hidroxilo) con el ánimo de alcanzar un elevado grado de oxidación. El estudio se ha llevado a cabo a varios pHs con la idea de analizar la influencia de este parámetro en el grado de funcionalización primaria. Además, con fines comparativos, se ha llevado a cabo la oxidación de dichos materiales carbonosos mediante tratamiento con ozono gas y con plasma de oxígeno cuyo poder oxidante es asimismo muy elevado.^[26]

2. EXPERIMENTAL

Los dos materiales carbonosos (negro de carbono y nanotubos de carbono) que se han utilizado son productos comerciales. El negro de carbono se denomina *CSX-691* y ha sido fabricado por *CABOT corp.* El material fue lavado con tolueno en soxhlet para su purificación. Los nanotubos de carbono de pared múltiple han

CAPÍTULO 2

sido producidos por *Nanocyl s.a.* y se denominan *Nanocyl-3100*, tienen un contenido en cenizas de 0.6 %. La denominación de estas muestras a lo largo de este capítulo es CSX y MW para el negro de carbono y los nanotubos, respectivamente.

Los tratamientos con ozono se llevaron a cabo pasando un flujo ($333.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) de una mezcla gaseosa oxígeno/ozono, que contenía $6.5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ de ozono, por una suspensión de 500 mg de material carbonoso en 200 cm^3 de agua. La suspensión se sometió a tratamiento mediante ultrasonidos durante 30 min antes de fluir la mezcla oxígeno/ozono. El pH del medio se fijó en el intervalo comprendido entre 7 y 11, la temperatura de la suspensión se mantuvo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y el tratamiento se llevó a cabo a dos tiempos: 15 y 60 min. Finalizado el tratamiento, las muestras fueron lavadas con agua destilada hasta que la conductividad del agua de lavado coincidió con la del agua destilada. El tratamiento con ozono gas se llevó a cabo en las mismas condiciones anteriores pero en este caso, el flujo de la mezcla oxígeno/ozono se hizo pasar a través de un reactor a temperatura ambiente que contenía la muestra. El tratamiento con plasma frío de oxígeno se realizó en un equipo *Junior Advanced SS* de la casa *Eurolasma* que genera el plasma mediante una fuente de microondas (2.45 GHz). En la cámara del mismo se emplazaron las muestras la cual, antes del tratamiento, fue sometida a un vacío de 50 mTorr. Una vez alcanzado dicho vacío se hizo pasar un flujo de oxígeno ($12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) durante cinco minutos, que permitió alcanzar una presión de 200mTorr. En ese momento se produce el plasma mediante la fuente de microondas cuya potencia se fijó en 300 W. Se emplearon diversos tiempos de tratamiento comprendidos entre 30 s y 30 min.

La caracterización de las muestras se ha llevado a cabo empleando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), termogravimetría (TG), desorción térmica programada (TPD), espectroscopía Raman, difracción de

rayos X (XRD) y adsorción de nitrógeno. Las medidas de XPS se llevaron a cabo empleando un equipo *Kratos Axis Ultra-DLD* del CIC de la Universidad de Granada. Se empleó radiación monocromática Al K_{α} de un ánodo doble en el modo de análisis de energía constante. Las energías de ligadura se determinaron tomando como referencia la transición C 1s que se fijó a 284.3 eV. Previa corrección del fondo, mediante el empleo de una línea *Shirley*, se ajustaron los espectros de alta resolución a una serie de curvas, cada una formada por una componente Gaussiana y una Lorentziana, en proporciones 70/30; para lo que se empleó el software *CasaXPS*[®].^[27] Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo Shimadzu TGA-504, siendo las muestras calentadas en flujo de nitrógeno ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) hasta $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Las curvas de desorción térmica programada de monóxido y dióxido de carbono se determinaron analizando ambas masas en un espectrómetro Omnistar QMG 220 (Pfeiffer Vacuum). Para ello, las muestras fueron calentadas en flujo de Helio ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a una velocidad de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta la temperatura de $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los espectros Raman se obtuvieron en un equipo JASCO NRS-5100 utilizando una radiación de excitación de 532 nm. Un equipo Bruker se utilizó para la obtención de los difractogramas de las muestras, para lo cual se empleó la radiación K_{α} del cobre. Las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, se realizaron en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Los datos experimentales de adsorción de nitrógeno se utilizaron para determinar las superficies específicas, mediante el método BET, y los volúmenes de microporos para lo cual se aplicó a los mismos la ecuación de Dubinin- Radushkevich.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1a y b contienen ejemplos representativos de los espectros generales de XPS de las muestras originales CSX y MW así como de dos muestras obtenidas

mediante tratamiento con ozono a pH 7 durante 15 minutos, en los que se observa el aumento en la intensidad del pico O 1s como consecuencia del tratamiento. Los espectros generales (en el apéndice del capítulo se recogen los espectros restantes) han servido para determinar las cantidades de oxígeno fijadas en ambos materiales mediante el tratamiento con ozono a pHs básicos las cuales se encuentran recogidas en la Tabla 1.

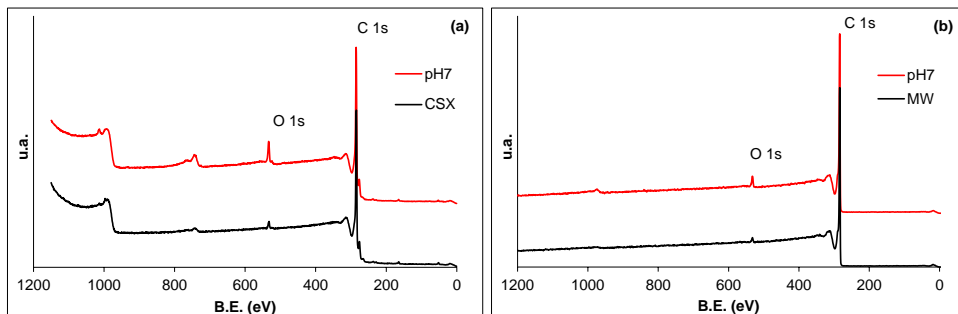


Figura 1. Espectros generales de XPS de a) CSX, y b) MW, originales y tratados con ozono.

Los datos de esta tabla indican una funcionalización del CSX muy superior a la de los nanotubos, lo cual está relacionado con las características de ambos materiales. Así, como es sabido,^[2, 28, 29] los negros de carbono presentan estructuras formadas por partículas esféricas o elipsoidales que son el resultado de agregaciones de láminas de grafito con estructuras amorfas o estructuras subcristalinas, mientras que los nanotubos de carbono presentan estructuras tubulares resultantes del enrollado de láminas de grafeno, que son mucho más ordenadas. Por ello, la estructura del negro de carbono es significativamente más defectuosa en cuanto a bordes e irregularidades, las cuales le hacen más reactivo, de ahí que su funcionalización sea superior. Por otra parte, en todos los casos un mayor tiempo de tratamiento significa un mayor grado de funcionalización. En lo que respecta a la influencia del pH, los datos indican que los mayores grados de funcionalización se alcanzan a valores de pH comprendidos entre 7 y 9. Este hecho es llamativo pues cabría esperar que cuanto más básico fuera el pH el grado de funcionalización debería ser mayor, ya que la concentración de radicales

hidroxilo aumenta en ese mismo sentido,^[25, 30] sin embargo a valores de pH más elevados el grado de funcionalización disminuye en el caso de CSX y también en el de MW.

Tabla 1. Contenido en oxígeno resultante de los tratamientos con ozono en medio básico determinado mediante XPS.

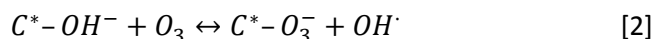
	% de oxígeno (concentración atómica)			
	CSX		MW	
	15 min	60 min	15 min	60 min
M. original	1.9		1.2	
pH = 7	5.8	6.8	2.7	2.8
pH = 8	4.4	5.2	2.2	3.0
pH = 9	5.6	7.2	1.9	3.9
pH = 10	5.0	5.5	1.7	2.5
pH = 11	4.3	5.9	1.4	2.4

Por otra parte, si se comparan las cantidades de oxígeno introducidas con datos de la bibliografía,^[31-37] es asimismo llamativo el hecho de que sustancias menos oxidantes que los radicales hidroxilos sean capaces de lograr un grado similar e incluso superior de oxidación al que se alcanza mediante tratamiento con ozono en medio básico. Por ello, cabe pensar que la tendencia general a una funcionalización mayor en el intervalo de 7 a 9 esté probablemente relacionada con el incremento en la producción de radicales hidroxilo. Sin embargo, la disminución del grado de oxidación que se produce a partir de pH = 9 debe de estar relacionada con el mecanismo por el que el ozono se transforma en radicales hidroxilo en medio básico. El proceso de transformación es bastante complejo, consta de diversas etapas y se ha descrito^[38] que, en presencia de

materiales de carbón, la primera etapa lleva consigo la adsorción de los iones hidróxido del medio en la superficie del material:



C* representa un átomo de carbono en el que se produce adsorción. Posteriormente, el ozono reacciona con los iones hidróxido que están adsorbidos dando lugar a radicales hidroxilo:



Con posterioridad al equilibrio 2 existe una serie de etapas que finalmente resultan en la descomposición de las funciones C*–O₃[–] dando lugar a especies menos reactivas.^[25, 26, 30] La adsorción de los grupos hidroxilo en los centros de carbono, según se muestra en el equilibrio 1, es probablemente la razón que explica la disminución de la funcionalización a valores de pH muy elevados. Así, a estos valores tan elevados de pH, una gran cantidad de centros de adsorción están ocupados por los iones hidroxilo debido a su elevada concentración. Como consecuencia, aunque se producen radicales hidroxilo, según el equilibrio 2, su reacción con los centros de carbono está cinéticamente restringida ya que la mayoría de estos centros están ocupados por los iones hidroxilo.

En la Figura 2 se comparan los espectros generales de XPS de muestras, seleccionadas a modo de ejemplo, de los tratamientos con ozono gas y plasma de oxígeno. A simple vista ponen de manifiesto que ambos tratamientos resultan en un mayor grado de funcionalización que el conseguido mediante ozono en medio básico (Figuras 1a y b).

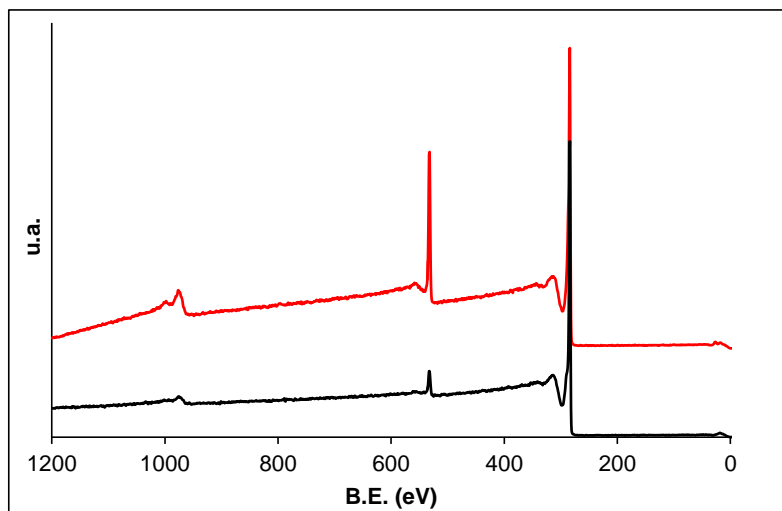


Figura 2. Espectros generales de XPS de muestras de MW tratadas durante 10 minutos con plasma de oxígeno (—) y 15 minutos con ozono gas (—).

En la Tabla 2 se encuentran recogidos los valores, en porcentaje atómico, del contenido en oxígeno que se alcanzó mediante ambos tratamientos. De nuevo se concluye que el grado de funcionalización de CSX es superior al de MW si bien las diferencias son muy grandes en el proceso de ozono gas e inferiores en el plasma de oxígeno.

La razón que justifica que en el proceso del plasma de oxígeno las diferencias sean pequeñas reside en que el oxígeno atómico, en su estado fundamental y excitado, es la principal especie responsable de la fijación de oxígeno en este proceso y esta especie es tan reactiva que se minimiza la importancia de la poca reactividad de los nanotubos.

En términos de tiempo de reacción, se observa un aumento del grado de funcionalización conforme el periodo de tratamiento es mayor. En este sentido, parece que en el caso del tratamiento con plasma el material CSX tiende a la saturación mientras que los MW continúan aumentando la fijación de oxígeno incluso a 30 minutos de tratamiento.

CAPÍTULO 2

Tabla 2. Contenido en oxígeno determinado mediante XPS resultante de los tratamientos con ozono gas y plasma de oxígeno.

	% de Oxígeno (Concentración atómica)		
	Tiempo de tratamiento (min)	CSX	MW
M. Original		1.9	1.2
Tratamientos con O₃ gas	15	11.1	3.2
	60	11.4	4.7
Tratamientos con plasma de Oxígeno	0.5	7.2	-
	1	10.4	-
	2	10.8	8.6
	6	10.9	-
	10	15.4	13.8
	20	12.3	-
	30	-	17.3

Este diferente comportamiento debe de estar relacionado con las diferentes áreas superficiales de ambos materiales. La superficie específica de CSX, $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, es claramente inferior a la de MW, $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que justifica que la cantidad de oxígeno que se fija en CSX tienda a la saturación antes que en los MW.

Por otra parte, si se compara la eficiencia de los tres métodos (tablas 1 y 2) se observa que los mayores grados de funcionalización alcanzados con el ozono en medio básico, 7.2 y 3.4 % en CSX y MW respectivamente, a 60 minutos y pH = 9 (Tabla 1), se superan o alcanzan (Tabla 2) a 15 minutos de tratamiento con ozono

gas. Este hecho constituye un apoyo adicional a la conclusión anteriormente establecida sobre la limitación cinética de la oxidación de estos materiales por ozono en medio básico. Conviene asimismo observar que los datos de las tablas 1 y 2 claramente muestran que el método más eficiente de los tres es sin duda el plasma de oxígeno que incluso es sensiblemente más eficiente que el tratamiento con ozono gas.

La deconvolución de los picos C 1s de alta resolución obtenidos mediante XPS permiten determinar la naturaleza de las funciones oxigenadas fijadas en ambos materiales como consecuencia de los tratamientos de oxidación. La figuras 3a y b muestran ejemplos del ajuste y de las diversas componentes del pico C 1s (los restantes espectros se recogen en el apéndice).

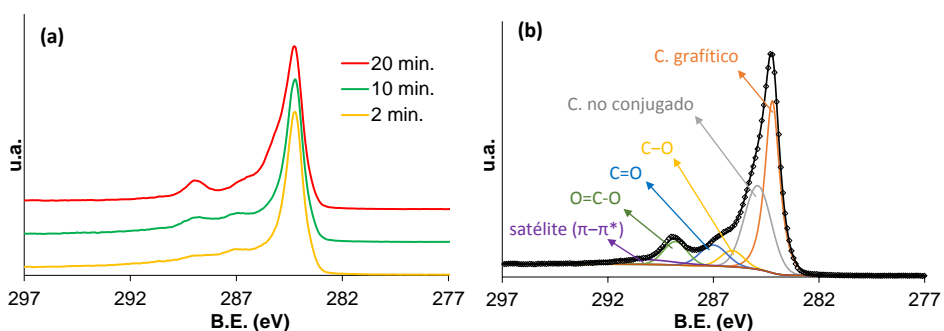


Figura 3. (a) Espectros de C 1s de alta resolución de muestras de CSX tratadas con plasma, y (b) ejemplo de deconvolución del pico C 1s (muestra tratada durante 20 min).

La asignación de las diversas componentes se ha efectuado de acuerdo con la bibliografía.^[31, 34, 39] Así, la componente principal a 284.3 eV se asigna a carbono grafítico. El hombro del pico principal consta de varias componentes que se asignan a carbono no conjugado (284.9 eV), C-O de grupos fenólicos, éteres o hidroxilos (286.0 eV), C=O de carbonilos o quinonas (287.0 eV) y O=C-O de carboxilos, anhídridos o ésteres (288.5 eV). Además el pico C 1s contiene otra componente a 290.5 eV, debida a la emisión del satélite $\pi-\pi^*$ (*shake-up*).

CAPÍTULO 2

La Figura 4 contiene la variación de las diversas componentes oxigenadas del pico C 1s frente al pH para las muestras obtenidas a partir de nanotubos. En ella se observa que la componente mayoritaria corresponde a los grupos C-O, lo cual sucede asimismo en la serie CSX. Esto es probablemente debido a que este tipo de grupos constituyen la primera etapa de la oxidación por el ozono en medio básico de ambos materiales carbonosos.

En la Tabla 3 se recogen las cantidades relativas de los tres tipos de grupos funcionales oxigenados que contienen las muestras obtenidas mediante los tratamientos con ozono gas y con plasma de oxígeno, a la vez que se han incorporado, con fines comparativos, las muestras de ambos materiales carbonosos obtenidas mediante tratamiento con ozono a pH 8. Los datos de esta tabla y los de la Figura 4 muestran que el tratamiento de ambos materiales con ozono a pHs básicos resulta en la formación preferente de grupos C-O. Sin embargo, el tratamiento con ozono gas produce valores relativamente próximos de los grupos C-O y C=O tanto a 15 minutos como a 1 hora de tratamiento con un incremento significativo del contenido en grupos O=C-O respecto a los materiales originales.

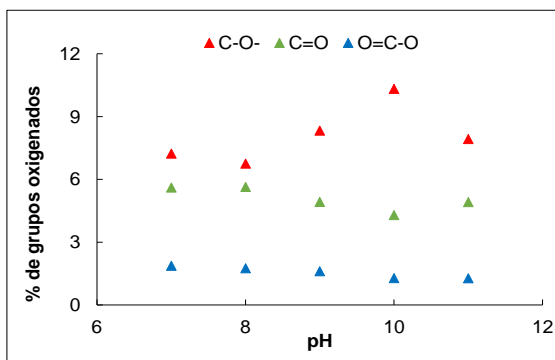


Figura 4. Cantidades relativas de grupos oxigenados en las muestras de nanotubos ozonizados en medio básico

Tabla 3. Contenido relativo de grupos funcionales en las muestras obtenidas mediante los tres tratamientos

	Tiempo de tratamiento (min)	<i>CSX</i>			<i>MW</i>		
		C-O (%)	C=O (%)	O=C-O (%)	C-O (%)	C=O (%)	O=C-O (%)
M. Original		5.0	5.2	2.7	6.2	5.1	1.2
O₃, pH=8	60	11.9	5.4	3.6	8.1	5.2	1.5
Tratamientos con O₃ gas	15	7.9	6.9	5.2	6.7	5.9	2.5
	60	7.6	5.1	5.6	5.7	6.4	2.9
Tratamientos con plasma de Oxígeno	1	6.3	7.8	5.7			
	2				10.6	9.3	3.6
	6	6.2	6.5	6.7			
	10	3.9	11.5	8.0	5.4	16.5	5.8
	20	5.6	7.4	7.0			
	30				6.7	20.0	7.6

Un resultado similar al producido por el ozono gas se puede comentar para el tratamiento con plasma a periodos cortos de tiempo. Sin embargo, los tratamientos con plasma a periodos más largos resultan en la formación mayoritaria de grupos C=O y O=C-O. Esta variación en el contenido de las funcionalidades está de acuerdo con un proceso descrito^[39, 40] según el cual los grupos C-O son las funciones primarias generadas por el plasma. Un tratamiento más continuado resulta en la transformación parcial de estas funciones primarias en C=O y posteriormente en O=C-O. Los datos en la Tabla 3 muestran esta tendencia general si bien a largos periodos de tratamiento cabría esperar aún un mayor contenido de los grupos O=C-O. El hecho de que estos últimos grupos no aumenten en mayor cantidad es probablemente debido a que ambos materiales carbonosos presentan un contenido muy pequeño en hidrógeno (0.3 y 0.5 % en

MW y CSX, respectivamente) ya que este es necesario para la estabilización de los grupos carboxílicos. En cualquier caso parece evidente que el contenido en grupos O=C-O es el que presenta un aumento porcentual mayor, con respecto a las muestras originales y aumenta con el tiempo de tratamiento, de acuerdo con el proceso descrito. Por tanto, si bien no se disponen de datos experimentales suficientes como para proponer un mecanismo de oxidación de MW y CSX mediante los tres tratamientos, parece evidente que los tres transcurren por caminos diferentes.

Un aspecto relevante a considerar, en el caso de los nanotubos de carbono, está relacionado con la naturaleza de los sitios a los que se fijan los átomos de oxígeno mediante los diversos tratamientos empleados. Para obtener información de ello se ha estudiado la variación de la *componente gráfica*, del *carbono no conjugado* y de la *componente satélite $\pi-\pi^*$* determinados a partir de los picos C 1s de alta resolución de los espectros de XPS.

Las figuras 5a, b y c contienen la representación de las cantidades relativas de estas componentes para todas las muestras de nanotubos obtenidas mediante tratamiento con ozono en medio básico frente al contenido en oxígeno. En ellas se observa una disminución muy pequeña de la componente gráfica y un aumento concomitante del carbono no conjugado (figuras 5a y b). Es conveniente hacer mención al hecho de que el carbono no conjugado de la muestra original de nanotubos debe de estar relacionado con átomos de carbono en defectos de los nanotubos. Esta presunción está basada en que en la curva de TG (véase figura 18 del apéndice) en aire no muestran ninguna pérdida significativa de peso por debajo de 520 °C por lo que hay que considerar que la cantidad de carbono amorfo debe de ser insignificante.^[41, 42]

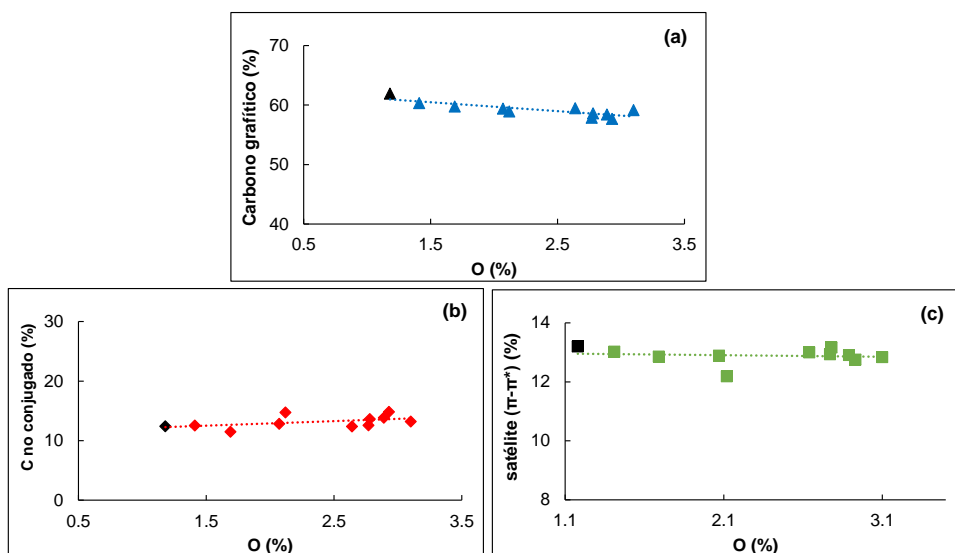


Figura 5. Variación de a) carbono gráfico, b) carbono no conjugado, y c) satélite $\pi-\pi^*$, en los nanotubos tratados con ozono en medio básico.

Las tendencias comentadas de la componente gráfica y el carbono no conjugado junto con el hecho de que la componente satélite $\pi-\pi^*$ permanece casi invariable (Figura 5c) sugieren que la estructura gráfica de las láminas gráficas de los nanotubos son escasamente modificadas en la reacción con ozono a pH básico. En otros términos, estos hechos sugieren que los grupos oxigenados que se fijan como consecuencia del tratamiento con ozono en medio básico lo hacen fundamentalmente en irregularidades y defectos de los nanotubos, sin ocasionar una alteración significativa de la estructura gráfica.

En la Tabla 4 se incluyen los valores de la *componente gráfica* y *satélite $\pi-\pi^*$* de las muestras obtenidas mediante tratamiento con ozono gas y plasma así como los de la muestra obtenida mediante tratamiento con ozono a pH básico, incluida con fines comparativos. El hecho relevante consiste en que los tratamientos con ozono gas dan lugar a valores de ambas componentes similares a los de los nanotubos originales. Esto significa que, al igual que el ozono en medio básico, este tratamiento modifica escasamente las láminas gráficas. Es decir, los

CAPÍTULO 2

grupos oxigenados se fijan fundamentalmente sobre irregularidades o en los bordes de las láminas.

Tabla 4. Componentes gráfica y satélite π - π^* del pico C 1s y relación I_D/I_G de MW y muestras oxidadas

	Tiempo de tratamiento (min)	Carbono gráfico (%)	π - π^* (%)	I_D/I_G
MW		61.9	13.2	1.40
Ozono, pH=8	60	59.1	12.8	1.46
Tratamientos con Ozono gas	15	58.4	12.5	1.42
	60	57.6	12.7	1.35
Tratamientos con plasma de Oxígeno	2	54.1	11.0	1.38
	10	48.7	8.9	1.48
	30	44.1	7.7	1.48

Sin embargo, los valores de ambas componentes en las muestras obtenidas mediante tratamiento con plasma disminuyen claramente al aumentar el tiempo de tratamiento, a la vez que aumenta el contenido en oxígeno de las muestras (Tabla 2). Esto sugiere que este procedimiento fija los grupos oxigenados, al menos en parte, en las paredes de los nanotubos.

Se puede obtener información adicional sobre la posible alteración estructural de los nanotubos como consecuencia de los tratamientos mediante el análisis de los espectros Raman. La Figura 6 recoge el espectro de la muestra original de nanotubos (en el apéndice se encuentran los restantes espectros) en el que en la zona de primer orden se observan dos bandas fundamentales denominadas *D*, a 1340 cm^{-1} , y *G* que aparece en el intervalo $1570\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$. El origen de ambas

bandas es aún objeto de controversia pero actualmente se acepta que la primera tiene su origen en átomos de carbono sp^2 en estructuras desordenadas, mientras que la segunda se debe a átomos de carbono sp^2 en estructuras gráficas.^[43-56] Por ello, la relación de áreas o intensidades de ambas bandas (I_D/I_G) se utiliza como una medida del orden o desorden estructural de diferentes materiales de carbono.

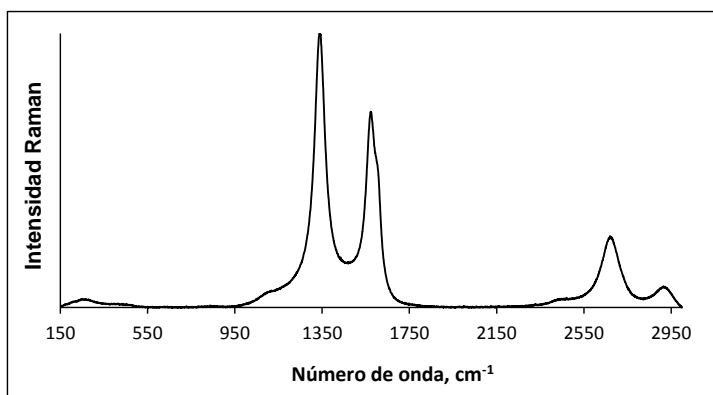


Figura 6. Espectro Raman de los nanotubos originales

La variación de la relación I_D/I_G de las muestras tratadas con ozono en medio básico se encuentra representada en la Figura 7, en la cual es evidente que se produce un aumento muy pequeño de la misma conforme aumenta el contenido en oxígeno.

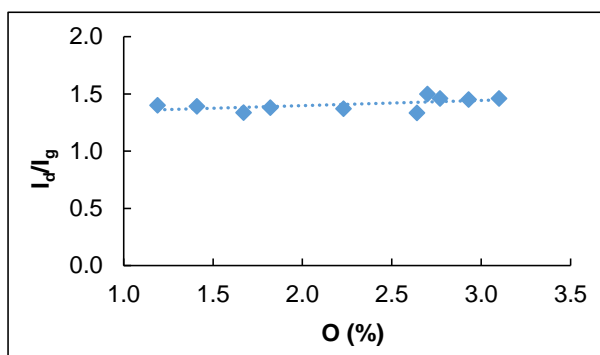


Figura 7. Variación de la relación I_D/I_G en las muestras ozonizadas en medio básico

Esto significa que la estructura gráfica se encuentra escasamente modificada como consecuencia del tratamiento, lo cual está de acuerdo con las tendencias, ya comentadas, de la variación de las componentes: *gráfica*, *no conjugada* y *satélite* que se encuentran representadas en la Figura 5. Por otra parte, los datos de la relación I_D/I_G de la Tabla 4 indican que tampoco existe variación en la misma, ni en los tratamientos con ozono en fase gas o los producidos mediante plasma. En el primero de los casos este hecho está de acuerdo con lo que se ha comentado con anterioridad sobre que los átomos de oxígeno se fijan en los bordes y en las irregularidades de los nanotubos. En el caso de los tratamientos con plasma, se ha comentado anteriormente que el oxígeno se fija, al menos en parte, en las paredes de los mismos. El hecho de que no se observe incremento en la relación I_D/I_G significa que la fijación del oxígeno en las paredes de los nanotubos no produce discontinuidades o bordes con átomos de carbono sp^2 , sino que lo más probable es que produzca un cambio de hibridación a sp^3 .

La estabilidad térmica de los grupos oxigenados que han sido introducidos mediante los diversos tratamientos constituye un aspecto muy relevante, ya que de este parámetro puede depender la aplicación posterior de los materiales carbonosos funcionalizados. Así, si lo que se pretende es utilizarlos para la preparación de materiales compuestos, es deseable que dichos grupos presenten una elevada estabilidad. Esta propiedad ha sido analizada mediante *termogravimetría* (TG) y *desorción térmica programada* (DTP).

En la Figura 8 se recogen los termogramas (TG) de algunas muestras seleccionadas obtenidas a partir de CSX y de MW. La comparación de los termogramas de las muestras obtenidas mediante los diversos tratamientos con los de las muestras de partida sirve además como una prueba de su funcionalización.

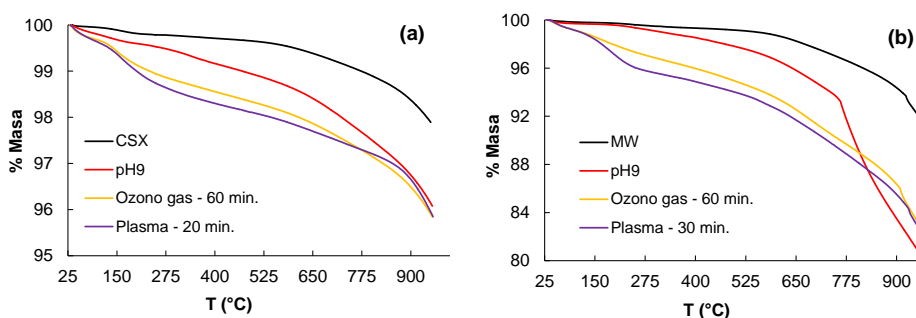


Figura 8. Termogramas de a) CSX y b) MW sometidos a distintos tratamientos de oxidación

En la Figura 8a se observa cómo las muestras de negro de carbón oxidadas con ozono en medio básico presentan una pérdida de peso entre 250 y 450 °C con una pérdida continua posterior hasta los 900 o 950 °C. Cuando el negro de carbón se ha oxidado con ozono gas o con plasma de oxígeno, cualquiera que sea el tipo de tratamiento, la muestra presenta una pérdida de peso (centrada a 150 °C) entre 100 y 300 °C seguida de la pérdida de peso continua posterior hasta los 950 °C. En el caso de MW (Figura 8b) las muestras oxidadas con ozono en medio básico presentan una pérdida de peso a 350 °C pequeña incluso en las muestras tratadas durante 60 minutos, lo cual está probablemente relacionado con la pequeña cantidad de oxígeno fijada. Sin embargo la principal pérdida de masa tiene lugar a temperaturas superiores a 700 °C. Las muestras tratadas con ozono gas presentan una pérdida de peso que comienza a temperatura inferior a 200 °C, además de otra singularidad próxima a 700 °C y una pérdida continua hasta 950 °C. Respecto al plasma de oxígeno, las muestras obtenidas presentan un máximo de pérdida de peso a $T < 200$ °C y otra singularidad, en este caso en torno a 650 °C. Estas curvas de TG muestran por tanto que existe una variedad amplia

de estabildades en los grupos oxigenados que se han fijado, algunos de ellos relativamente lábiles ya que comienzan a descomponer a temperaturas por encima de 100 °C, si bien la mayoría de ellos parecen ser muy estables térmicamente.

La desorción térmica programada (DTP) constituye un complemento adecuado a la termogravimetría pues permite relacionar las pérdidas de peso observadas con la evolución de especies identificables por su masa molecular. En las figuras 9 y 10 se comparan los perfiles de desorción de dióxido y monóxido de carbono obtenidos mediante los tres tratamientos.

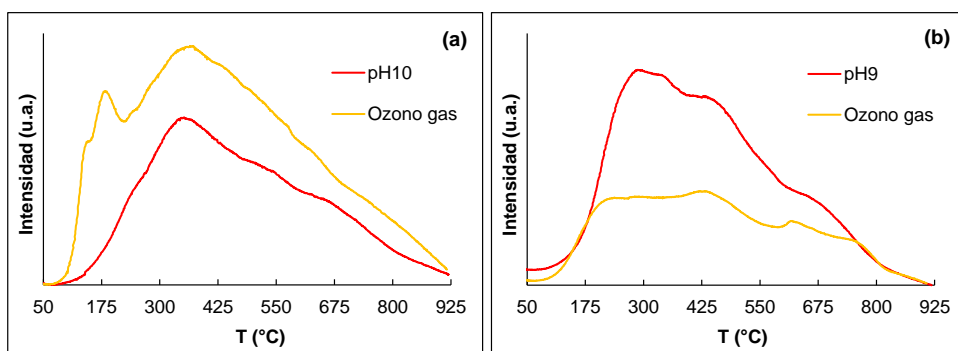


Figura 9. Curvas de DTP de CO₂ de muestras de a) CSX y b) MW tratadas con ozono a pH básico y con ozono gas durante 60 min

En el caso de las muestras originales, CSX y MW, sus perfiles de DTP se encuentran en el apéndice y no se incluyen en las figuras 9 ni 10 ya que las cantidades que desorben son demasiado pequeñas en comparación con las obtenidas en los diversos tratamientos, de modo que sus perfiles son prácticamente planos. Las muestras obtenidas mediante ozono en medio básico, tanto las preparadas a partir del negro de carbón como las obtenidas a partir de los nanotubos de carbono presentan en el perfil de CO₂ (figuras 9a y b) bandas anchas que se extienden desde 175 hasta 800 °C, con un máximo de la señal en torno a 300 °C. Estos perfiles concuerdan con las tendencias observadas en los termogramas, e

indican la existencia de grupos oxigenados en un intervalo de estabilidad muy amplio.

Los perfiles de CO₂ de las muestras preparadas por reacción con ozono gas, presentan además bandas anchas, que en el caso de las muestras preparadas a partir del negro de carbón (Figura 9a) indican que la desorción de esta especie comienza a producirse a temperaturas más bajas. Estos resultados coinciden asimismo con lo observado en los termogramas.

Las muestras de CSX y MW oxidadas con plasma de oxígeno presentan en el perfil de CO₂ (figuras 10a y b), un máximo, bien definido a baja temperatura (175 °C), y una larga cola en la que se observan algunas desviaciones, coincidentes con las singularidades en la pérdida de masa observadas mediante termogravimetría, que se extiende hasta elevadas temperaturas.

Los perfiles de CO de las muestras oxidadas con ozono se encuentran en el apéndice. Estos sólo muestran desorción de CO a temperaturas relativamente elevadas, lo cual se asocia con grupos fenol e hidroquinona.

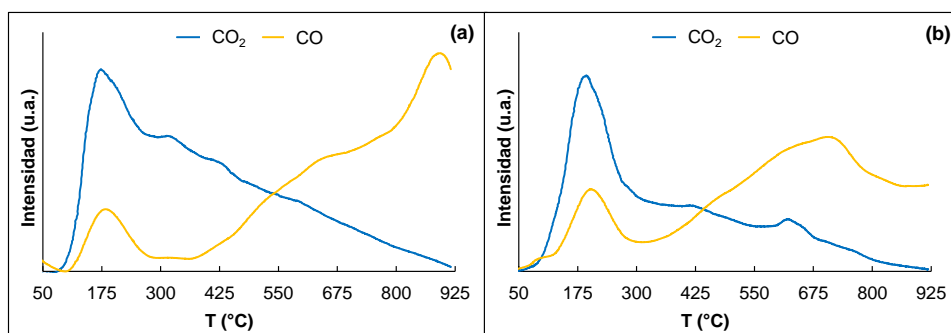


Figura 10. Curvas de DTP de CO y CO₂, de a) CSX tratado con plasma de oxígeno 20 minutos y b) MW tratados con plasma de oxígeno 30 minutos.

Sin embargo, las muestras oxidadas con plasma de oxígeno presentan un máximo bien definido a baja temperatura coincidente con el máximo del perfil de CO₂ lo que se ha atribuido a condensación entre varias funciones oxigenadas^[55, 56] y especialmente en el caso de las muestras de la serie MW se observa asimismo otro máximo a elevada temperatura.

Aunque los perfiles de DTP no pueden considerarse cuantitativos, la concordancia entre los mismos y los resultados del análisis termogravimétrico evidencia que las mayores cantidades de CO₂ y CO se desorben de la muestras obtenidas mediante tratamiento con plasma. Una conclusión general es que, de acuerdo con los datos anteriores y con los de XPS comentados previamente, *los tratamientos mediante plasma consiguen los mayores niveles de funcionalización con grupos oxigenados*, si bien algunos de ellos parecen presentar una estabilidad térmica baja.

Con objeto de comprobar este último aspecto se seleccionó una muestra de nanotubos preparada con plasma, en concreto la obtenida mediante tratamiento durante 30 minutos. Esta se calentó en aire a 125 °C durante 24 horas y se llevó a cabo su análisis mediante XPS. El espectro general de la muestra así preparada presenta una reducción significativa del contenido en oxígeno que pasa del 17.3 %, que contiene originalmente la muestra obtenida mediante tratamiento con el plasma (Tabla 2), a un 9 %. Esta disminución es evidente en el espectro general de XPS que aparece en la Figura 11a. Asimismo, se puede observar la modificación en la naturaleza de los grupos oxigenados en el espectro de alta resolución de C 1s (Figura 11b).

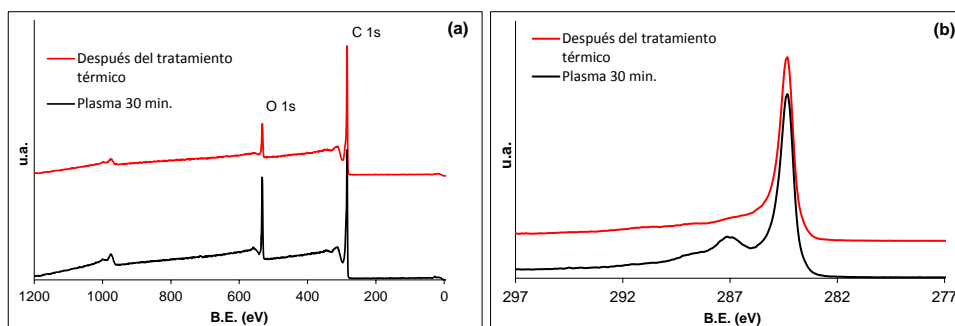


Figura 11. a) Espectros generales de XPS y b) espectros de alta resolución de C 1s de la muestra de nanotubos oxidada con plasma y con posterior tratamiento térmico

Finalmente, se han estudiado las posibles modificaciones texturales y estructurales producidas en los dos materiales carbonosos como consecuencia de los tratamientos a los que han sido sometidos. Para el análisis textural se ha estudiado la adsorción de nitrógeno a 77 K, mientras que para el análisis estructural se ha utilizado difracción de rayos X (véase la parte experimental). Como se comentó anteriormente, las superficies específicas de CSX y MW son $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Asimismo, los distintos tratamientos no modifican la superficie específica de estos materiales (véase la Tabla 1 del Apéndice). Los volúmenes de microporos obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre los nanotubos se encuentran en el intervalo $0.087\text{-}0.100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Por otra parte los espaciados interlaminares obtenidos mediante el pico de difracción (002) (véanse las Figuras 16 y 17 del Apéndice) de la serie de los nanotubos se encuentran todos muy próximos a 0.345 nm. Estos datos indican que las modificaciones texturales introducidas por los distintos tratamientos en ambos materiales carbonosos son mínimas, así como que no existe intercalación del oxígeno en el espaciado interlaminar de los nanotubos.

4. CONCLUSIONES

La eficiencia del tratamiento con ozono en medio básico para fijar grupos oxigenados es mucho menor de la que cabría esperar, tomando como base el potencial de reducción de las especies en juego, debido a restricciones de tipo cinético. Por ello el procedimiento es menos eficiente que el tratamiento con ozono en fase gas. En cualquier caso, el tratamiento con plasma de oxígeno es el proceso más eficiente de los tres estudiados, si bien una cantidad significativa de los grupos fijados son relativamente lábiles. A pesar de ello, el plasma destaca en eficiencia sobre los otros tratamientos incluso si se eliminan dichos grupos más lábiles. Respecto al grado de funcionalización de los dos materiales, el negro de carbón CSX, alcanza mayores grados debido a que su estructura le hace significativamente más reactivo que los MW. En cuanto a los sitios y la naturaleza de los grupos oxigenados, los dos tratamientos con ozono tienden a fijar los grupos (prevalciendo los grupos de tipo C-O) en irregularidades y defectos de la estructura de ambos materiales, mientras que los tratamientos con plasma tienden a fijar, al menos parte de los grupos, sobre las láminas. La textura y estructura de ambos materiales resulta escasamente modificada por los tratamientos.

REFERENCIAS

- [1] Anke Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology*, Wiley-VCH **2010**, p. 224-240. (ISSN/ISBN: 978-3-527-31803-2).
- [2] Hongkun He, Mingjiang Zhong, Dominik Konkolewicz, Karin Yacatto, Timothy Rappold, Glenn Sugar, Nathaniel E. David y Krzysztof Matyjaszewski, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6810-6821.
- [3] B. Chandra, J. Bhattacharjee, M. Purewal, Y. W. Son, Y. Wu, M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, P. Kim, J. B. Neaton y J. Hone, *Nano Letters* **2009**, *9*, 1544-1548.
- [4] Cai Shen, Alexandra H. Brozena y YuHuang Wang, *Nanoscale* **2011**, *3*, 503-518.
- [5] J. F. Friedrich, S. Wettmarshausen, S. Hanelt, R. MacH, R. Mix, E. B. Zeynalov y A. Meyer-Plath, *Carbon* **2010**, *48*, 3884-3894.
- [6] S. Hanelt, J. F. Friedrich, G. Orts-Gil y A. Meyer-Plath, *Carbon* **2012**, *50*, 1373-1385.
- [7] J. M. González-Domínguez, M. González, A. Ansón-Casaos, A. M. Díez-Pascual, M. A. Gómez y M. T. Martínez, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7238-7248.
- [8] Jingjing Qiu y Shiren Wang, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 295-301.
- [9] Tianle Zhou, Xin Wang, Xiaoheng Liu y Dangsheng Xiong, *Carbon* **2009**, *47*, 1112-1118.
- [10] Norio Tsubokawa, Toshiya Satoh, Masamichi Murota, Shimpei Sato y Hiroshi Shimizu, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 596-602.
- [11] Jinping Cheng, K. A. S. Fernando, L. M. Veca, Ya-Ping Sun, Angus I. Lamond, Yun W. Lam y Shuk H. Cheng, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2085-2094.
- [12] X. Peng y S. S. Wong, *Adv Mater* **2009**, *21*, 625-642.
- [13] C. R. Martin y P. Kohli, *Nature Reviews Drug Discovery* **2003**, *2*, 29-37.
- [14] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann y D. H. Fairbrother, *Carbon* **2011**, *49*, 24-36.

CAPÍTULO 2

- [15] N. P. Zschoerper, V. Katzenmaier, U. Vohrer, M. Haupt, C. Oehr y T. Hirth, *Carbon* **2009**, *47*, 2174-2185.
- [16] D. Q. Yang y E. Sacher, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 4075-4082.
- [17] J. M. Simmons, B. M. Nichols, S. E. Baker, Matthew S. Marcus, O. M. Castellini, C. -. Lee, R. J. Hamers y M. A. Eriksson, *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 7113-7118.
- [18] Douglas B. Mawhinney, Viktor Naumenko, Anya Kuznetsova, John T. Yates Jr., J. Liu y R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2383-2384.
- [19] Lintao Cai, Jeffrey L. Bahr, Yuxing Yao y James M. Tour, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4235-4241.
- [20] Oleg Byl, Jie Liu y John T. Yates, *Langmuir* **2005**, *21*, 4200-4204.
- [21] Sarbajit Banerjee y Stanislaus S. Wong, *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 12144-12151.
- [22] Tirandai Hemraj-Benny, Teresa J. Bandosz y Stanislaus S. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 375-382.
- [23] K. Peng, L. Q. Liu, H. Li, H. Meyer y Z. Zhang, *Carbon* **2011**, *49*, 70-76.
- [24] Zheyi Chen, Kirk J. Ziegler, Jonah Shaver, Robert H. Hauge y Richard E. Smalley, *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 11624-11627.
- [25] Johannes Staehelin y Juerg Hoigne, *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 676-681.
- [26] E. M. Liston, L. Martinu y M. R. Wertheimer, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1993**, *7*, 1091-127.
- [27] Casa software Ltd. *CasaXPS*, **Versión 2.3.16**.
- [28] Jean-Baptiste Donnet, Roop C. Bansal y Meng-Jiao Wang, *CARBON BLACK: Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc. **1993**.
- [29] Mei-xian Wang, Fan Xu, Qi Liu, Hong-fang Sun, Rui-hua Cheng, Hao He, Eric A. Stach y Jian Xie, *Carbon* **2011**, *49*, 256-265.
- [30] Jose L. Sotelo, Fernando J. Beltran, F. J. Benitez y Jesus Beltran-Heredia, *Ind Eng Chem Res* **1987**, *26*, 39-43.

- [31] Shankhamala Kundu, Yuemin Wang, Wei Xia y Martin Muhler, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16869-16878.
- [32] F. Avilés, J. V. Cauch-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat y R. Vargas-Coronado, *Carbon* **2009**, *47*, 2970-2975.
- [33] Kevin A Wepasnick, Billy A Smith, Julie L Bitter y D. Howard Fairbrother, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, *396*, 1003-1014.
- [34] Y. C. Chiang, W. H. Lin y Y. C. Chang, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2401-2410.
- [35] Wei Xia, Chen Jin, Shankhamala Kundu y Martin Muhler, *Carbon* **2009**, *47*, 919-922.
- [36] Masoud V. Naseh, Abbas A. Khodadadi, Yadollah Mortazavi, Fathollah Pourfayaz, Ommolbanin Alizadeh y Morteza Maghrebi, *Carbon* **2010**, *48*, 1369-1379.
- [37] M. Vesali Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. Alizadeh Sahraei, F. Pourfayaz y S. Mosadegh Sedghi, *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering* **2009**, *2*, 66-68.
- [38] F. J. Beltrán, J. Rivas, P. Álvarez y R. Montero-de-Espinosa, *Ozone: Science and Engineering* **2002**, *24*, 227-237.
- [39] C. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. Wang y M. Nagatsu, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7659-7665.
- [40] Danny C. Vennerberg, Rafael L. Quirino, Youngchan Jang y Michael R. Kessler, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1835-1842.
- [41] P. X. Hou, C. Liu y H. M. Cheng, *Carbon* **2008**, *46*, 2003-2025.
- [42] W. Huang, Y. Wang, G. Luo y F. Wei, *Carbon* **2003**, *41*, 2585-2590.
- [43] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito y A. Jorio, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47-99.
- [44] K. R. Moonosawmy y P. Kruse, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 5133-5140.
- [45] S. Osswald, E. Flahaut, H. Ye y Y. Gogotsi, *Chemical Physics Letters* **2005**, *402*, 422-427.

- [46] P. Tan, S. L. Zhang, K. T. Yue, F. Huang, Z. Shi, X. Zhou y Z. Gu, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 369-372.
- [47] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio y R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276-1290.
- [48] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis y C. Galiotis, *Carbon* **2008**, *46*, 833-840.
- [49] C. Li, D. Wang, T. Liang, X. Wang, J. Wu, X. Hu y J. Liang, *Powder Technol* **2004**, *142*, 175-179.
- [50] A. Ferrari y J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 075414.
- [51] Andrea C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47-57.
- [52] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho y R. Saito, *Philosophical Transactions A* **2010**, *368*, 5355-5377.
- [53] Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus y Riichiro Saito, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 751-758.
- [54] F. Tuinstra y J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126-1130.
- [55] M. Domingo-García, F. J. López Garzón y M. J. Pérez-Mendoza, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 116-122.
- [56] M. Domingo-García, A. J. Groszek, F. J. López-Garzón y M. Pérez-Mendoza, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *233*, 141-150.

APÉNDICE A

I. ESPECTROS GENERALES DE XPS DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON OZONO EN MEDIO BÁSICO, OZONO GAS Y PLASMA.

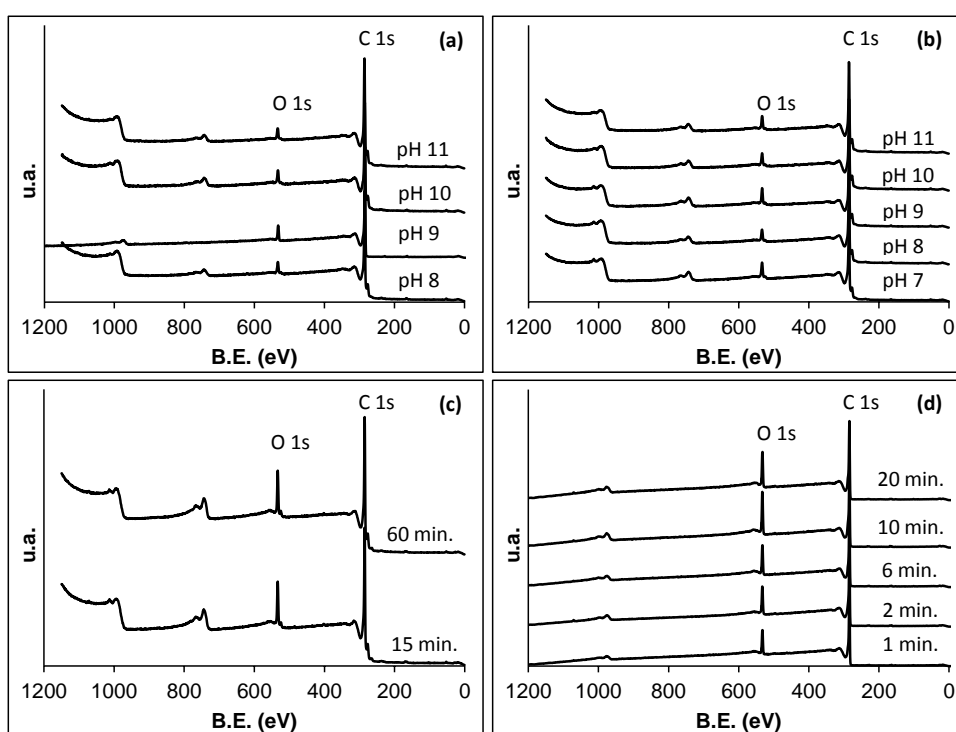


Figura 1. XPS generales de CSX tratado con: a) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 15 min.; b) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 60 min.; c) ozono gas durante 15 y 60 min.; d) plasma de oxígeno durante 1, 2, 6, 10 y 20 min.

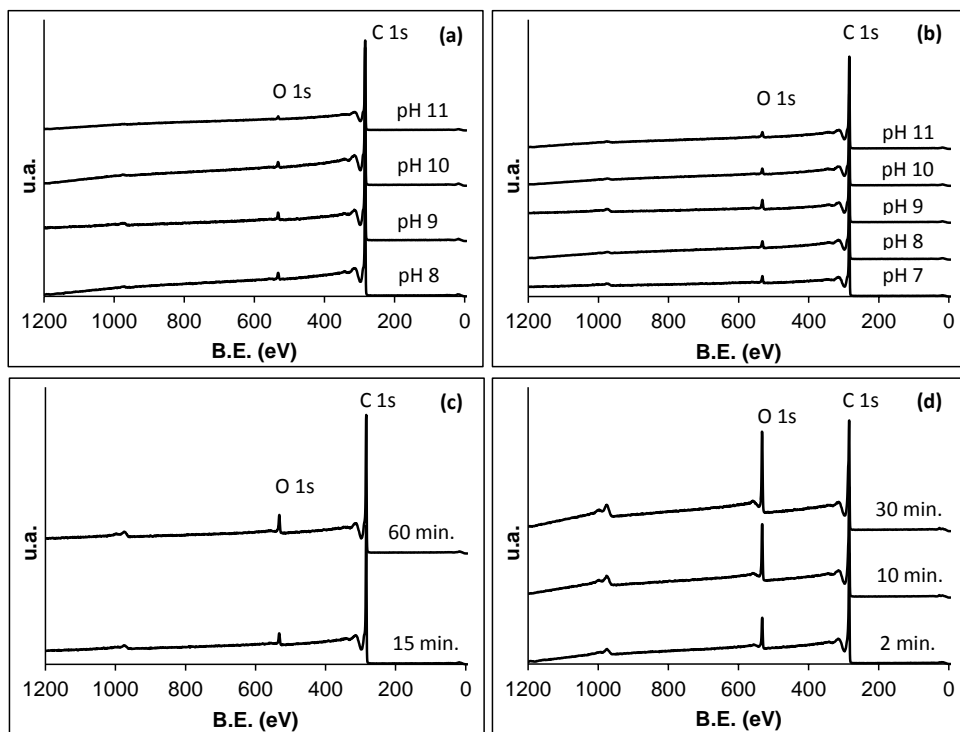


Figura 2. XPS generales de MW tratado con: a) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 15 min.; b) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 60 min.; c) ozono gas durante 15 y 60 min.; d) plasma de oxígeno durante 2, 10 y 30 min.

II. ESPECTROS C 1s DE ALTA RESOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON OZONO EN MEDIO BÁSICO, OZONO GAS Y PLASMA.

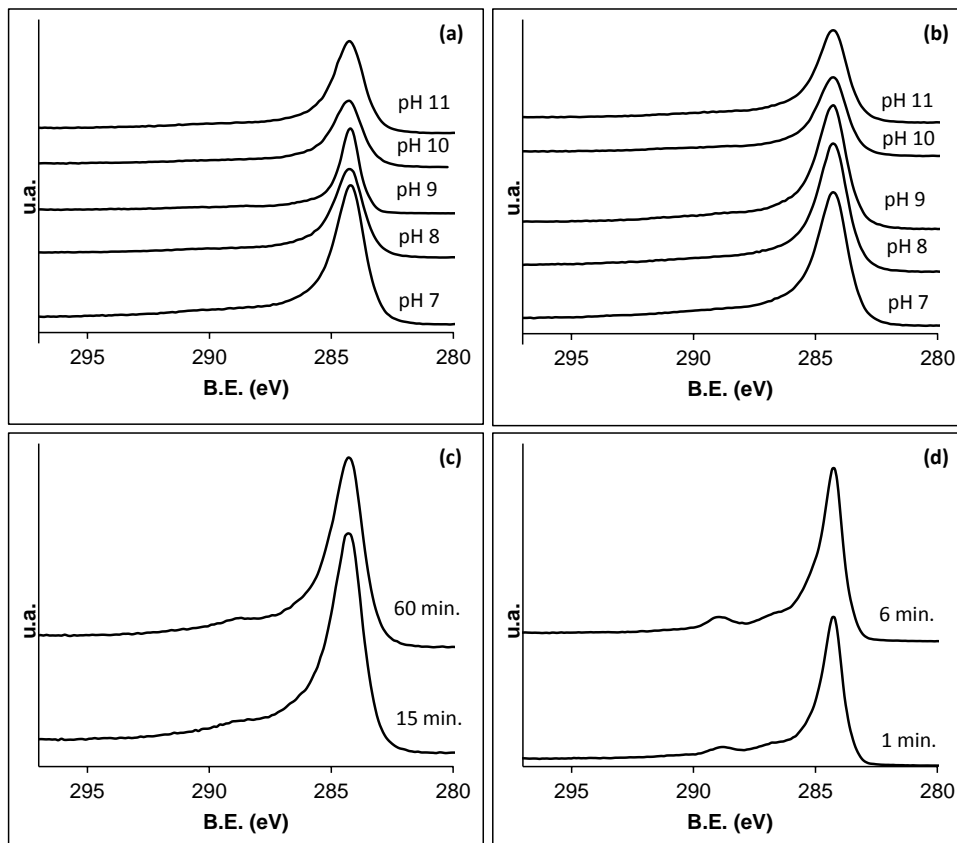


Figura 3. XPS de alta resolución del pico C 1s de CSX tratado con: *a)* ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 15 min.; *b)* ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 60 min.; *c)* ozono gas durante 15 y 60 min.; *d)* plasma de oxígeno durante 1 y 6 min.

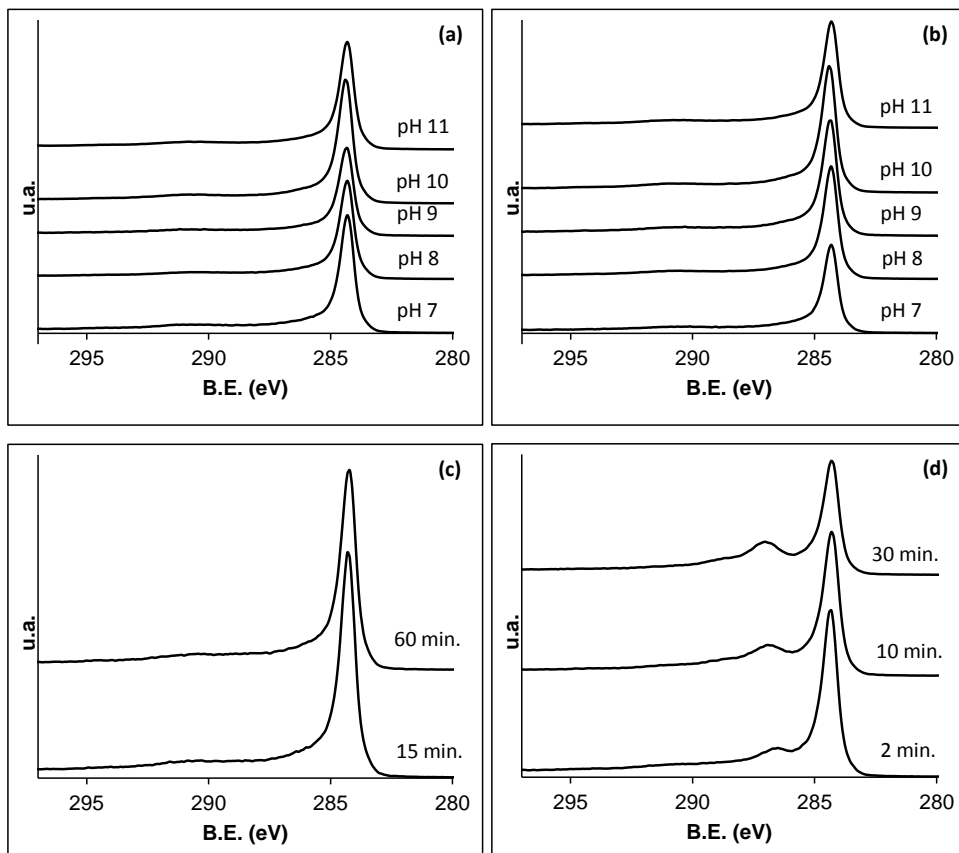


Figura 4. XPS de alta resolución del pico C 1s de MW tratado con: a) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 15 min.; b) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 60 min.; c) ozono gas durante 15 y 60 min.; d) plasma de oxígeno durante 2, 10 y 30 min.

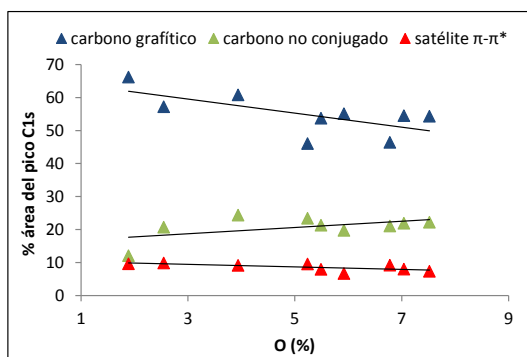


Figura 5. Variación de las componentes gráfica, carbono no conjugado y *shake-up* $\pi-\pi^*$ con el contenido en oxígeno en las muestras obtenidas mediante tratamiento de CSX con ozono en medio básico. Los valores se obtuvieron a partir de la deconvolución del pico C 1s de alta resolución

III. ESPECTROS RAMAN

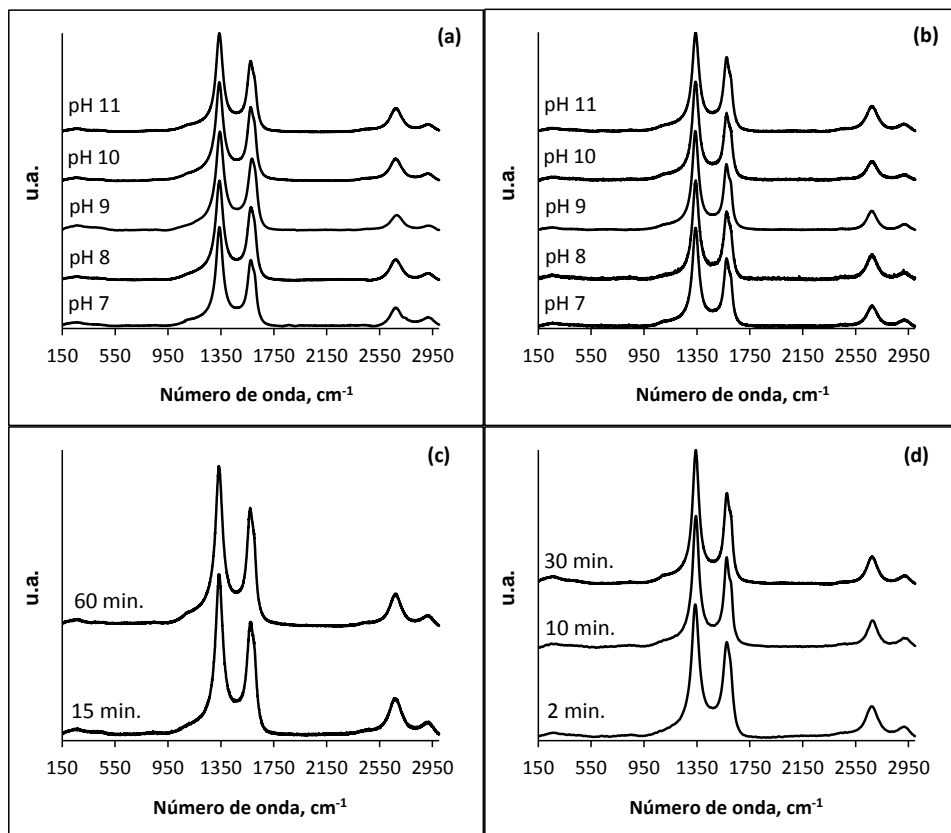


Figura 6. Espectros Raman de MW tratado con: *a)* ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 15 min.; *b)* ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 60 min.; *c)* ozono gas durante 15 y 60 min.; *d)* plasma de oxígeno durante 2, 10 y 30 min.

IV. TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS TRATADAS

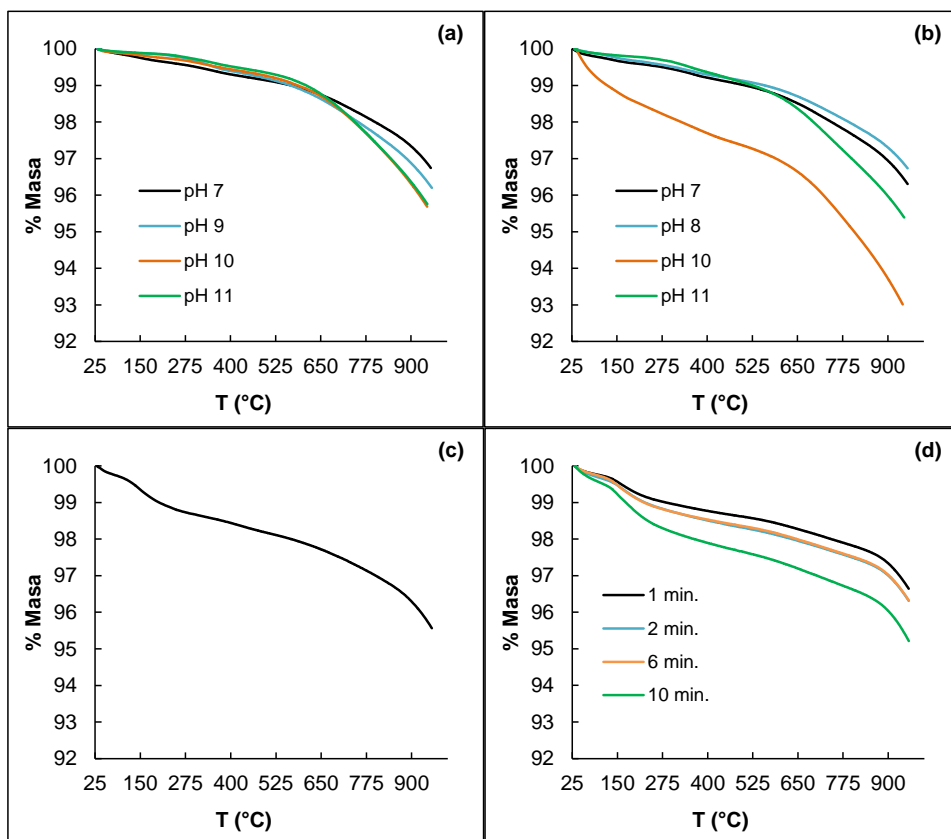


Figura 7. Termogramas de CSX tratado con: a) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 15 min.; b) ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 60 min.; c) ozono gas durante 15 min.; y d) plasma de oxígeno durante 1, 2, 6 y 10 min.

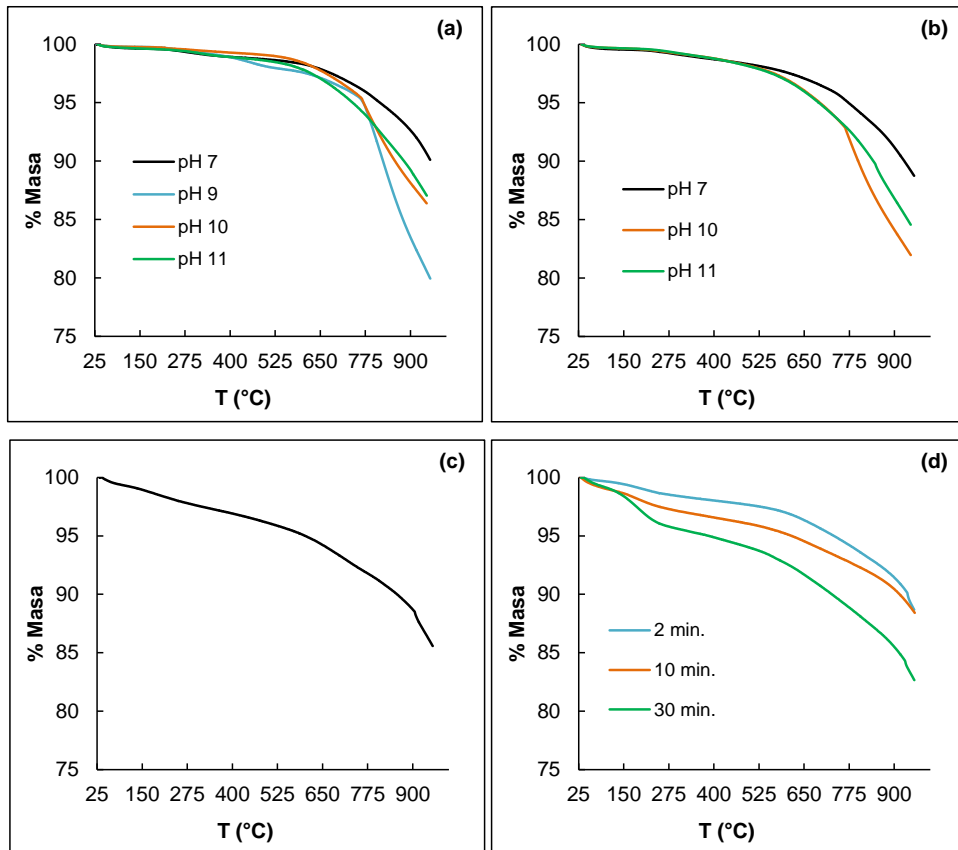


Figura 8. Termogramas de MW tratado con: *a)* ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 15 min.; *b)* ozono en disolución acuosa a pHs básicos durante 60 min.; *c)* ozono gas durante 15 min.; y *d)* plasma de oxígeno durante 2, 10 y 30 min.

V. PERFILES DTP DE LAS MUESTRAS TRATADAS

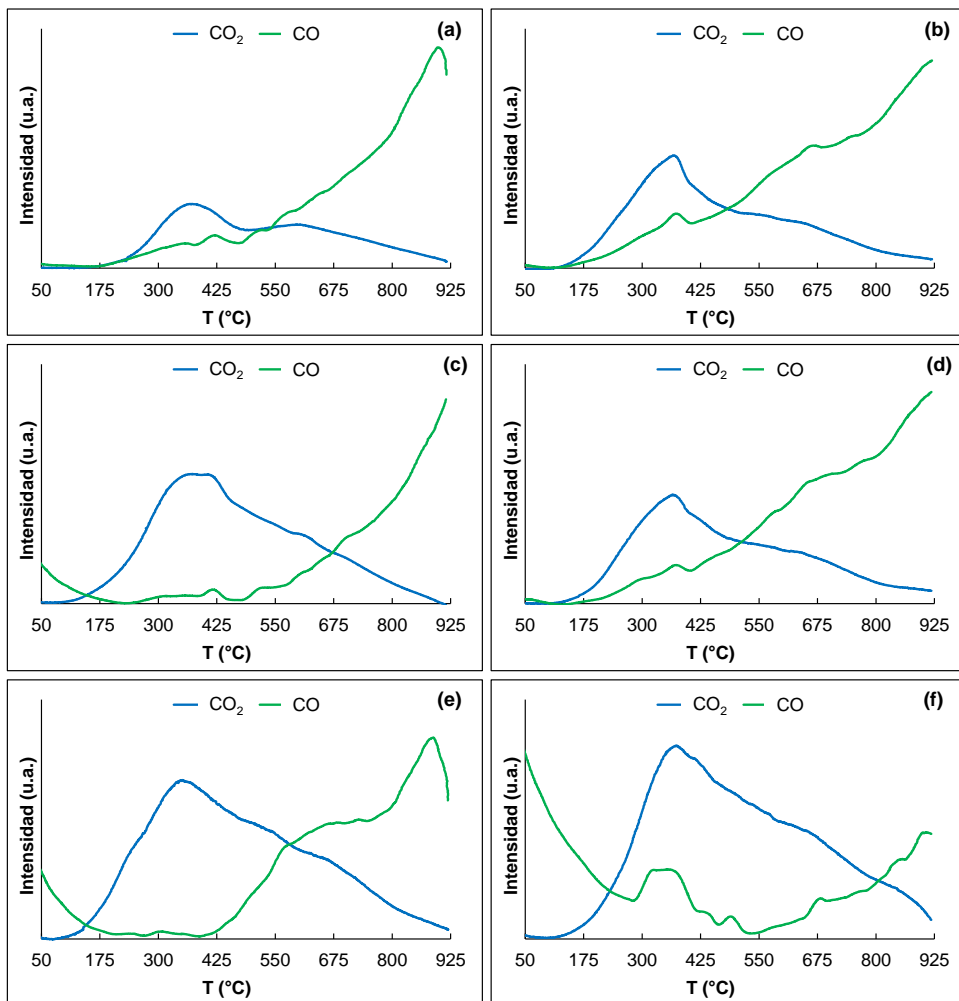


Figura 9. Perfil DTP de CO₂ y CO de a) CSX; y CSX tratado durante 1 hora con ozono en disolución a: b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9, e) pH 10, y f) pH 11.

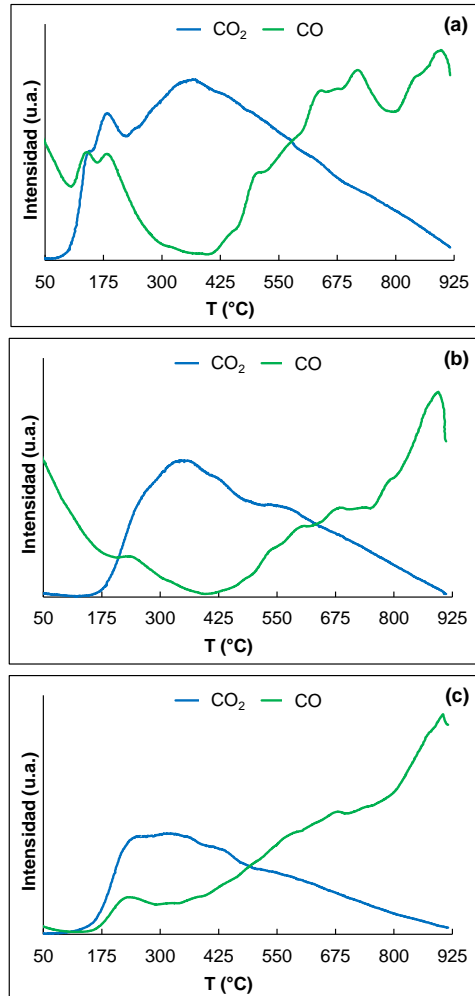


Figura 10. Perfil DTP de CO₂ y CO de CSX tratado con a) ozono gas y con plasma de oxígeno durante, b) 1 min y c) 6 min.

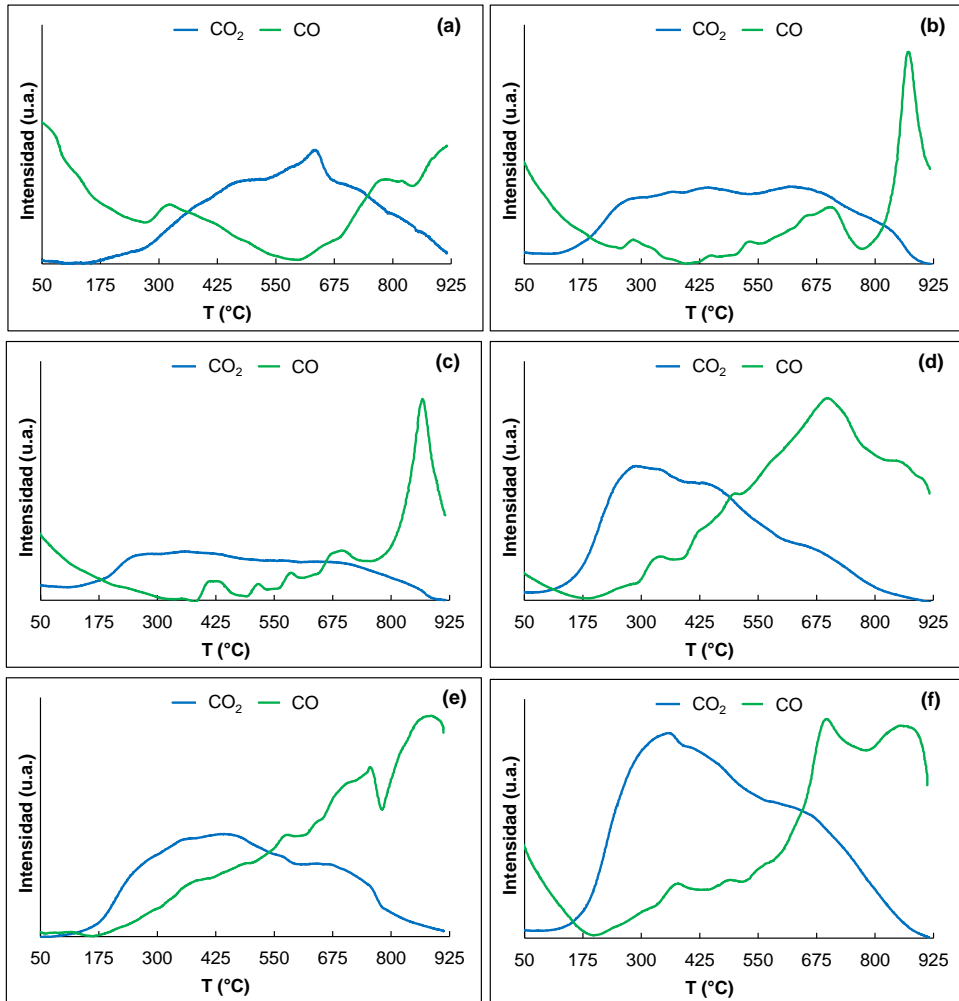


Figura 11. Perfil DTP de CO₂ y CO de a) MW; y MW tratado durante 1 hora con ozono en disolución a: b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9, e) pH 10, y f) pH 11.

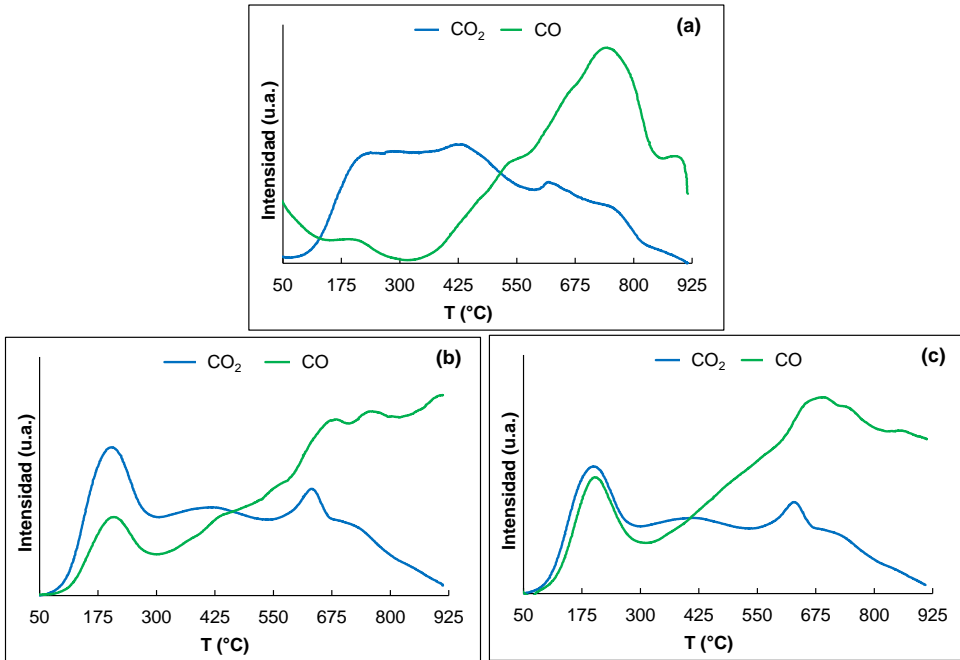


Figura 12. Perfil DTP de CO₂ y CO de MW tratado con a) ozono gas y con plasma de oxígeno durante, b) 2 min. y c) 10 min.

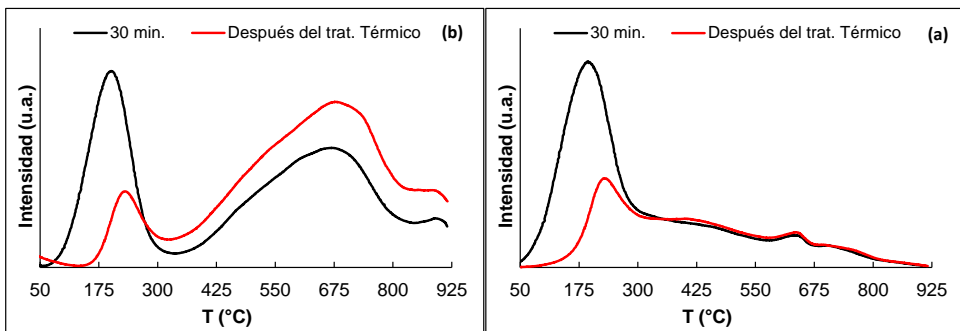


Figura 13. Muestra tratada 30 min con plasma de oxígeno antes y después del tratamiento térmico, a) CO₂, b) CO.

VI. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

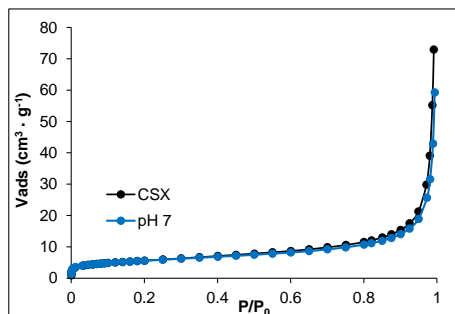


Figura 14. Isotermas de adsorción de N_2 de CSX y de CSX tratado con ozono en disolución a pH 7 durante 1 h

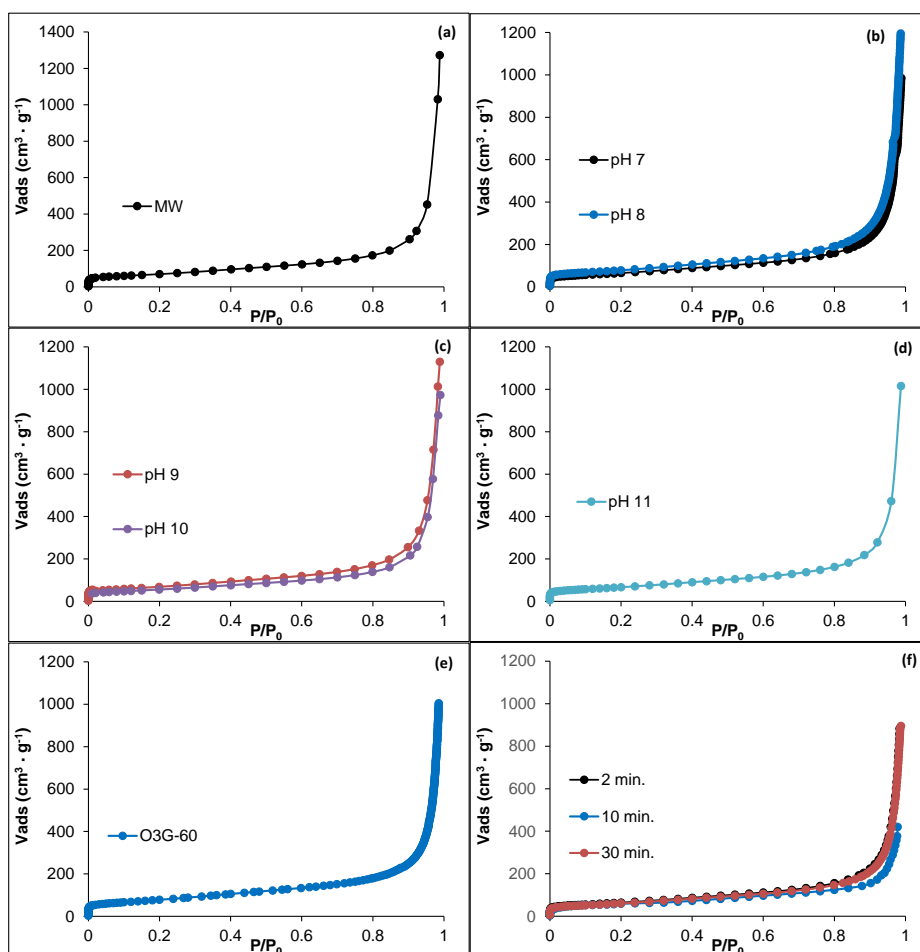


Figura 15. Isotermas de adsorción de N_2 de a) MW; y MW tratado durante 1 hora con ozono en disolución a: b) pH 7 y 8, c) pH 9 y 10, d) pH 11, e) ozono gas, y f) plasma de oxígeno durante 2, 10 y 30 min.

Tabla 1. Superficies específicas de MWCNT obtenidas de las isothermas de adsorción de N₂

		<i>MWCNT</i>
	Tiempo de tratamiento (min)	Superficie específica (m ² · g ⁻¹)
Original	-	240
pH 7	60	223
pH 8	60	270
pH 9	60	239
pH 10	60	192
pH 11	60	225
Tratamiento con O ₃ gas	60	252
Tratamientos con plasma de Oxígeno	2	221
	10	207
	30	209

VII. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X

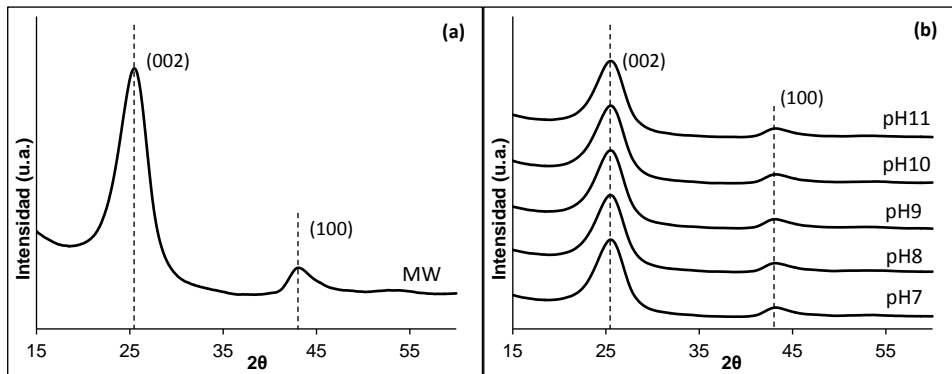


Figura 16. Difractogramas de a) MW y b) MW tratado durante 1 h con ozono en disolución a pH 7, 8, 9, 10 y 11

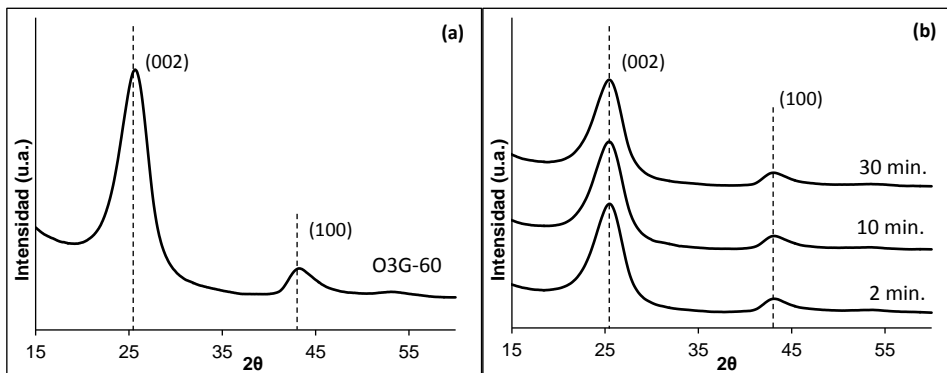


Figura 17. Difractogramas de a) ozono gas y b) plasma de oxígeno durante 2, 10 y 30 min.

VIII. TERMOGRAMA EN AIRE SOBRE LA MUESTRA MW

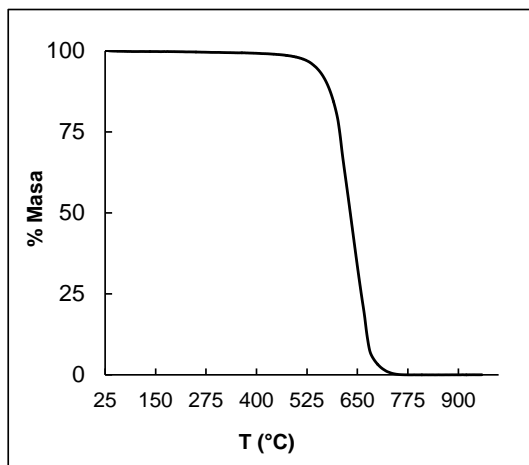


Figura 18. Termograma en aire de la muestra MW

CAPÍTULO 3. FUNCIONALIZACIÓN CON HBPEI. PREPARACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS.

1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en el capítulo anterior, la funcionalización superficial de materiales carbonosos con funciones químicas bien definidas constituye un objetivo relevante que permite aportarles una serie de cualidades adicionales a los materiales de carbono así como abrir puertas a nuevas aplicaciones tecnológicas. En general existen dos vías de funcionalización de materiales carbonosos; una covalente, en la que las funciones introducidas en la superficie quedan enlazadas covalentemente al soporte carbonoso; y otra no covalente en la que se aprovechan interacciones más débiles (típicamente π - π) para anclar las especies químicas deseadas a la superficie del material de carbono. Cada una de las dos vías de funcionalización, presenta ventajas e inconvenientes y resulta más apropiada para la preparación de sustancias y materiales dependiendo del tipo de aplicaciones a las que se quieran dirigir. En lo relativo a la funcionalización de tipo covalente, la fortaleza de los enlaces que se establecen con las especies químicas unidas al soporte son su principal ventaja, mientras que entre los inconvenientes encontramos que el hecho de establecer un enlace covalente conlleva necesariamente la alteración de la estructura covalente original, lo que, en el caso de formas de carbono cuya superficie externa esté básicamente constituida por láminas de tipo grafénico, como ocurre con el grafeno o los nanotubos de carbono (CNT), altera el sistema de enlaces conjugado que se

extiende a lo largo de toda la estructura externa de estos materiales y que es responsable de algunas de sus notables propiedades. No obstante, la funcionalización covalente resulta fundamental para algunas aplicaciones, como las de tipo biomédico o químico, para las cuales la estabilidad de los constituyentes es esencial.

En nuestro caso, el objetivo perseguido era el de preparar materiales híbridos con abundantes funciones complejantes de iones metálicos enlazadas a la superficie de los materiales carbonosos, con vistas a ser aplicados en procesos de catálisis, por lo que la funcionalización covalente nos pareció adecuada. Las especies químicas seleccionadas para ser enlazadas a la superficie de los materiales fueron poliaminas, por su excelente capacidad de complejación de metales de interés catalítico como son Pt, Pd y Ni, y porque, además, nos ofrecen la oportunidad de utilizar algunos de sus grupos amino para poder establecer el enlace con las superficies carbonosas.

En la literatura encontramos descritos diferentes procedimientos para la funcionalización covalente de sólidos de base carbonosa aprovechando la reactividad de funciones amina. Dado el carácter nucleófilo de los grupos amina, se necesitan funciones electrofílicas sobre la superficie de dichos materiales para que puedan producirse las reacciones de las aminas sobre ellos. Así, en la mayoría de los casos, esos procedimientos comienzan por la creación de funciones ácido carboxílico sobre la superficie del material carbonoso, recurriendo para ello a tratamientos con agentes fuertemente oxidantes (típicamente ácido nítrico concentrado). A continuación los ácidos carboxílicos se transforman en cloruros de acilo (por tratamiento con cloruros de ácido inorgánicos, típicamente cloruro de tionilo, SOCl_2), cuya elevada reactividad como electrófilo hace que sean fácilmente atacados por grupos amino primarios o secundarios para generar las correspondientes amidas (secundarias o terciarias, respectivamente), que son las

funciones que mantienen la unión covalente del nuevo fragmento injertado con la estructura del sólido carbonoso.

Sin embargo, estos procedimientos de injerto basados en reacciones de cloruros de acilo con estructuras moleculares funcionalizadas con aminas adolecen de algunos inconvenientes que impulsan la investigación de nuevas estrategias de injerto de este tipo de fragmentos sobre sólidos de base carbonosa. Tales inconvenientes son:

1. Dado que los grupos ácido carboxílico son funciones que constituyen extremos de cadenas carbonadas (y estructuras covalentes en general), su introducción en estructuras covalentes continuas de enlaces carbono-carbono que constituyen la base estructural de los sólidos carbonosos supone que, o bien queda restringida a los bordes de esas estructuras continuas, o bien se han de crear nuevos «huecos» (defectos por ausencia de átomos de carbono) en dicha estructura para poder introducir los grupos carboxílicos. El ejemplo típico de esta situación lo encontramos en la creación de funciones ácido carboxílico en la superficie de nanotubos de carbono, que o bien queda restringida a sus extremos, o también en las zonas donde existen defectos superficiales, que se pueden producir bajo condiciones oxidantes severas, lo que provoca la rotura por eliminación de átomos de carbono en puntos internos de la red de enlaces covalentes de la estructura gráfenica, lo que da lugar a una modificación muy importante de sus propiedades físicas, especialmente las eléctricas y ópticas, directamente dependientes de la conjugación electrónica extendida sobre toda la superficie gráfenica del material.
2. El segundo inconveniente aparece en la transformación de ácidos carboxílicos en cloruros de acilo, debido a la necesidad de manejar cloruros de ácido inorgánicos en caliente, que producen medios fuertemente ácidos, son sensibles a la humedad y generan normalmente vapores ácidos y

corrosivos. Es decir, se trata de condiciones incómodas de manejar y que requieren de bastante control de los medios con los que se realizan las transformaciones, especialmente si éstas se llevan a cabo a escalas multigramo o superiores.

3. Por último, las reacciones de los cloruros de acilo con las aminas para formar las correspondientes amidas generan como subproducto cloruro de hidrógeno, que indefectiblemente reaccionará con las aminas que se encuentren todavía presentes en el medio, que a partir de ahí quedarán desactivadas como nucleófilos y no podrán reaccionar con los cloruros de ácido. A efectos prácticos, esto significa que hemos de poner un exceso de amina, o bien algún otro tipo de base, para neutralizar el cloruro de hidrógeno que se genera en la reacción, lo que supone una merma en la economía de átomos de estas reacciones.

En un trabajo previo^[1] (Figura 1), el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo elaboró un procedimiento de injerto de grupos en la superficie de carbones activados (CA) que soslaya la necesidad de preparar cloruros de acilo a partir de los ácidos carboxílicos, sustituyéndola por una transformación de éstos en ésteres metílicos, que se realiza en condiciones mucho más fáciles de manejar y controlar (reflujo en una disolución al 3 % de H₂SO₄ en metanol). Los ésteres metílicos obtenidos no sólo resultaron suficientemente reactivos frente a aminas primarias, sino que su reactividad, atenuada en comparación con la de los cloruros de acilo, resulta ventajosa porque permite la difusión de las aminas al interior de los poros de los CA antes de que las reacciones de injerto puedan bloquear la circulación de material en los mismos. Además, el subproducto que genera la reacción de los ésteres metílicos con aminas es metanol, que carece de acidez y, por tanto, no necesita de excesos de bases para que se complete la reacción.

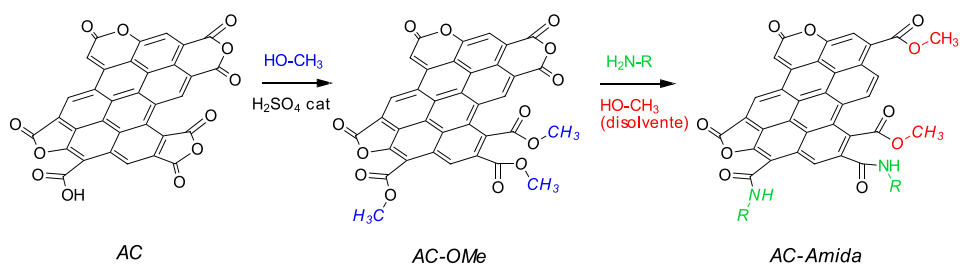


Figura 1. Esquema del procedimiento de funcionalización basado en la reacción de ésteres metílicos con aminas^[1]

Dados estos buenos resultados previos obtenidos por nuestro grupo en el injerto de poliaminas sobre CA, decidimos extender este procedimiento a otros materiales de base carbonosa como son los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y los negros de carbón (CB). Desde el punto de vista de la introducción de nuevas funciones químicas en su superficie, los MWCNT y CB presentan una diferencia notable con los CA, que es la carencia de porosidad. Esto hace que los grupos funcionales presentes en su superficie se encuentren más accesibles para interactuar con otras especies químicas, aunque sean de tamaño relativamente grande, porque se elimina la necesidad de difusión a través de los poros que se requiere en el caso de los CA para acceder a las superficies internas. Esta característica es claramente ventajosa para los propósitos que buscamos, no sólo en la fijación de las aminas a la superficie de estos sólidos carbonosos, sino posteriormente para la formación de complejos metálicos por interacción de las aminas fijadas con iones metálicos en disolución.

A la vista del objetivo que acabamos de marcar (esto es, preparación de MWCNT y CB a cuya superficie se encuentren enlazadas covalentemente estructuras moleculares con capacidad complejante de iones metálicos) no sólo las funciones amina son ideales para conseguir su unión por formación de enlaces amida, sino que además la disponibilidad de funciones amina en los fragmentos enlazados es deseable por su carácter donador de pares de electrones, lo que les confiere un fuerte carácter complejante de los metales de transición. Por ello se planificó

como objetivo la fijación de poliaminas sobre la superficie de MWCNT y CB. Concretamente, las poliaminas escogidas fueron dos *polietileniminas hiperramificadas* (HBPEI, del inglés *HyperBranched Polyethyleneimine*) de pesos moleculares promedio $M_n = 600$ y $M_n = 1800$, que designaremos abreviadamente en adelante como PEI-600 y PEI-1800, respectivamente, y que se pueden conseguir a precios muy asequibles en el mercado (en nuestro caso fueron suministradas por Sigma-Aldrich).

Las HBPEI son sustancias poliméricas con capacidad para unirse a varios iones metálicos por cada molécula,^[2] y pertenecen a uno de los dos grandes grupos de materiales poliméricos capaces de formar polimetalo complejos. Esos grupos son:

1. **Resinas complejantes** (muy frecuentemente quelantes). Constituidas por un esqueleto inerte funcionalizado con unidades complejantes distribuidas estadísticamente sobre el esqueleto. Suelen ser resinas con un sistema de porosidad bien desarrollado (meso o macroporosas) que contienen funciones complejantes introducidas por copolimerización durante el proceso de síntesis de la resina o a posteriori por modificación de parte de las funciones de la resina original.
2. **Homopolímeros complejantes**. Su estructura está compuesta por una única unidad repetitiva con capacidad complejante, el monómero. En este grupo podemos encontrar polímeros con estructura lineal y también con estructura ramificada. Dentro de éstos, cuando las ramificaciones se producen repetitivamente (cada ciclo de ramificación se denomina *generación*) de forma simétrica y perfecta (sin defectos de ramificación) desde un punto de partida (*punto focal*) contenido en una estructura elemental, nos encontramos con sustancias denominadas *dendrímeros* (Figura 2a). Estos, desde el punto de vista de su estructura

polimérica son homopolímeros ramificados monodispersos¹ de estructura simétrica.

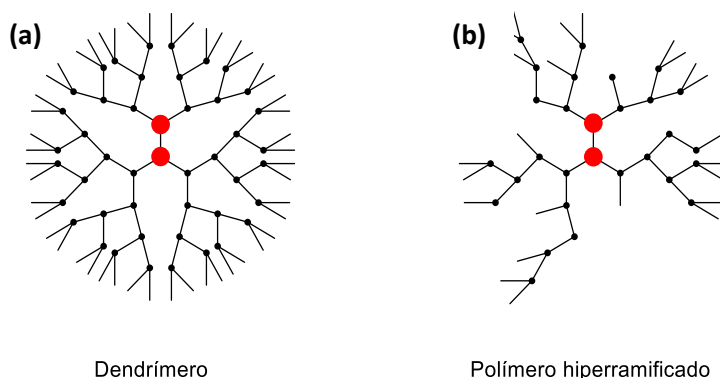


Figura 2. Comparación de estructuras de un dendrímtero y un polímero hiperramificado obtenidos a partir de una estructura inicial con dos puntos focales (círculos rojos) por adición de monómero de tipo AB_2 .

En otros casos, los homopolímeros complejantes son *polímeros hiperramificados*, esto es, macromoléculas con estructura dendrítica pero con las ramificaciones distribuidas al *azar* como consecuencia de los defectos que se producen en el proceso repetitivo de extensión y nueva ramificación durante su crecimiento (véase Figura 2b).

En comparación con los polímeros lineales, los polímeros hiperramificados suelen tener estructuras globulares, mayor solubilidad y una gran densidad de funciones terminales. Por otro lado, en comparación con los dendrímeros, su estructura es mucho menos compacta lo que les permite mejores cinéticas de interacción con otras especies químicas en las zonas más internas además de ser mucho más fáciles de preparar (y por tanto asequibles) porque pueden prepararse *one-pot*

¹Monodispersos significa que no existe polidispersión, es decir, que todas las moléculas tienen el mismo peso molecular.

sin necesidad de llevar a cabo las múltiples etapas y costosas separaciones que necesitan las preparaciones de dendrímeros.

Así pues, las HBPEI escogidas para funcionalizar los materiales de carbono en nuestro trabajo pertenecen al grupo de los homopolímeros complejantes y su elección se hizo pensando en las excelentes características que presenta este material polimérico para la introducción de funciones capaces de retener metales de transición a través de la formación de complejos. Las características a las que nos referimos son:

1. Las HBPEI poseen una gran abundancia de grupos amino primarios que le permiten reaccionar con las funciones oxigenadas de los materiales carbonosos para dar lugar a los enlaces covalentes que buscamos. En la Figura 3a y la Figura 3b se representan dos ejemplos de HBPEI de estructuras muy próximas a las de PEI-600 y PEI-1800, respectivamente (según el análisis estructural de las mismas; véase más adelante en este capítulo).
2. Dado el carácter polimérico de la HBPEI, su estructura queda compuesta por fragmentos de etilendiamina (o dietilentriamina), en los que los átomos de nitrógeno consecutivos están siempre dispuestos en posición relativa 1,4 y enlazados a través de fragmentos flexibles de etileno, es decir en una situación ideal para la formación de quelatos de cinco miembros cuando enlazan a iones metálicos (Figura 3c). La repetición de estas unidades quelantes en cada una de las moléculas del polímero hace que éstas se comporten como poliquelatógenos, es decir, que cada molécula sea capaz de formar quelatos con varios iones metálicos.
3. El hecho de que la HBPEI sea un poliquelatógeno permite que el enlace de una sola molécula de HBPEI a la superficie del material carbonoso permita fijar a dicho material una unidad que tiene capacidad para retener por complejación varios iones metálicos (Figura 3d). En este sentido podemos decir que las HBPEI ejercen un efecto *amplificador* de las funciones primarias, dado que con

una pequeña concentración de funciones primarias efectivas (capaces de reaccionar con aminas) conseguimos enlazar un número mucho mayor de unidades quelantes.

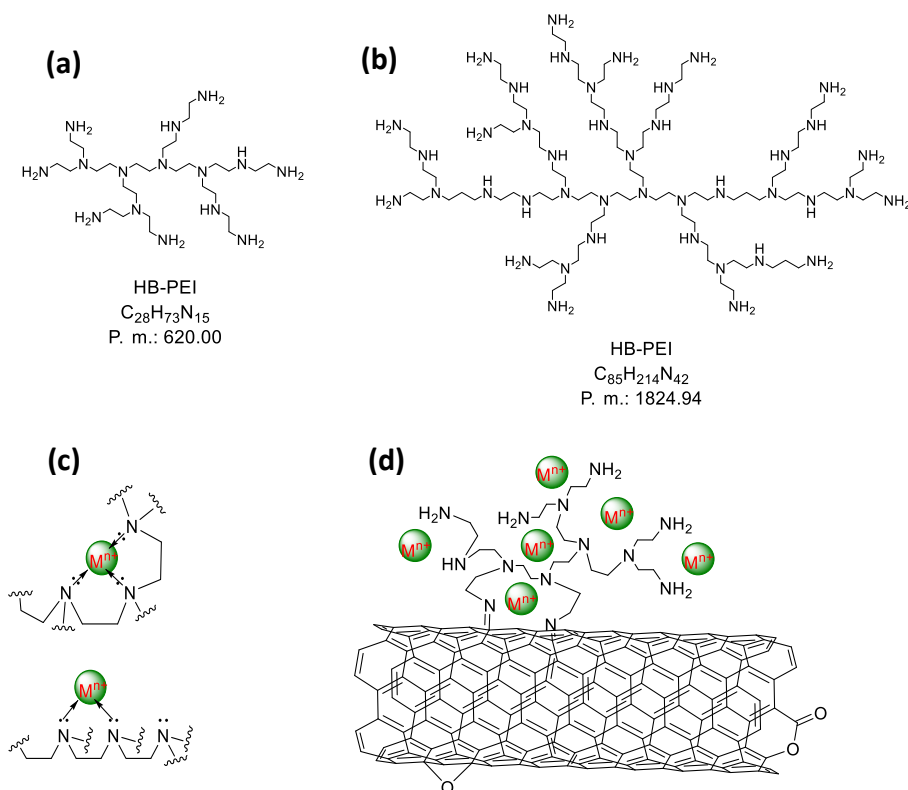


Figura 3. a) Modelo de PEI-600; b) modelo de PEI-1800; c) modelos de complejos quelatos bi- y tridentados; d) esquema de actuación como poliquelatógeno de una molécula de PEI-600 fijada sobre la superficie de un nonotubo de carbono.

Volviendo a la metodología para la fijación de las poliaminas sobre la superficie de materiales carbonosos, y tomando como punto de referencia nuestra experiencia previa en trabajos con CA,^[1, 3] decidimos emplear una estrategia similar para el caso del injerto de HBPEI sobre otros tipos de materiales carbonosos, como son MWCNT y CB. Dicha estrategia consta de dos fases: *i*) una primera, que denominamos *funcionalización primaria*, en la que los materiales carbonosos de partida sufren un tratamiento oxidativo capaz de generar

funciones oxigenadas; *ii*) una segunda fase donde la reactividad de dichas funciones oxigenadas será aprovechada para unir covalentemente las unidades de poliamina a la superficie de los materiales carbonosos.

De acuerdo con la estrategia marcada, las funciones oxigenadas generadas en el proceso de funcionalización primaria deben poseer una reactividad adecuada frente a aminas (primarias y/o secundarias) de modo que se puedan generar los correspondientes enlaces covalente C/N bajo condiciones relativamente suaves (que permitan mantener la integridad de las aminas que, como se describirá más adelante en este capítulo, comienzan a descomponer a partir de 200 °C). Si analizamos la estructura y reactividad de las funciones oxigenadas introducidas mediante los tratamientos oxidativos de plasma frío de O₂ u ozono (véase Figura 4 y Tabla 1), vemos que una buena parte de ellas (las funciones éter, fenol, hidroxilo, epóxido y lactona) no reaccionan con las aminas bajo condiciones suaves y no serán útiles para el injerto de las mismas; otras funciones como los anhídridos (de cinco o seis miembros), las quinonas y los carbonilos sí que permiten establecer los enlaces deseados; por último, los grupos ácido carboxílico sí reaccionan frente a las aminas, pero a través de una reacción ácido-base que conduce a la formación de carboxilatos de amonio. En estos derivados no existe un enlace covalente entre la función del material carbonoso y el nitrógeno de la amina, por lo que los grupos carboxílicos tampoco son útiles para nuestros propósitos de injerto covalente.² Ahora bien, una fácil transformación de los grupos ácido carboxílico en ésteres metílicos permite cambiar su reactividad de modo que sí que pueden ser aprovechados para injertar poliaminas a materiales carbonosos a través de enlaces de tipo amida (ver Figura 5), como ya comprobamos en trabajos anteriores.^[1, 3]

²Los carboxilatos de amonio derivados de aminas primarias y secundarias pueden transformarse en amidas por deshidratación térmica, pero se necesitan temperaturas de 200 °C o superiores, bajo las cuales, las aminas que deseamos injertar resultan inestables.

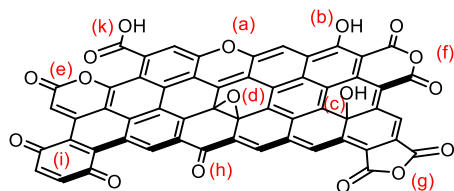


Figura 4. Esquema de las principales funciones oxigenadas que podemos encontrar en un material carbonoso

Tabla 1. Reactividad de las principales funciones oxigenadas presentes en los materiales carbonos

Grupo funcional	Reactividad (comentarios)
(a) Éter (pirona)	No reacciona
(b) Fenol	No reacciona
(c) Hidroxilo	No reacciona
(d) Epóxido	No reacciona
(e) Lactona	No reacciona
(f) Anhídrido cíclico (6 miembros)	
(g) Anhídrido cíclico (5 miembros)	
(h) Carbonilo	
(i) Quinona	
(k) Ácido carboxílico	

Atendiendo a los datos de análisis de las funciones oxigenadas introducidas en la fase de oxidación (véase Capítulo 2) de los materiales de partida vemos que la proporción de funciones carboxílicas (que incluyen lactonas, anhídridos y ácidos carboxílicos) no es mayoritaria en ninguno de los casos sino que suele ser relativamente baja. Aun así, en nuestro intento de explotar al máximo las funciones oxigenadas introducidas en la fase de funcionalización primaria, hemos probado a añadir una etapa de modulación de la reactividad de los grupos ácido carboxílico (su transformación en ésteres metílicos) entre la fase de funcionalización primaria y la fase de injerto. De este modo, hemos empleado una estrategia para la fijación de las HBPEI (Figura 5) con dos variantes: **a)** una en la que se hace el tratamiento con poliaminas directamente sobre el material carbonoso oxidado; **b)** otra en la que, previamente a la reacción con poliaminas, se somete al material oxidado a un tratamiento con metanol en medio ácido con la intención de transformar los grupos ácido carboxílico en ésteres para aprovechar su reactividad en el proceso posterior de unión covalente de las poliaminas.

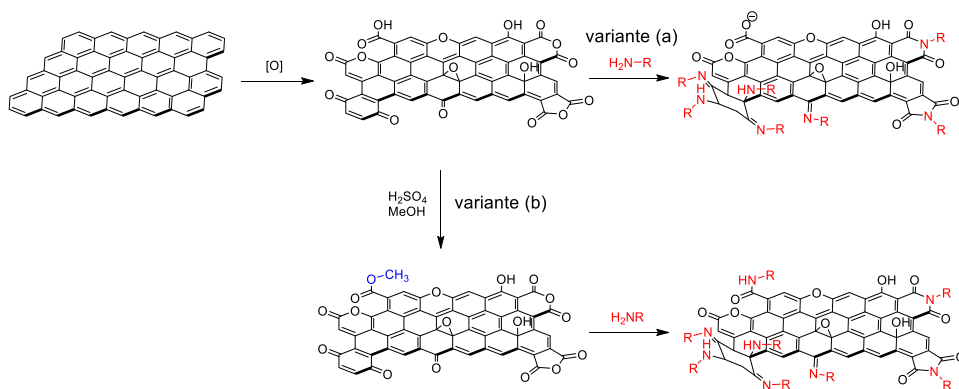


Figura 5. Estrategia general, con dos variantes, para el injerto de poliaminas sobre materiales carbonosos

Por tanto, el objetivo de este capítulo es la puesta a punto del procedimiento más eficiente para fijar de modo covalente HBPEI sobre MWCNT y CB. Para ello se deben valorar los siguientes tres factores:

1. El *procedimiento de oxidación más adecuado* no tiene, en principio, que ser el que mayor cantidad de oxígeno introduzca en los materiales, puesto que la reactividad frente a aminas depende del tipo de grupos oxigenados presentes, tal y como se ha descrito más arriba.
2. *La conveniencia de esterificar* o no el material oxidado.
3. *Las posibles diferencias* en el procedimiento impuestas por los M_n de las HBPEI.

El resultado de la valoración de estos factores nos llevará a una combinación de procedimientos que conduzcan a la obtención del material carbonoso con mayor proporción de nitrógeno de tipo amina disponible para la complejación de metales de transición.

2. EXPERIMENTAL

Las polietileniminas empleadas en este trabajo, de origen comercial, fueron suministradas por Sigma-Adrich; la de peso molecular promedio $M_n = 600$ se empleó sin purificación adicional; la de peso molecular promedio $M_n = 1800$ (disolución acuosa, 50 %) se deshidrató mediante destilación azeotrópica con tolueno previamente a su utilización. Los disolventes, metanol (JT Baker, para HPLC) y tolueno (Aldrich, para HPLC) se emplearon directamente sin tratamientos adicionales. En las valoraciones potenciométricas se emplearon KOH (aq. 0.1 M, Panreac, SV), $N(CH_3)_4OH$ 0.1 N (Fluka, $\geq 95\%$), HCl (aq. 0.1 M, Merck, SV), KCl (JT Baker, $\geq 99\%$). Todas las disoluciones para valoraciones potenciométricas se realizaron con agua de calidad mili-Q (resistividad típica $18.2 M\Omega \cdot cm$ a $25^\circ C$).

Los espectros de RMN de las polietileniminas se obtuvieron en un equipo *Bruker avance 400* del Centro de Instrumentación Científica y Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén, equipado con un imán superconductor de 9.4 T de agujero estándar (frecuencias nominales de operación de 400 MHz para 1H y a 100 MHz

para ^{13}C) y una sonda Bruker BBO de 5 mm para muestras en disolución con un canal de detección directa en X (^{31}P - ^{109}Ag) canal ^1H con *lock* en deuterio, y bobina de gradientes en Z. Los espectros cuantitativos de ^{13}C -RMN de las HBPEI se obtuvieron siguiendo el procedimiento desarrollado por *Gelan* y *colaboradores*.^[4] De acuerdo con dicho procedimiento los espectros de ^{13}C -RMN desacoplados de ^1H se adquirieron a partir de disoluciones de 200 mg de los polímeros en 0.5 ml en cloroformo deuterado (CDCl_3) con una concentración 20 mM de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ que se añade como relajante. Para la adquisición se empleó la técnica conocida como *inverse-gated*, consistente en desacoplar de ^1H únicamente durante la adquisición para evitar el efecto NOE (*Nuclear Overhauser Effect*). Se adquirieron un total de 2048 pulsos de 90° con tiempo de adquisición de 1 segundo y tiempo de repetición de 5 segundos (mayor que seis veces el T_1 aparente observado para todas las señales de ^{13}C de polímero en presencia de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en una experiencia de inversión-recuperación realizada previamente). Los espectros de RMN se analizaron con el programa Specmanager® de ACDLabs.^[5] Además del ajuste de referencia, cada espectro se sometió a una corrección de fase y a una corrección manual de línea base para poder hacer comparaciones de los valores relativos de las integrales entre los espectros de las diferentes muestras. El tratamiento de datos se realizó con el programa *Microsoft Excel*®.

El análisis termogravimétrico de los diferentes materiales se ha llevado a cabo mediante un equipo *METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA 851* del CICT de la Universidad de Jaén y en un equipo *Shimadzu TGA-504* del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada (CIC). Los diagramas termogravimétricos han sido registrados calentado las muestras (10 mg aproximadamente) desde 50°C hasta 1000°C , utilizando un flujo de nitrógeno de $50\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. El análisis de datos se realizó con el programa *Microsoft Excel*®.

Los análisis elementales para determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno (C, H, N, O) por combustión se llevaron a cabo en un equipo Thermo Finnigan Flash EA 1112 series, del CICT de la Universidad de Jaén.

Los análisis elementales mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevaron a cabo empleando un equipo *Kratos Axis Ultra-DLD* del CIC de la Universidad de Granada, cuyas características se encuentran recogidas en el apartado experimental del Capítulo 2. Asimismo, el tratamiento de los espectros se ha llevado a cabo empleando la misma metodología y *software*^[6] descritos en el Capítulo 2.

Se calcularon los espectros XPS de diferencia para las regiones C 1s de los espectros de los productos de injerto de HBPEI y sus correspondientes precursores oxidados, de modo que $(C\ 1s)_{Diferencia} = (C\ 1s)_{Injerto} - (C\ 1s)_{Precursor}$; para ello, antes de proceder a realizar la diferencia, se normalizaron las zonas que se iban a restar, tomando en cuenta su intensidad relativa dentro del espectro XPS al que pertenecen. Las operaciones de normalización se llevaron a cabo empleando el programa *CasaXPS*[®],^[6] y las diferencias se realizaron mediante *Microsoft Excel*[®].

La transformación en ésteres metílicos de los ácidos carboxílicos presentes en las muestras de materiales carbonosos oxidados se llevó a cabo por tratamiento con disolución del 3 % (p/v) de ácido sulfúrico en metanol (a razón de 50 ml de disolución metanólica por gramo de material carbonoso), en caliente, bajo atmósfera de argón durante 24 horas. Dadas las diferentes características de filtrabilidad de los MWCNT y de los CB (su pequeño tamaño de partícula hace que atraviesen fácilmente los filtros si son de poro grueso, o que los obturen si son de poro fino), los procedimientos concretos de ejecución de esta transformación dependieron de la naturaleza de la base carbonosa:

1. Para los materiales basados en MWCNT el tratamiento con la disolución metanólica ácida se realizó a reflujo en matraces redondos convencionales. Una vez concluida la reacción el material se recoge por filtración y se lava con metanol en un extractor soxhlet durante otras 24 horas. El material lavado se seca en un horno de vidrio a 80 °C y presión reducida (20 mbar) durante toda la noche.
2. Para los materiales basados en CB el tratamiento con disolución metanólica se realizó en tubos Pyrex cerrados con tapones roscados recubiertos internamente de teflón (típicamente 200 mg de CB en 10 ml de disolución), calentados en baño de aceite a 70 ± 1 °C. Una vez finalizada la reacción, el tubo Pyrex se centrifuga durante 30 minutos a 4000 rpm y se retira el líquido sobrenadante. A continuación se procede al lavado del material resultante, para lo que se repone el mismo volumen de metanol limpio, se agita el tubo durante 5 minutos a temperatura ambiente, se centrifuga de nuevo durante 30 minutos a 4000 rpm y se retira el líquido sobrenadante. El proceso de lavado se repite tres veces, haciendo al final un test de precipitación de BaSO_4 por adición de unas gotas de disolución acuosa de BaCl_2 al líquido sobrenadante retirado en el último lavado. El material lavado se seca en un horno de vidrio a 80 °C y presión reducida (20 mbar) durante toda la noche.

El injerto de poliaminas sobre los materiales carbonosos oxidados (con o sin esterificación de los grupos carboxílicos) se realiza por tratamiento de los mismos con una disolución metanólica de HBPEI en relación 1:2:50 (p/p/v) de material carbonoso/HBPEI/metanol, en caliente y bajo atmósfera de Ar. De nuevo, debido a la diferente filtrabilidad de los MWCNT y los CB, los procedimientos fueron distintos atendiendo a la naturaleza de la base carbonosa.

- a) Para los materiales basados en MWCNT la mezcla de reacción se mantiene a reflujo en matraces redondos convencionales durante 24 horas. El material resultante se recoge por filtración y se lava con metanol en un extractor
-

soxhlet durante otras 24 horas. El material lavado se seca en un horno de vidrio a 80 °C y presión reducida (20 mbar) durante toda la noche.

b) Para los materiales basados en CB la mezcla de reacción se mantiene en tubos Pyrex cerrados con tapones roscados recubiertos internamente de teflón (típicamente 100 mg de CB y 400 mg de poliamina en 10 ml de metanol), calentados en baño de aceite a 70 ± 1 °C durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción el tubo Pyrex se centrifuga durante 30 minutos a 4000 rpm y se retira el líquido sobrenadante. A continuación se procede al lavado del material resultante, para lo que se repone el mismo volumen de metanol limpio, se agita el tubo durante 30 minutos en baño de aceite a 70 °C, se centrifuga de nuevo durante 30 minutos a 4000 rpm y se retira el líquido sobrenadante. El proceso de lavado se repite cinco veces. El material lavado se seca en un horno de vidrio a 80 °C y presión reducida (20 mbar) durante toda la noche.

Las medidas potenciométricas de los sistemas *poliamina / H⁺*, se han llevado a cabo utilizando un equipo de titulación automatizado compuesto por una célula galvánica con electrodo combinado de vidrio-calomelanos METROHM que hace de reactor de valoración, una autobureta METROHM 765 *Dosimat* con precisión de 0.001 ml en los volúmenes de adición, una unidad de control METROHM 713 *Ph-Meter*, un baño termostatzado SELECTA *Frigiterm 6000382*, y un ordenador equipado con el software *Pasat* para registro de los datos. El Calibrado del electrodo se realizó aplicando el método Gran^[7] y el valor del producto iónico del agua, K_w , se determinó mediante una titulación ácido-base de acuerdo con métodos bibliográficos.^[8]

Todas las disoluciones usadas en las medidas potenciométricas han sido preparadas con agua mili-Q, desaireada por ebullición y enfriada en ambiente inerte bajo atmósfera de Ar. Las valoraciones, de mezclas poliamina / H⁺, se han llevado a cabo bajo atmósfera de N₂, a 25 °C y con agitación continua utilizando disoluciones de concentración inicial aproximada de $6 \cdot 10^{-3}$ M de nitrógeno y

fondo iónico 0.1 M en cloruros, empleando para ello NMe_4Cl como electrolito de fondo. A éstas disoluciones se adicionó HCl 0.1 M para bajar el pH a valores próximos a 2.5. Como base valorante se ha empleado NMe_4OH que fue añadida en porciones de 30 μl . Para la valoración ácido-base de los materiales híbridos en suspensión de agua se empleó la misma metodología que se acaba de describir para las poliaminas en disolución, empleando una cantidad en masa del mismo en suspensión acuosa equivalente a la que proporcionaría una concentración $6 \cdot 10^{-3}$ M de nitrógeno en el volumen de agua en que se suspende.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS HBPEI

A la hora de caracterizar estructuralmente las HBPEI hemos de tomar en cuenta que, al tratarse de polímeros hiperramificados, obtenidos a través de polimerización estadística por apertura de aziridina en medio ácido,^[9, 10] aparte de su peso molecular promedio y su polidispersión, resulta relevante su grado de ramificación (porcentaje de ramificación respecto del máximo posible, que correspondería al dendrímero perfecto). En la Tabla 2 se recogen las principales características estructurales de las dos HBPEI empleadas en este trabajo.

Tabla 2. Principales características estructurales de las HBPEI escogidas para este trabajo.

Muestra	M_n ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	MWD ^(a)	DP ^(b)	DB ^(c)	Distribución de aminas (%)		
						Terc. (D)	Sec. (L)	Prim.(T)
1	600	800	1.3	14.0	65 %	24	35	41
2	1800	2000	1.1	41.8	64 %	29	36	35

^(a) Distribución de peso molecular (también llamado *polydispersity index -PDI-*). ^(b) Grado de polimerización. ^(c) Grado de ramificación.

Los datos relativos a pesos moleculares promedio (M_n y M_w)³ han sido tomados de la información que aporta el suministrador (Sigma-Aldrich). A partir de ellos se calculan el índice de polidispersión (MWD)⁴ y el grado de polimerización (DP)⁵. El grado de ramificación (DB)⁶ es variable para HBPEI obtenidas de distintas fuentes y debe ser calculado a partir de datos experimentales. El cálculo de DB se realizó empleando la conocida como *ecuación de Fréchet*:^[11]

$$DB = \frac{D + T}{D + L + T}$$

D representa el número promedio de ramificaciones dendríticas (aminas terciarias en el caso de las HBPEI); T , el número promedio de nodos de ramificación terminales (aminas primarias en nuestro caso) y L el número de nodos lineales (aminas secundarias en las HBPEI). Las medidas experimentales de D , T y L se llevaron a cabo mediante ¹³C-RMN cuantitativo, empleando los métodos descritos en la literatura.^[4, 12-14]

³ En esta memoria sólo vamos a tratar dos tipos de masas moleculares estadísticas para caracterizar los polímeros HBPEI con los que hemos trabajado. La que más emplearemos es la que se denomina *masa molecular promedio numérica*, M_n , que es la que se obtiene haciendo la media aritmética de las masas moleculares de las moléculas que constituyen una muestra de polímero, es decir $M_n = \sum_i M_i N_i / \sum_i N_i$, donde N_i representa al número de moléculas con masa molecular M_i . Su determinación se puede realizar mediante distintas técnicas, como es la cromatografía de exclusión en gel, a través de medidas coligativas, o midiendo la intensidad de señales de los grupos terminales mediante ¹H-RMN. Además haremos referencia a la denominada *masa molecular promedio de masas*, M_w , cuyo valor se determina mediante la ecuación: $M_w = \sum_i M_i^2 N_i / \sum_i M_i N_i$. Este considera una mayor contribución a la media de las moléculas que tienen una mayor masa molecular. Se mide experimentalmente mediante cromatografía de HPLC con detección mediante dispersión de luz, o mediante otras técnicas como la dispersión de neutrones de ángulo bajo, la dispersión de rayos-X o la velocidad de sedimentación. Por definición, ocurre que $M_n \leq M_w$.

⁴ El *índice de polidispersión*, o distribución de pesos moleculares, MWD (*Molecular Weight Distribution*) nos da una idea de la distribución de masas moleculares de las moléculas del polímero alrededor de la masa molecular promedio numérica. Se calcula como $MWD = M_w / M_n$ y su valor es siempre ≥ 1 , de modo que $MWD = 1$ para los polímeros no dispersos (aquellos en los que todas sus moléculas tienen la misma masa molecular) y > 1 para el resto (polímeros estadísticos).

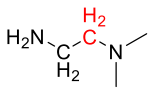
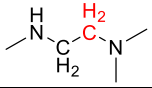
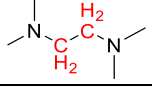
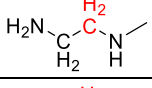
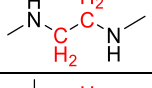
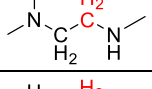
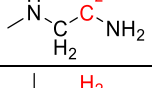
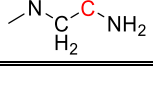
⁵ El grado de polimerización, DP (*Degree of Polymerization*), es la relación entre la masa molecular promedio de masas, M_n y la masa molecular del monómero, esto es $DP = M_n / M_0$, donde M_0 representa la masa molecular del monómero. Indica el promedio del número de monómeros que constituyen las moléculas del polímero.

⁶ El grado de ramificación, DB (*Degree of Branching*), es la relación entre las ramificaciones existentes en el polímero y el máximo de ramificaciones posibles.

CAPÍTULO 3

En esencia, se trata de adquirir un espectro cuantitativo de ^{13}C -RMN, a partir del cual se integra la intensidad de las señales de los carbonos de los grupos metileno correspondientes a las distintas situaciones posibles,^[15] (véanse Tabla 3, Figura 6 y Figura 7), todas las cuales aparecen suficientemente resueltas en los espectros.

Tabla 3. Asignación e intensidad de las señales de los carbonos en los espectros de ^{13}C -RMN cuantitativos de PEI-600 y PEI-1800

Señal	PEI-600		PEI-1800		Asignación
	δ (ppm)	Intensidad (%)	δ (ppm)	Intensidad (%)	
1	56.9	10.16	56.9	8.65	
2	53.6	15.80	53.6	15.85	
3	52.2	13.29	52.2	19.77	
4	51.7	10.84	51.5	9.11	
5	48.5	13.73	48.4	13.04	
6	46.7	13.58	46.6	15.58	
7	40.9	11.71	40.7	9.17	
8	39.0	10.89	36.9	8.84	

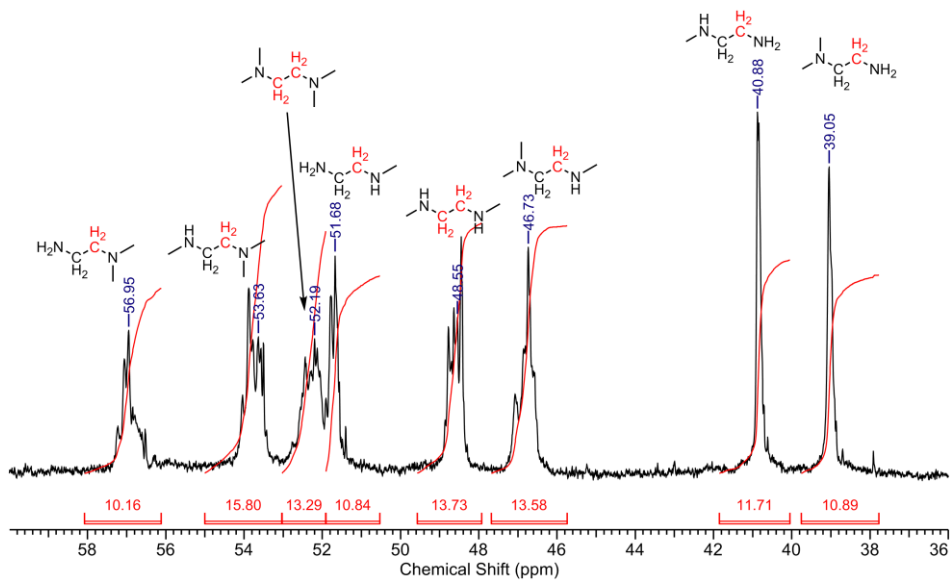


Figura 6. Espectro cuantitativo de ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de PEI-600. En color rojo el grupo metileno responsable de cada una de las señales.

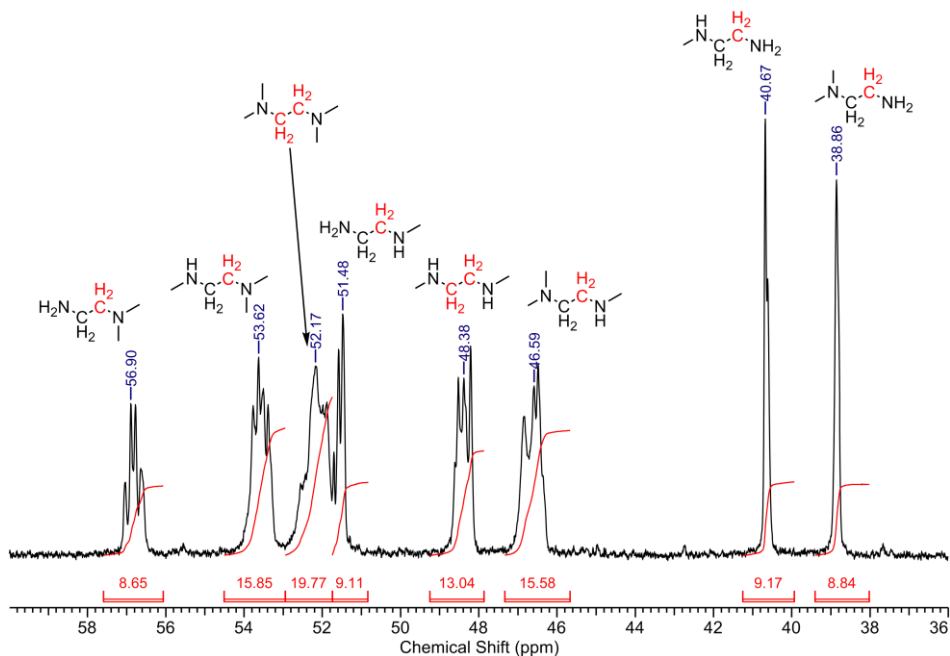


Figura 7. Espectro cuantitativo de ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de PEI-1800. En color rojo el grupo metileno responsable de cada una de las señales.

CAPÍTULO 3

De acuerdo con la asignación anterior, el número de aminas primarias será proporcional a la suma de la intensidad de las señales 7 y 8 de la Tabla 3 (aminas primarias $\approx 7+8$).

El número de aminas secundarias será proporcional a la suma de la intensidad de las señales 4, 5 y 6 de la Tabla 3, dividida por 2, puesto que el nitrógeno de cada amina secundaria está unido a dos grupos metileno (aminas secundarias $\approx (4+5+6)/2$).

Finalmente, el número de aminas terciarias será proporcional a la suma de la intensidad de las señales 1, 2 y 3 de la Tabla 3, dividida por 3, puesto que el nitrógeno de cada amina terciaria está unido a tres grupos metileno (aminas terciarias $\approx (1+2+3)/3$).

Por consiguiente los porcentajes de cada uno de los tipos de amina vendrán dados por:

$$\text{Aminas primarias (\%)} = \{100 \cdot (7+8) / [(7+8) + \frac{1}{2}(4+5+6) + \frac{1}{3}(1+2+3)]\}$$

$$\text{Aminas secundarias (\%)} = \{100 \cdot \frac{1}{2}(4+5+6) / [(7+8) + \frac{1}{2}(4+5+6) + \frac{1}{3}(1+2+3)]\}$$

$$\text{Aminas terciarias (\%)} = \{100 \cdot \frac{1}{3}(1+2+3) / [(7+8) + \frac{1}{2}(4+5+6) + \frac{1}{3}(1+2+3)]\}$$

A partir de los datos obtenidos de las fórmulas anteriores se puede abordar el cálculo del grado de ramificación. Los valores de la distribución de grupos amina primarios, secundarios y terciarios, así como los grados de ramificación (DB) de las dos HBPEI utilizadas en este trabajo son los que aparecen en la Tabla 2. A continuación se recogen también los cálculos de distribución de funciones amina de PEI-600 y PEI-1800 junto con el número de cada una de estas funciones que correspondería a la molécula promedio, ajustado al entero más próximo (véase Tabla 4). Los datos de la tabla indican que para ambas HBPEI nos encontramos con una distribución de grupos amino próxima a la relación 1:1:1.

Tabla 4. Distribución de grupos amino en la HBPEI empleadas en este trabajo

		Terciarios (D)	Secundarios (L)	Primarios (T)
PEI-600	% Grupos	24	35	41
	Nº átomos N por molécula modelo	3	5	6
PEI-1800	% Grupos	29	36	35
	Nº átomos N por molécula modelo	12	15	15

A la vista de las características estructurales de las dos HBPEI que hemos seleccionado (véanse Tabla 2 y Tabla 4), podemos decir que se trata de polímeros con poca dispersión de pesos moleculares (como indican los valores de MWD, que son de 1.3 y 1.1 para PEI-600 y PEI-1800, respectivamente) y grados de ramificación intermedios (véanse los valores del grado de ramificación, DB = 65 y 64, así como el alto porcentaje de aminas secundarias, de 35 y 36 para PEI-600 y PEI-1800, respectivamente). Esta última característica resulta favorable para los propósitos de retención de metales de transición por complejación que buscamos, puesto que los polímeros con grado de ramificación muy alto (y en especial los dendrímeros) presentan mayor congestión estérica entre sus ramas, lo que perjudica la penetración de especies químicas (como iones metálicos) hasta sus zonas más internas y dificulta la adopción de conformaciones moleculares adaptadas a la formación de complejos quelatos con los iones metálicos.

3.2. ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS HBPEI

El estudio del comportamiento térmico de las HBPEI resulta fundamental para conocer el intervalo de estabilidad de este polímero y los procesos de

descomposición térmica que presenta. Esta información nos ayuda en dos sentidos:

1. Por una parte nos permite tomar un límite superior de temperatura para todos los procesos de transformación a los que someter las HBPEI y los derivados suyos con la seguridad de que no se producen descomposiciones indeseadas.
2. De otra parte nos permitirá establecer un procedimiento sencillo y fiable para el análisis de la proporción de HBPEI incorporada a los materiales de base carbonosa.

En las figuras se presentan los análisis termogravimétricos de las dos HBPEI empleadas en esta memoria.

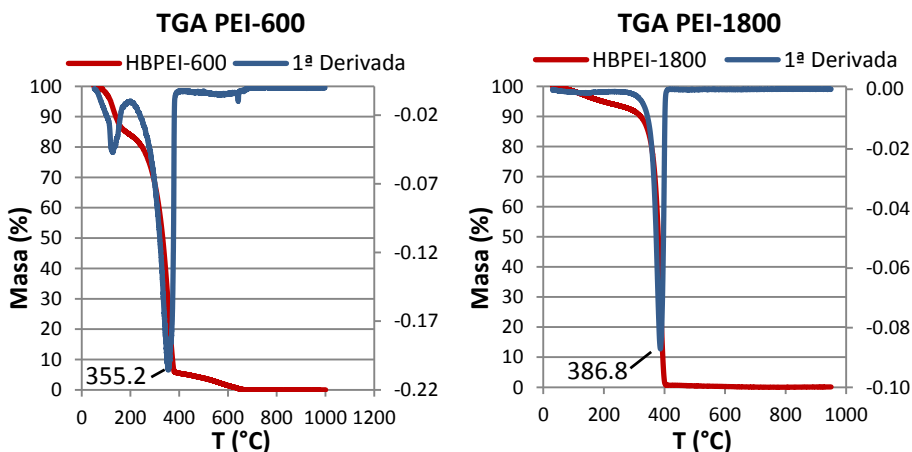


Figura 8. Análisis termogravimétrico de las HBPEI empleadas en este trabajo. Condiciones: atmósfera de nitrógeno ($80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), velocidad de calentamiento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Como puede observarse, el perfil de descomposición térmica de ambas poliaminas es bastante similar. La diferencia más notable entre los dos termogramas es la pérdida de masa relativamente importante (alrededor del 14 %) que sufre la PEI-600 en el intervalo 100-165 °C, con una velocidad máxima de pérdida localizada en torno a 128 °C, como se aprecia en la Figura 8. Esta pérdida de masa la atribuimos a la presencia de agua retenida en la PEI-600. El

intervalo de temperatura en el que se produce la deshidratación es coherente con la fuerte retención, a través de enlaces de hidrógeno, que la HBPEI ejerce sobre las moléculas de agua.

Por lo demás, ambos termogramas son bastante similares, presentando una fuerte pérdida de masa en un intervalo de temperaturas relativamente estrecho, comprendido entre 200 y 400 °C aproximadamente, similar al descrito por otros autores para la descomposición de aminas enlazadas covalentemente a materiales de base grafénica.^[16-18] Esta descomposición que deja una masa residual de tan sólo el 5 % de la masa inicial para la PEI-600 y de menos del 1 % para la PEI-1800, corresponde evidentemente a la descomposición generalizada del material polimérico. La temperatura de máxima velocidad de descomposición varía ligeramente de un material a otro, siendo menor para el caso de la PEI-600 (355 °C) que para la PEI-1800 (387 °C). La descomposición generalizada termina de forma muy abrupta en ambos casos y lo hace a temperaturas muy próximas: 390 °C para PEI-600 y 401 °C para PEI-1800. Es decir, el intervalo de descomposición de las HBPEI es muy similar, si bien la de menor peso molecular parece descomponer más rápidamente.

La pequeña masa residual que queda a temperaturas superiores a 400°C se pierde de forma más suave y continuada hasta llegar a los 670 °C aproximadamente. A partir de dicha temperatura la masa residual es prácticamente cero, sin que se observe la presencia apreciable de cenizas ni materiales grafitizados.

Dado que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 400 °C los materiales carbonosos oxidados que se emplean como precursores para el injerto de las poliaminas en este trabajo tienen una pérdida de masa bastante pequeña y sin escalones bruscos (Figura 9) y, en cambio, las HBPEI sufren una descomposición generalizada con pérdida casi completa de toda su masa en ese mismo intervalo (Figura 8), podremos emplear la pérdida observada en los

termogramas de los materiales híbridos obtenidos por injerto de las HBPEI en el intervalo de temperaturas 200-400 °C como medida de la proporción de poliamina que forma parte del material resultante del injerto. La Figura 9 presenta como ejemplo un termograma correspondiente al material resultante de una reacción de inserción de PEI-1800, MW/OP(30)-1800 y de la muestra precursora MW/OP(30) (MWCNT previamente oxidados por tratamiento con un plasma frío de O₂ durante 30 min). En esa figura observamos claramente un escalón bien marcado de pérdida de masa para el material híbrido en el intervalo 200-400 °C que es atribuible a la proporción de PEI-1800 fijada.

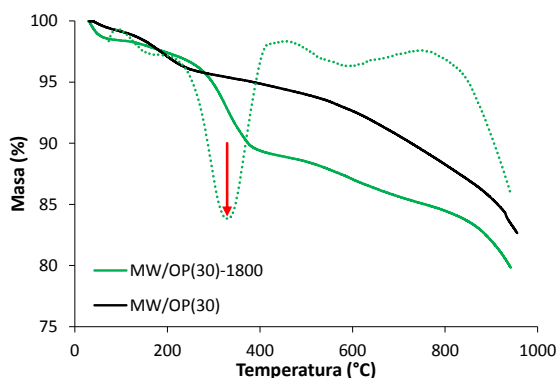


Figura 9. Termogramas de la muestra oxidada, MW/OP(30), y del producto de injerto de PEI-1800 sobre esta, MW/OP(30)-1800.

3.3. NOMENCLATURA

Tal y como se comentó en el capítulo segundo de esta memoria, los procedimientos empleados para la oxidación consistieron en tratamientos con ozono (en suspensión en medio acuoso o directamente sobre el material carbonoso sólido) o con plasma frío de oxígeno.

Los materiales resultantes de la aplicación de esta estrategia serán denominados empleando unos nombres abreviados que se obtienen siguiendo unas pautas en las que se considerarán:

1. El material carbonoso de partida: de modo que los materiales que provienen de MWCNT Nanocyl incluirán «**MW/**» en su nombre, mientras que los que provienen del CB CSX incluirán «**CSX/**».

2. A continuación el tratamiento oxidativo seguido: así, los materiales tratados con plasma de oxígeno contendrán «**OP**»; los tratados con ozono gaseoso incluirán «**O3G**», mientras que los tratados con ozono en medio acuoso incluirán un indicativo relativo al pH del medio en que se llevó a cabo la ozonización, como por ejemplo «**pH9**» en el caso de una ozonización llevada a cabo en suspensión acuosa básica a pH = 9. El tiempo de duración del tratamiento oxidativo (en minutos) se señala entre paréntesis a continuación del designador del procedimiento de oxidación. Así, por ejemplo, un tratamiento con plasma de oxígeno durante 10 minutos se designará como «**OP(10)**», o un tratamiento con ozono gaseoso durante una hora se designará como «**O3G(60)**». El injerto sobre los intermedios ozonizados se ha realizado sobre una selección de entre los que han sido oxidados durante una hora por lo que se omitirá el descriptor para el tiempo en los etiquetados de estos materiales híbridos.

3. Por último un guion y un descriptor para la amina empleada en el injerto: de forma que si empleamos HBPEI de $M_n = 600$ se añade «**-600**», mientras que si se utilizó HBPEI de $M_n = 1800$ se incluirá «**-1800**».

4. En caso de que la muestra fuera preparada siguiendo la variante (**b**) de la estrategia general, esto es, esterificando los ácidos carboxílicos con metanol antes de llevar a cabo el injerto de la amina, se coloca «**-Est**» entre el indicativo del procedimiento de oxidación y el designador de la amina fijada.

Por ejemplo, siguiendo esta nomenclatura, un material obtenido por oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple con plasma de oxígeno durante media hora y posteriormente sometida a tratamiento de esterificación antes de ser tratada con PEI-1800, aparecerá designada como **MW/OP(30)-Est-1800**.

3.4. RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE INSERCIÓN DE HBPEI

Tal y como se comentó en la introducción, el objetivo general de conseguir el mejor procedimiento para fijar HBPEI sobre MWCNT y CB lo hemos de subdividir en tres objetivos parciales, de los que el primero consiste en definir cuál de los tres procedimientos de oxidación empleados es el más adecuado para introducir las funciones oxigenadas primarias que faciliten el enlace de las HBPEI.

Para explorar la capacidad de injerto de los materiales provenientes de los distintos procedimientos de oxidación se emplearon las mismas condiciones que se habían optimizado previamente para la fijación de HBPEI sobre CA,^[1] considerando que, para materiales como son los MWCNT y los CB, esas mismas condiciones deberían ser cuanto menos igualmente efectivas ya que estos carecen de la porosidad que sí poseen los CA, y por tanto están liberados de problemas como la difusión de los reactivos al interior de los poros o la obturación de los mismos. Los ensayos se hicieron con PEI-1800 de forma extensiva, ya que los ensayos preliminares en los que se empleó PEI-600 demostraron que la cantidad de nitrógeno fijada a la superficie de los materiales carbonosos era sensiblemente inferior, como cabía esperar de la fijación de moléculas homopoliméricas que contienen el mismo monómero pero con peso molecular diferente.

Por otro lado, tal y como se comentó en la introducción de este capítulo, se han empleado dos estrategias distintas (véase Figura 5) para enlazar las HBPEI a la superficie de los dos tipos de materiales carbonosos utilizados en este trabajo: **a)** una en la que los materiales procedentes de la etapa de oxidación se tratan directamente con las poliaminas; **b)** otra en la que los materiales oxidados se someten primero a un tratamiento con una disolución de ácido sulfúrico (3 % p/v) en metanol para transformar los grupos ácido carboxílico en ésteres metílicos, y el material resultante de este proceso de esterificación es el que se trata con poliaminas para producir la inserción de estas.

Tabla 5. Datos de porcentaje de fijación de HBPEI a los distintos materiales carbonosos oxidados

Entrada	Muestra	% HBPEI A. E. ^(a)	% HBPEI T. G. ^(b)	HBPEI densidad superficial ^(c) (mg · m ⁻²)	
MWCNT	1	MW-1800 ^(e)	8.1	8.1	0.37
	2	MW/pH9-1800	7.9	5.7	0.36
	3	MW/O3G(60)-1800	11.3	8.2	0.53
	4	MW/OP(2)-1800	8.5	7.4	0.39
	5	MW/OP(30)-1800	11.9	11.5	0.57
	6	MW/pH9-Est-1800	8.2	6.0	0.37
	7	MW/OP(2)-Est-1800	8.3	6.8	0.38
	8	MW/OP(30)-Est-1800	10.0	9.6	0.46
	9	MW/pH9-600	4.8	4.1	0.21
	10	MW/OP(30)-600	8.4	7.2	0.38
	11	MW/pH9-Est-600	5.3	3.4	0.23
CSX	12	CSX-1800 ^(e)	1.3	1.0	0.64
	13	CSX/pH9-1800	1.8	1.6	0.93
	14	CSX/O3G(60)-1800	2.5	2.0	1.28
	15	CSX/OP(2)-1800	2.1	1.7	1.05
	16	CSX/OP(10)-1800	2.4	2.2	1.25
	17	CSX/pH9-Est-1800	1.7	1.6	0.86
	18	CSX/O3G(60)-Est-1800	1.9	1.6	0.95
	19	CSX/OP(2)-Est-1800	1.8	1.4	0.94
	20	CSX/OP(10)-Est-1800	2.0	1.9	1.03

^(a) Porcentaje de HBPEI en el material híbrido calculado a partir del contenido en nitrógeno medido en el análisis elemental por combustión. ^(b) Porcentaje de HBPEI en el material híbrido medido a partir de la pérdida de masa en el intervalo 225-500 °C observada en el termograma de la muestra (calentamiento 10 °C · min⁻¹, flujo de N₂ de 50-80 ml · min⁻¹). ^(c) Densidad superficial de funcionalización calculada a partir de los datos de análisis elemental por combustión y considerando una superficie de 240 m² · g⁻¹ para MWCNT y 20 m² · g⁻¹ para CSX. ^(e) Muestras de referencia obtenidas por tratamiento de los materiales carbonosos sin oxidar (MWCNT y CSX) con PEI-1800.

La Tabla 5 contiene los resultados de la funcionalización con PEI-1800 y PEI-600 de los materiales obtenidos a través de los distintos procedimientos de oxidación. Los porcentajes de HBPEI que componen los materiales resultantes se han calculado por dos vías: *i)* una de *análisis elemental por combustión* en la que el porcentaje de nitrógeno de la muestra sirve para calcular el porcentaje de

poliamina integrada en el material, considerando que las HBPEI son homopolímeros con composición elemental igual a la del monómero que las constituye etilenimina (o aziridina) (en la Figura 10 se recoge una representación de esos datos en forma de diagrama de barras con objeto de hacerla más visual); *ii)* y otra mediante la pérdida de masa en el intervalo de temperatura 225-500 °C.

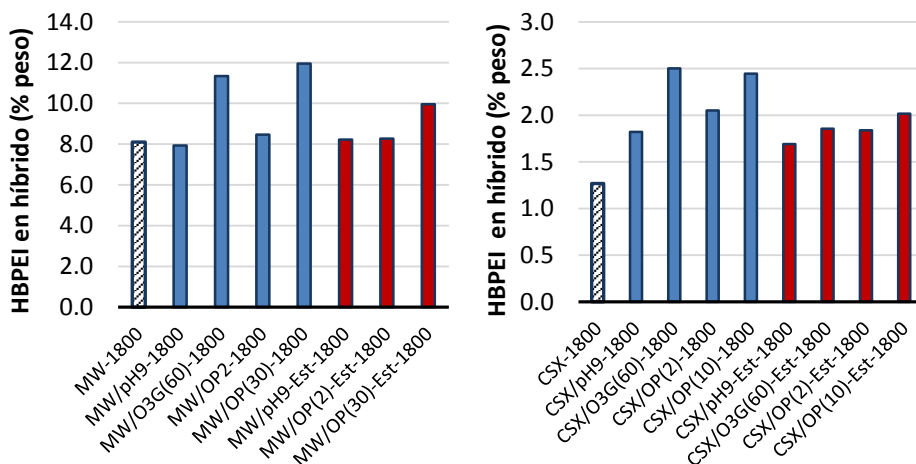


Figura 10. Representación de los porcentajes en peso (según análisis elemental por combustión) de la componente de HBPEI presente en los materiales híbridos resultantes de los procesos de funcionalización a partir de distintos materiales oxidados. En blanco con trama a rayas los productos procedentes del tratamiento directo de los compuestos carbonosos (MWCNT y CSX) con PEI-1800; en azul los productos de tratamiento con PEI-1800 de los materiales oxidados; en rojo los productos de tratamiento con PEI-1800 de materiales oxidados y esterificados.

A la vista de los datos de la Tabla 5 y la Figura 10, hay varios aspectos relevantes a partir de los cuales extraeremos nuestras conclusiones y que pasamos a comentar:

1. Lo primero que llama la atención es que en los ensayos realizados como referencia (entradas 1 y 12 de la Tabla 5), obtenidos por tratamiento directo de los materiales carbonosos sin oxidar con PEI-1800, se produce una funcionalización sustancial con poliamina, especialmente en el caso de los MWCNT, en los que se llega a introducir un 8.1 % en peso de PEI-1800; el porcentaje es del 1.3 % para el CSX. La explicación de este hecho hay que buscarla en reacciones de los grupos amino con los grupos reactivos de los materiales

carbonosos, que incluyen grupos oxigenados como las quinonas y defectos de elevada curvatura de las láminas gráficas. Respecto a estos últimos, existe abundante literatura que confirma la reactividad de los grupos amino que dan adición sobre dobles enlaces en zonas de alta curvatura de MWCNT (defectos, acodamientos, y zonas de conexión entre los nanotubos) de forma similar a lo que ocurre con los fullerenos,^[18-23] incluyendo adición de HBPEI.^[24, 25] Llegados a este punto, puede resultar llamativo el mayor grado de adición que se obtiene sobre los MWCNT que sobre el CSX, siendo éste un negro de carbono para cuya estructura se espera un mayor grado de desorden y defectos que para los nanotubos. Sin embargo, hemos de tener en cuenta que la adición de poliamina se produce sobre la superficie de las especies carbonosas y que la superficie específica del CSX ($20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) es doce veces inferior a la de los MWCNT ($240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). De esta manera, si consideramos el grado de funcionalización con HBPEI por unidad de superficie original del material carbonoso nos encontramos con valores de $0.64 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ para CSX y $0.37 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ para los MWCNT, en consonancia con el grado de defectos que cabe esperar para cada una de las formas de soporte carbonoso.

2. En la línea de lo que acabamos de comentar, en general, aunque todos los materiales basados en MWCNT experimentan un mayor porcentaje de funcionalización que los basados en CSX, esto es consecuencia de su mayor superficie específica y no de una mayor reactividad. De hecho, si analizamos el rendimiento de la funcionalización por unidad de superficie (columna final de la Tabla 5 y Figura 11) nos encontramos que es mucho mayor para los derivados de CSX, lo que concuerda con la mayor reactividad de los negros de carbono, cuya estructura presenta muchas más irregularidades que la de los MWCNT.

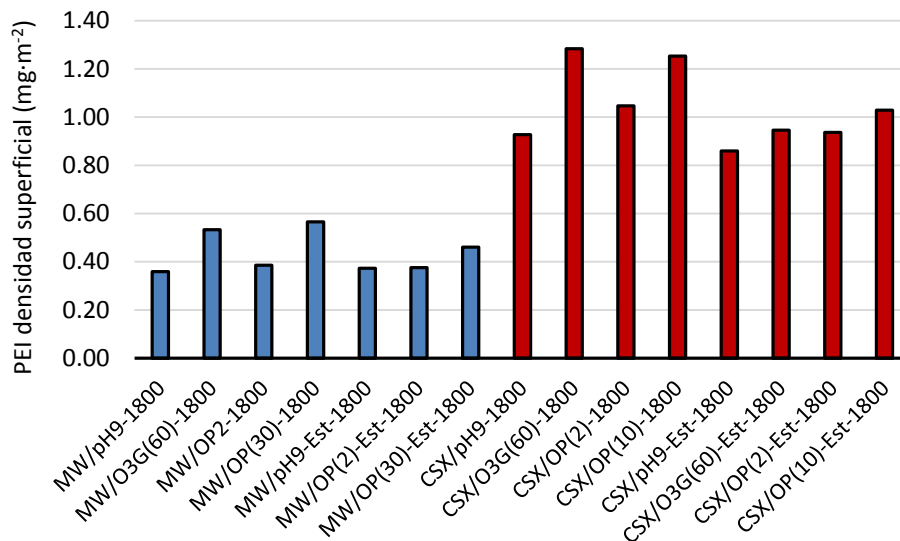


Figura 11. Representación de la cantidad fijada de PEI-1800 por unidad de superficie para los materiales de carbón ensayados. En azul los basados en MWCNT; en rojo los basados en CSX.

3. Para los dos tipos de materiales carbonosos (MWCNT y CSX) se observa que el procedimiento de oxidación menos eficiente para preparar el material de cara a la funcionalización con poliaminas es el tratamiento con ozono en medio acuoso básico; le sigue el tratamiento con ozono gaseoso, que en el caso de los MWCNT consigue que se pueda introducir una cantidad importante (11.3 %) de PEI-1800; y los más eficientes son, sin duda, los tratamientos con plasmas fríos de oxígeno. Esta jerarquía en la eficiencia de la funcionalización viene a coincidir, *grasso modo*, con la eficiencia de los distintos procedimientos para introducir oxígeno en los materiales carbonosos. Para el caso del negro de carbono CSX sí que se puede apreciar una correlación más ajustada entre el porcentaje de oxígeno en la muestra, medido mediante XPS y el grado de funcionalización con poliamina conseguido. Sin embargo, para las muestras de MWCNT no es posible encontrar una correlación directa entre el porcentaje de oxígeno de los materiales de partida y el de poliamina fijada sobre ellos, como queda claramente evidenciado en la Figura 12, en la que se observan muestras con proporciones de

HBPEI bastante similares procedentes de precursores con porcentajes de oxígeno muy distinto.

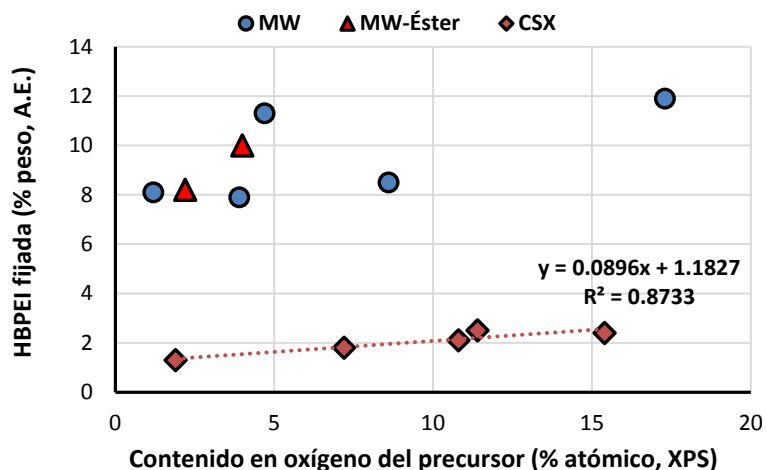


Figura 12. Representación del porcentaje en peso de HBPEI fijada (valores obtenidos mediante análisis elemental por combustión), frente a la proporción de oxígeno del precursor oxidado sobre el que se ha llevado a cabo la reacción con HBPEI.

En este punto es importante comentar un hecho relevante que afecta a las muestras de MWCNT tratadas con plasmas de oxígeno. Se trata de la facilidad con la que estas muestras pierden una porción importante de su contenido en oxígeno. Este comportamiento ya se evidenció en parte en el estudio de los análisis termogravimétricos y de DTP de las muestras oxidadas, comentados en el capítulo segundo, en los que se daba cuenta de la existencia de grupos oxigenados con estabilidad térmica bastante baja. En cualquier caso, y aunque se mantenga la incertidumbre acerca de la naturaleza concreta de los grupos oxigenados que se pierden, sí que hemos de considerar su existencia en el contexto del estudio de la reacción de poliaminas con materiales carbonosos oxidados para interpretar correctamente la relación entre la eficiencia de los procesos de funcionalización y el grado de oxidación alcanzado en los precursores. De hecho, en una experiencia realizada para comprobar la estabilidad de esos grupos oxigenados lábiles, se tomó una muestra oxidada con plasma de O₂ (que denominaremos **MW/OP-R**), con un contenido en oxígeno de

11.2 %, y se mantuvo agitando en metanol a temperatura ambiente durante una hora, y a continuación se filtró y se secó, a vacío y a 25 °C (para no producir descomposición térmica) durante 24 horas. Como resultado quedó un material (**MW/OP-R-MeOH**) con tan sólo un 4.3 % de oxígeno. Para comprobar que la pérdida se produjo debido al contacto con metanol y no en el proceso de secado, se sometió la misma muestra únicamente al proceso de secado (vacío, 25 °C, 24 horas) que redujo el contenido en oxígeno hasta un 9.7 %, por lo que podemos afirmar que la pérdida masiva de oxígeno se produce en contacto con el metanol en un tiempo muy corto. Esta pérdida de oxígeno se observa claramente comparando los espectros de XPS de las muestras **MW/OP-R** y **MW/OP-R-MeOH**, para los cuales se ha generado su espectro de diferencia $((C\ 1s)_{Diferencia} = (C\ 1s)_{MW/OP-R-MeOH} - (C\ 1s)_{MW/OP-R})$ (Figura 13). En esa comparación también se observa que el oxígeno perdido está asociado a grupos cuyo carbono da lugar a señales C 1s a 287.0 y 288.6 eV, valores típicamente asociados a carbono unido por enlace doble a oxígeno (C=O) y a carbonos de ácidos carboxílicos (O-C=O), respectivamente.

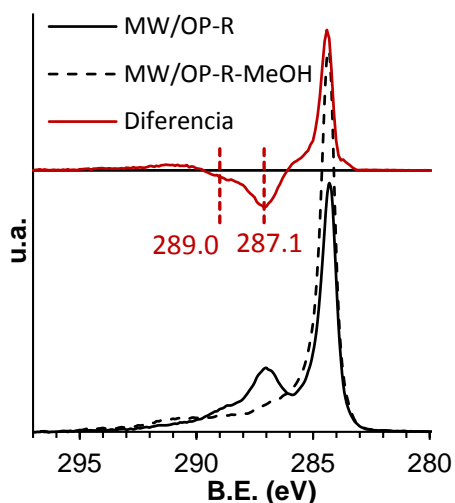


Figura 13. Espectros C 1s normalizados de MW/OP-R, MW/OP-R-MeOH y su diferencia $[(C\ 1s)_{Diferencia} = (C\ 1s)_{MW/OP-R-MeOH} - (C\ 1s)_{MW/OP-R}]$.

Si los resultados de nuestra experiencia indican que una parte importante del oxígeno introducido en las muestras de MWCNT por tratamientos con plasma de O₂ se pierde rápidamente en contacto con disolventes como el metanol, hemos de aceptar que esto mismo ocurrirá bajo las condiciones en las que se han llevado a cabo las reacciones con las HBPEI, ya que utilizamos metanol como disolvente. Por lo tanto, para correlacionar el grado de funcionalización con el porcentaje de oxígeno que tienen los precursores, hemos de descontar el oxígeno lábil que se pierde rápidamente en contacto con el metanol y considerar únicamente el que forma parte de grupos oxigenados que permanecen durante la reacción con las HBPEI. Así, para hacer una correlación como la que hemos mostrado anteriormente en el gráfico de la Figura 12, tendríamos que modificar los datos de contenido en oxígeno de los precursores **MW/OP(2)-1800** y **MW/OP(30)-1800** representados en la Figura 12 (8.6 y 17.3 %, respectivamente) reduciéndolos proporcionalmente a la disminución observada al pasar de la muestra **MW/OP-R** a la muestra **MW/OP-R-MeOH**. Con los nuevos valores reducidos de contenido en oxígeno de 3.2 y 6.4 % para **MW/OP(2)-1800** y **MW/OP(30)-1800**, respectivamente, obtenemos un nuevo gráfico (véase la Figura 14) en el que sí que se observa una correlación más o menos aproximada entre el contenido en oxígeno y el grado de funcionalización con HBPEI.

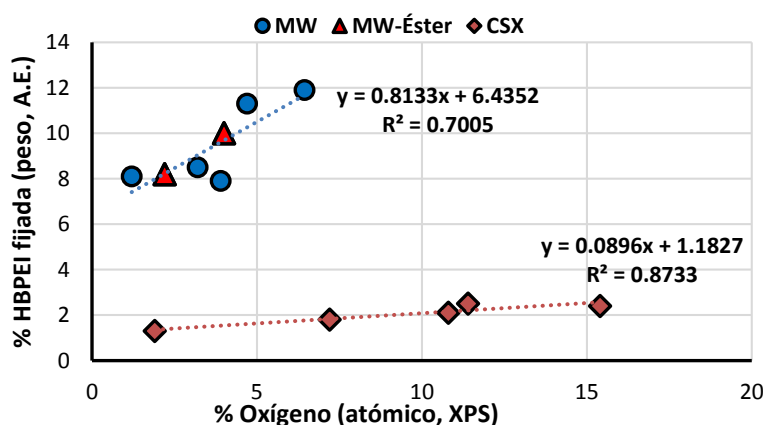


Figura 14. Porcentaje en peso de HBPEI fijada (valores obtenidos mediante análisis elemental por combustión), frente a la proporción de oxígeno del precursor oxidado correspondiente, corregido para los precursores obtenidos por tratamiento con plasma de O₂.

Asimismo, resulta relevante que la pérdida masiva de oxígeno no se observe en las muestras de CSX, cuya estructura hemos de contemplar como agregaciones de láminas de grafito con estructuras amorfas o subcristalinas, es decir, con escasa exposición al exterior de superficies grafénicas, además de que dichas superficies podrían ser, como mucho, del orden de doce veces menores en extensión que la de los MWCNT usados en este trabajo, habida cuenta de la relación entre la superficie específica de CSX (alrededor de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y la de los MWCNT (en torno a $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ver capítulo 2 de esta memoria).

Las correlaciones observadas en la Figura 14 no son muy estrechas (y las que pueden realizarse entre las proporciones de HBPEI fijadas y los distintos componentes de carbono oxidado presentes en los precursores, esto es, C-O, C=O y O=C-O, son similares, no son mejores), consecuencia de que el enlace de las poliaminas a la superficie de los materiales carbonosos es un proceso complejo en el que se superponen distintos tipos de reacciones, que incluyen las adiciones directas a los defectos y zonas de curvatura de las láminas grafénicas (que hay que admitir para poder justificar el importante grado de adición de HBPEI a los materiales de carbono previamente a su oxidación) y reacciones diversas sobre grupos oxigenados creados en la superficie de los materiales carbonosos, que incluirían adiciones sobre quinonas, sustituciones sobre ésteres carboxílicos y condensaciones sobre anhídridos cíclicos y carbonilos. A esta complejidad hay que sumar el hecho de que las muestras oxidadas sobre las que se han llevado a cabo las reacciones con HBPEI provienen de procesos de oxidación de naturaleza muy distinta, capaces de fijar el oxígeno en la superficie de los materiales de diversas formas, cuyas estructuras no podemos caracterizar en detalle debido a que los medios de análisis estructural disponibles (XPS básicamente) no poseen resolución suficiente para ello.

4. El tratamiento con disolución metanólica de H_2SO_4 al 3 % (p/v) para producir esterificación de grupos carboxílicos resulta ineficaz. Más aún, en la

mayoría de los casos resta capacidad de fijación de HBPEI, lo que queda especialmente patente en las muestras oxidadas que mejor rendimiento de unión a las HBPEI producen (véase Tabla 5).

La PEI-600 introduce menos proporción de poliamina que la PEI-1800 (Figura 15). La explicación, que ya se ha apuntado más arriba, es evidente, puesto que a igualdad de número de enlaces covalentes entre los grupos amina de las dos HBPEI sobre la superficie de los materiales de carbón, la PEI-1800 aporta más masa que la PEI-600 al tener mayor grado de polimerización.

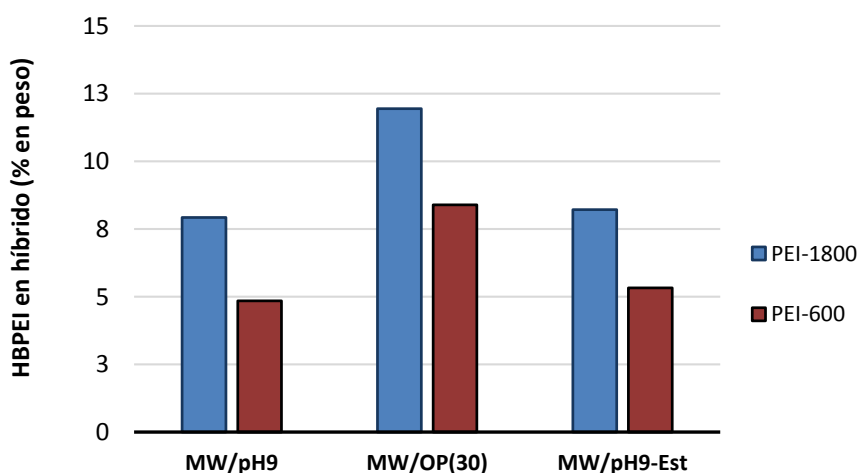


Figura 15. Comparación de porcentaje de HBPEI fijada sobre tres muestras distintas de MWCNT oxidados tratados con PEI-1800 (barras azules) y con PEI-600 (barras rojas).

5. La pérdida de masa observada en los análisis termogravimétricos en el intervalo de temperaturas entre 225 y 500 °C, correspondiente a la descomposición masiva de la poliamina, concuerda con los datos de porcentaje de HBPEI insertada en el material calculados a partir del análisis elemental (mediante combustión) de los productos de injerto (Tabla 5).

3.5. NATURALEZA DEL ENLACE ENTRE LAS POLIAMINAS Y LOS MWCNT

La fortaleza del enlace entre las HBPEI y los materiales carbonosos se evidencia en la persistencia de importantes proporciones de poliamina tras los procesos de lavado intensivos que siguen a la reacción con las poliaminas, lo que pone de manifiesto la existencia de una unión de tipo covalente. Dadas las características conductoras del material y la consiguiente limitación para aplicarle técnicas espectroscópicas de determinación estructural convencionales, tales como IR o RMN, resulta difícil obtener información detallada de la naturaleza de tales enlaces covalentes. Es por esto por lo que hemos de recurrir a una técnica como XPS que, a pesar de las limitaciones de resolución que presenta, proporciona información fiable acerca de los grupos funcionales superficiales resultantes del proceso de fijación de las HBPEI sobre la superficie de nuestros materiales carbonosos (MWCNT y CSX).

El espectro general de XPS refleja la incorporación de nitrógeno en la superficie de los materiales como resultado de los procesos de funcionalización. La información acerca de los enlaces establecidos entre las HBPEI y las estructuras carbonosas podemos extraerla de las regiones que presentan la información más relevante a tal aspecto, esto es, las originadas por transiciones de los niveles internos N 1s y C 1s. La comparación de las señales correspondientes a los materiales híbridos con las de sus precursores puede ayudarnos también a conocer las transformaciones superficiales llevadas a cabo y, por tanto a decidir los tipos de enlaces formados entre las poliaminas y la superficie de los materiales carbonosos. Lo más característico de las transiciones de los niveles internos N 1s es la homogeneidad en cuanto a forma y componentes de las señales de todos los materiales funcionalizados con HBPEI. Esa homogeneidad es aún mayor si consideramos por un lado los materiales con base en nanotubos de carbono (Tabla 6) y por otro los materiales híbridos sobre base de negro de carbón CSX (Tabla 7).

Tabla 6. Resultado de la deconvolución de la señal correspondiente al nivel N 1s del espectro de XPS para los materiales híbridos MWCNT-HBPEI

Muestra	Porcentajes de las componentes de la señal N 1s		
	N(1) (399.4±0.1)	N(2) (400.5±0.2)	N(3) (401.7±0.1)
MW-1800	74.8	19.8	5.3
MW/pH9-600	69.0	23.9	7.2
MW/pH9-1800	69.8	22.1	8.0
MW/O3G-1800	68.8	24.3	6.9
MW/OP(2)-1800	64.6	26.6	8.8
MW/OP(30)-600	65.3	23.9	8.7
MW/OP(30)-1800	63.6	29.0	7.4
MW/pH9-Est-600	67.0	25.5	7.5
MW/pH9-Est-1800	67.8	23.2	9.0
MW/OP(2)-Est-1800	69.0	22.4	8.6
MW/OP(30)-Est-1800	63.9	28.3	7.8

Entre paréntesis la energía de ligadura de la componente (B.E.)

Tabla 7. Resultado de la deconvolución de la señal correspondiente al nivel N 1s del espectro de XPS para los materiales híbridos CSX-HBPEI

Muestra	Porcentajes de las componentes de la señal N 1s		
	N(1) (399.4±0.1)	N(2) (400.5±0.2)	N(3) (401.7±0.1)
CSX-1800	57.0	27.9	15.1
CSX/pH9-1800	51.3	41.7	7.1
CSX/O3G-1800	46.8	46.03	7.2
CSX/OP(2)-1800	52.5	40.1	7.4
CSX/OP(10)-1800	46.5	46.1	7.4
CSX/pH9-Est-1800	57.9	34.0	8.1
CSX/O3G-Est-1800	47.7	43.4	8.9
CSX/OP(2)-Est-1800	57.6	34.7	7.7
CSX/OP(10)-Est-1800	55.5	35.2	9.2

Entre paréntesis la energía de ligadura de la componente (B.E.)

En los materiales híbridos, MWCNT-HBPEI y CSX-HBPEI, encontramos que en todos los espectros la región N 1s contiene una sola señal centrada a una energía de ligadura de 399.4 eV con una asimetría evidente. Esta señal se deconvoluciona en tres componentes, designadas como N(1), N(2) y N(3) (un modelo con solo dos componentes no producen un ajuste adecuado), centradas a energías de ligadura de 399.4 ± 0.1 , 400.5 ± 0.2 y 401.7 ± 0.1 , respectivamente (tablas 6 y 7). Si buscamos asignación de estas tres componentes a grupos funcionales

nitrogenados, de acuerdo con la literatura,^[1, 26] podrían adscribirse a nitrógenos de tipo amina, imina (o imida) y amida, respectivamente. La presencia de aminas en los materiales híbridos está asegurada, puesto que las aportan las unidades de HBPEI fijadas; mientras que la existencia de funciones de tipo imina, imida y amida que se hubieran formado por reacción de las HBPEI con grupos oxigenados de la superficie de los materiales carbonosos oxidados, aunque es lógica de acuerdo con los procedimientos empleados, resulta difícil de discernir y prácticamente imposible de cuantificar, como explicaremos a continuación.

La dificultad en la interpretación de cuáles podrían ser los grupos funcionales nitrogenados que darían lugar a cada una de estas tres componentes viene dada por la naturaleza del sistema con el que trabajamos, que presenta las siguientes características:

- a) Las moléculas de polietilenimina contienen grupos amino primarios, secundarios y terciarios que, en ausencia de disolvente (o en presencia de disolventes apolares), forman entramados de enlaces de hidrógeno intramoleculares en los que unos grupos amino hacen de donadores de hidrógeno y otros de aceptores, modificando así las propiedades electrónicas de los nitrógenos involucrados en esas estructuras y, por tanto, el valor de la energía de ligadura del electrón emitido (BE) y detectado por la técnica XPS (los aceptores de hidrógeno disminuirán su densidad electrónica, por lo que se verá aumentado el valor de BE, mientras que los donadores de hidrógeno incrementarán su densidad electrónica, disminuyendo su BE en XPS).^[27-29] En el caso de las HBPEI, los grupos amino primarios y secundarios pueden actuar simultáneamente como donadores y aceptores de hidrógeno, por lo que el valor de su BE debería verse poco afectado; en cambio los grupos amino terciarios solamente podrían actuar como aceptores de hidrógeno, experimentando un aumento neto del valor de su BE. De esta forma, de las tres componentes de la región N 1s, la de

mayor intensidad, N(1), centrada a 399.4 eV, sería asignable a nitrógenos de la HBPEI no afectados por la formación de enlaces de hidrógeno,^[30] la situada a 400.5 eV (a 1.1 eV de la primera) es compatible con átomos de nitrógeno de aminas terciarias que actúan como aceptores de hidrógeno en enlaces de hidrógeno intramoleculares.^[27, 29] Por su parte, la componente N(3), a 401.7 eV, se encuentra muy desplazada con respecto a la N(1) (2.3 eV por encima) y, por tanto no podría asignarse a nitrógenos participantes en enlaces de hidrógeno. Sin embargo sí que sería compatible con nitrógenos protonados formando grupos amonio.^[27, 29]

- b) Por otra parte, las polietileniminas son materiales que se comportan como aislantes en procesos de conducción electrónica, lo que las hace propensas a experimentar lo que se denominan *efectos de carga eléctrica* durante los procesos de medida de XPS,^[31] tal y como queda reflejado en los espectros detallados de polietilenimina pura publicados,^[30] en los que se observa una asimetrización de las señales correspondientes a C 1s y N 1s. De esta forma, no podemos descartar que la componente N(3), presente en todas las muestras y en proporciones bastante similares, pudiera ser debida a un efecto de carga eléctrica durante el proceso de medida del espectro XPS.

Es interesante constatar (Tabla 6 y Tabla 7) cómo la relación de intensidad entre estas tres componentes varía relativamente poco para el conjunto de los materiales híbridos. Por ejemplo, en el caso de los once materiales MWCNT-HBPEI recogidos en la Tabla 6 se puede ver, que la componente N(1), contribuye con porcentajes que oscilan entre el 63 y el 75 %; mientras que N(2) varía entre el 19 y el 29 %, y N(3) oscila entre el 5 y el 9 %. De acuerdo con lo dicho más arriba, estas componentes podrían ser debidas a grupos funcionales surgidos de la reacción de la HBPEI con los materiales carbonosos oxidados; pero también, en su caso, a otros factores como la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares en los fragmentos de HBPEI, o la presencia de una parte de nitrógenos protonados en forma de grupos amonio que se superpondrían a las

señales de los grupos funcionales nitrogenados que se encuentran enlazados con la superficie de los materiales carbonosos de modo que se haría difícil poder discernir la contribución individual de los distintos grupos o factores a cada una de las componentes de la señal N 1s.

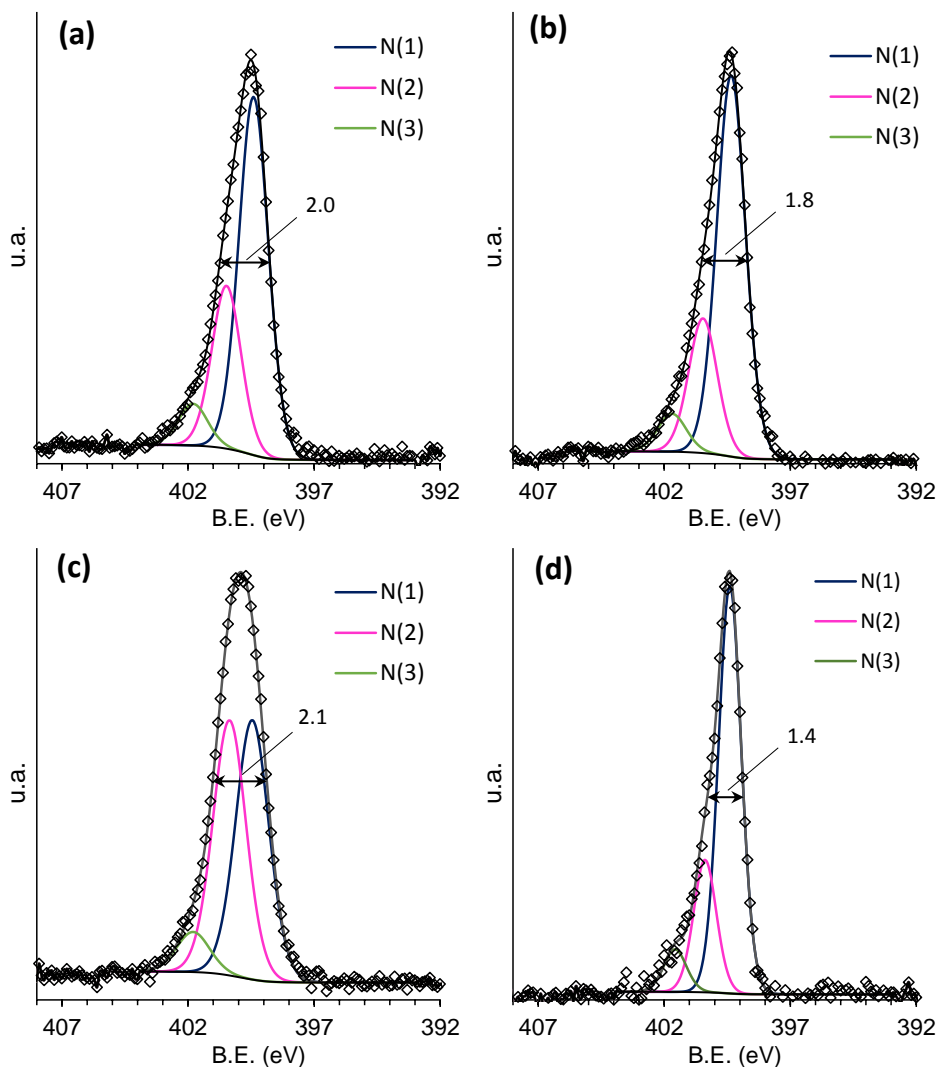


Figura 16. Componentes del espectro N 1s de las muestras: (a) MW/OP(30)-1800; (b) MW/O3G-1800; (c) CSX/O3G-1800; (d) MW/1800 : 1/10 en masa (en la figura se indica el valor de la anchura a media altura).

En este sentido, resulta llamativo que una mezcla directa de PEI-1800 y MWCNT originales (sin oxidar) en proporción 1:10 (p/p, PEI:MWCNT), a temperatura ambiente da lugar a una muestra que presente para la señal N 1s un perfil (Figura 16d) absolutamente similar al que estamos describiendo para las muestras procedentes de la funcionalización sobre los materiales oxidados (Figuras 16a y 16b). Esto apoyaría la contribución de la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares a la componente N(2) de la señal N 1s. Sin embargo, por otra parte podemos apreciar que para las muestras con mayor proporción de poliamina fijada (que a su vez son las que provienen de precursores con mayor proporción de oxígeno, véase Figura 14) también tienen una mayor proporción de componente central (a 400.5 eV) en la señal N 1s, lo que se justificaría por la presencia de enlaces de tipo imina y/o imida, responsables del enlace covalente entre la HBPEI y el soporte carbonoso. En la Figura 17 aparecen las correlaciones entre el porcentaje de PEI-1800 y la proporción que alcanza N(2) en el espectro de N 1s.

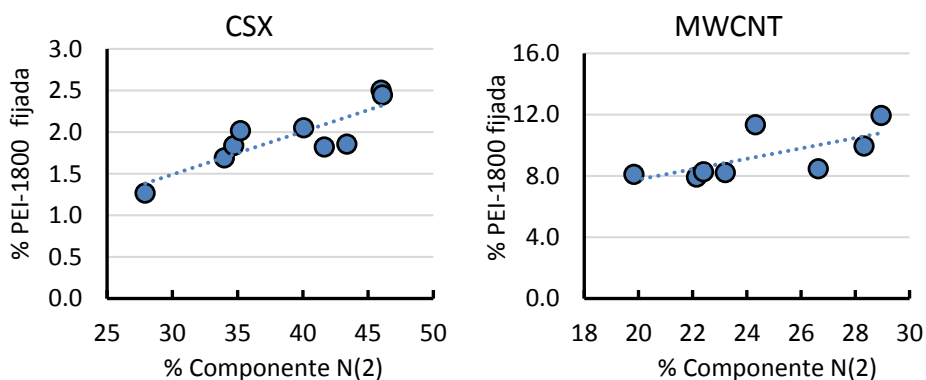


Figura 17. Correlación entre el porcentaje de PEI-1800 fijado y la intensidad relativa de la componente N(2) de la señal N 1s. Las líneas de tendencia se presentan sólo como guía.

En conclusión, aunque la señal de la región N 1s de los espectros de XPS es difícil de interpretar en nuestros sistemas sí que podemos ver que existe una correlación entre la cantidad de amina fijada y su componente N(2) lo que resulta

compatible con que la inserción de las HBPEI sobre las superficies carbonosas se produzca a través de enlaces *imina* o *imida*.

La característica general y más llamativa de los espectros de C 1s de los materiales híbridos (tanto los que tienen como base MWCNT como los de CSX) es la aparición de un hombro bastante pronunciado al pie del pico principal de esta zona. Este hombro llega a convertirse en un máximo bien diferenciado en aquellas muestras que tienen mayor proporción de HBPEI por unidad de superficie, como es el caso de MW/OP(30)-1800 y la mayoría de los materiales híbridos sobre base de CSX⁷ (véanse ejemplos en la Figura 18, y más en el Apéndice de este capítulo). La deconvolución de la señal C 1s muestra, efectivamente, una componente de bastante intensidad, C(3), con máximo a 285.9 ± 0.1 eV coincidiendo con la posición de ese hombro/pico que acabamos de comentar, y que podemos asignar, sin lugar a dudas, a los átomos de carbono sp^3 enlazados a nitrógeno ($-CH_2-CH_2-N<$) que constituyen la estructura de las unidades de HBPEI, demostrando así que, bajo las condiciones de reacción, la estructura covalente de las dichas aminas no sufre alteración significativa, como era de esperar.

Además, esta misma componente debería englobar los enlaces C-N que pudieran haberse formado por adición (hidroaminación) sobre dobles enlaces en zonas de alta curvatura de MWCNT (defectos, acodamientos, y zonas de conexión entre los nanotubos) tal y como se comentó más arriba. Hay que indicar también que esta componente englobaría también a los carbonos de grupos C-O que ya habíamos asignado en los precursores oxidados a la componente que aparecía a 286.0 eV.

⁷ Quizás sea conveniente recordar que XPS es una técnica de análisis de superficies, y por ello, los espectros de XPS mostrarán mayor proporción de HBPEI para las muestras con mayor densidad superficial de funcionalización que, en nuestro caso, son los derivados de CSX, tal y como se comentó más arriba (véase Figura 11).

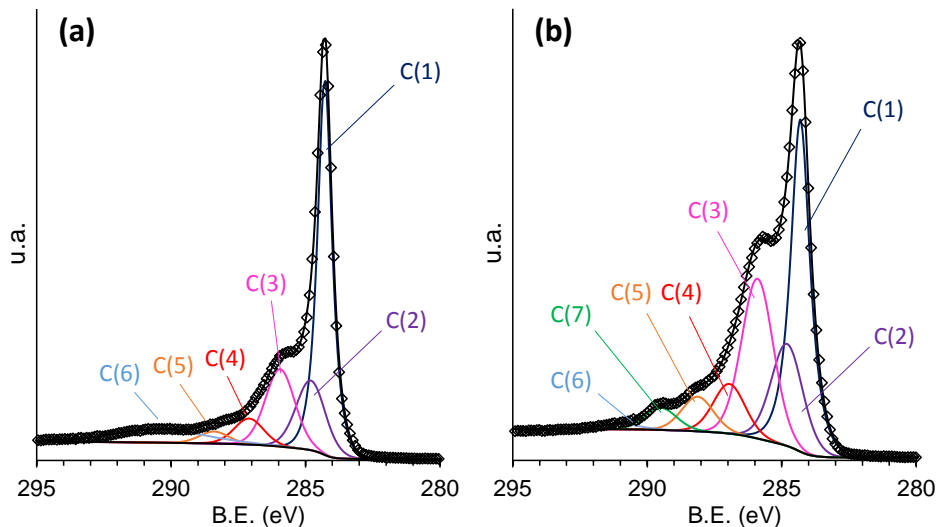


Figura 18. Ejemplos representativos de espectros de la región C 1s de dos muestras de materiales: a) MW/OP(30)-1800; b) CSX/OP(10)-1800.

Además de la componente que acabamos de comentar, la deconvolución de la señal en la región del nivel interno C 1s muestra, para todos los materiales híbridos, las siguientes componentes:^[32-37]

- C(1), a 284.3 ± 0.1 eV, correspondiente a la señal de carbono gráfico.
- C(2), a 284.9 ± 0.1 eV, debida al carbono no conjugado.
- C(3), a 286.0 ± 0.1 eV, debida a grupos tipo (C-O), como fenoles o éteres.
- C(4), a 287.1 ± 0.2 eV, que asignamos a señales de iminas (C=N), junto con carbonilos (C=O) de cetonas y quinonas.
- C(5), a 288.3 ± 0.2 eV, asignable a grupos carboxamida (N-C=O)^[35] y derivados carboxílicos (O-C=O) tales como ácidos carboxílicos, ésteres y anhídridos.
- C(6), a 290.6 ± 0.4 eV la banda debida a la emisión satélite $\pi-\pi^*$ (*shake-up*).
- Además de estas, en los espectros de los materiales híbridos derivados de CSX aparece una componente adicional a 289.4 ± 0.1 eV con una intensidad relativa que oscila entre el 2.1 y 4.4 % que asignamos a carbonos de grupos imida, -(O)C-N-C(O)-, que forman parte de ciclos de 5 miembros.^[36, 37]

Por otra parte, la comparación de los espectros de la región C 1s de los materiales híbridos con los de sus correspondientes precursores oxidados (ya discutidos en

el capítulo segundo de esta memoria), nos permite apreciar mejor los cambios experimentados por las muestras en el proceso de funcionalización, ayudando a caracterizar la forma en la que se enlazan las HBPEI a las bases carbonosas. Así, hemos calculado los espectros de diferencia de la zona C 1s del precursor oxidado y el producto de injerto, de modo que $(C\ 1s)_{Diferencia} = (C\ 1s)_{Injerto} - (C\ 1s)_{Precursor}$ (véanse ejemplos en Figura 19).

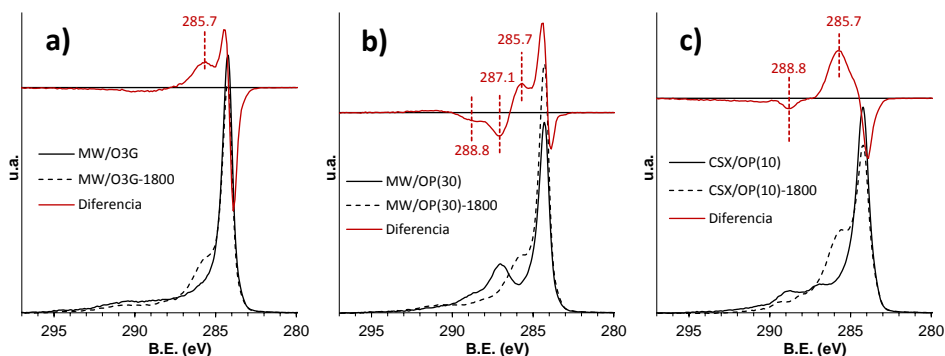


Figura 19. Ejemplos significativos de espectros normalizados de la región C 1s de materiales injertados, sus precursores y la diferencia [(C 1s)_{Diferencia} = (C 1s)_{Injerto} - (C 1s)_{Precursor}].

Estos espectros de diferencia, nos muestran una ganancia de señal muy significativa relacionada con la componente del espectro cuyo máximo se sitúa a 285.7 eV, debida a la incorporación de la HBPEI al material. Además esa ganancia de señal no tiene un perfil simétrico, sino que presenta una cola hacia valores de mayor energía que podemos asociar con una componente del espectro del material injertado situada en torno a 287.0 eV. Este valor de energía es compatible con la presencia de grupos C=N (imina), reforzando así la hipótesis apuntada más arriba en el análisis de las señales N 1s, de que el enlace entre la poliamina y los materiales carbonosos se podría producir a través de grupos imina e imida, principalmente.

La formación de esos grupos imina tendría lugar por reacción entre grupos carbonilo de los precursores y grupos amina primaria de los extremos terminales de las HBPEI. Esto supone que la señal de C=N se formaría a costa de la supresión

de las señales de C=O, de ahí que no se observe ganancia de señal a valores de energía inmediatamente por encima de 287.0 eV. Es más, en el caso de los materiales con base en MWCNT oxidados con plasma de oxígeno (para los que ya se ha comentado más arriba la existencia de grupos oxigenados muy lábiles que producen señal a 287.0 eV) la funcionalización con HBPEI produce una pérdida neta de señal en los alrededores de 287.0 eV (Figura 19b) debido a la pérdida de esos grupos lábiles que se produce al entrar el material oxidado en contacto con el disolvente durante la reacción.

Otra característica que revelan los espectros de diferencia es una ligera pérdida neta de señal en una zona relativamente amplia, entre 288.0 y 290.0 eV, correspondiente a los carbonos más oxidados (carboxílicos). Esa pérdida se acentúa en el caso de los materiales con base en CSX, que presentan un pico de pérdida de señal bien definido alrededor de 289.0 eV (Figura 19c) atribuible a la reacción de grupos anhídrido con las aminas primarias de las HBPEI para dar grupos imida. Esto justificaría la aparición de una señal de imidas en los espectros de los materiales derivados de CSX y reforzaría la hipótesis de la fijación de las poliaminas a través de enlaces imina e imida.

3.6. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS

De acuerdo con lo comentado en los apartados anteriores de este capítulo, hemos puesto a punto un procedimiento para fijar HBPEI a la superficie de materiales carbonosos de tipo MWCNT y CB. En el análisis estructural mediante XPS que se acaba de exponer, parece claro que los nuevos materiales híbridos surgidos del injerto presentan gran cantidad de enlaces C(sp³)-N(sp³) y que estos deben corresponder a las estructuras moleculares de las unidades de polietilenimina, mantenidas prácticamente intactas (excepto por los enlaces de unión al soporte carbonoso) tras su fijación a la superficie de nanotubos y negro

de carbón. La mejor manera de demostrar la integridad de las HBPEI tras su fijación a la superficie del material carbonoso es comprobar en qué medida se han transferido sus propiedades físico-químicas a los materiales carbonosos. Esto es lo que vamos a abordar en este apartado, focalizando nuestra atención en las propiedades ácido-base de los materiales porque, además de ser representativas de la naturaleza de las HBPEI, son las que más nos interesan dado que estas son determinantes de las propiedades complejantes de metales, que son las que nos permitirán abordar el siguiente objetivo de este trabajo: la funcionalización de la superficie de los materiales carbonosos con complejos metálicos de metales como Pd, Pt y Ni.

Para determinar el comportamiento ácido-base de los materiales híbridos se han realizado valoraciones ácido-base de suspensiones en agua de los mismos en el intervalo de pH aproximado 2.5-10. La comparación del resultado de esta valoración con el obtenido a partir de la correspondiente HBPEI pura en disolución nos permitirá determinar en qué medida las propiedades ácido-base superficiales del material híbrido expresan las propiedades correspondientes de la poliamina que se encuentra fijada a su superficie.

En la Figura 20 se presentan las curvas de valoración ácido-base de los materiales híbridos **MW/OP(30)-1800** y **MW/OP(30)-600** comparadas con las de las respectivas poliaminas, PEI-1800 y PEI-600. Para valorar la HBPEI pura (véanse detalles en la parte experimental), se toma un volumen medido de una disolución de la misma de concentración conocida (en torno a $6 \cdot 10^{-3}$ M en nitrógeno), se trata con ácido clorhídrico en exceso hasta alcanzar un pH próximo a 2.5 y a continuación se realiza la valoración potenciométrica utilizando hidróxido de tetrametilamonio como agente valorante. En el caso del material híbrido correspondiente, se procede de forma similar, utilizando una suspensión en agua de una cantidad exactamente pesada de material híbrido cuyo contenido en

HBPEI injertada proporcione una concentración de $6 \cdot 10^{-3}$ M átomos de nitrógeno en el volumen de agua en que se suspende.

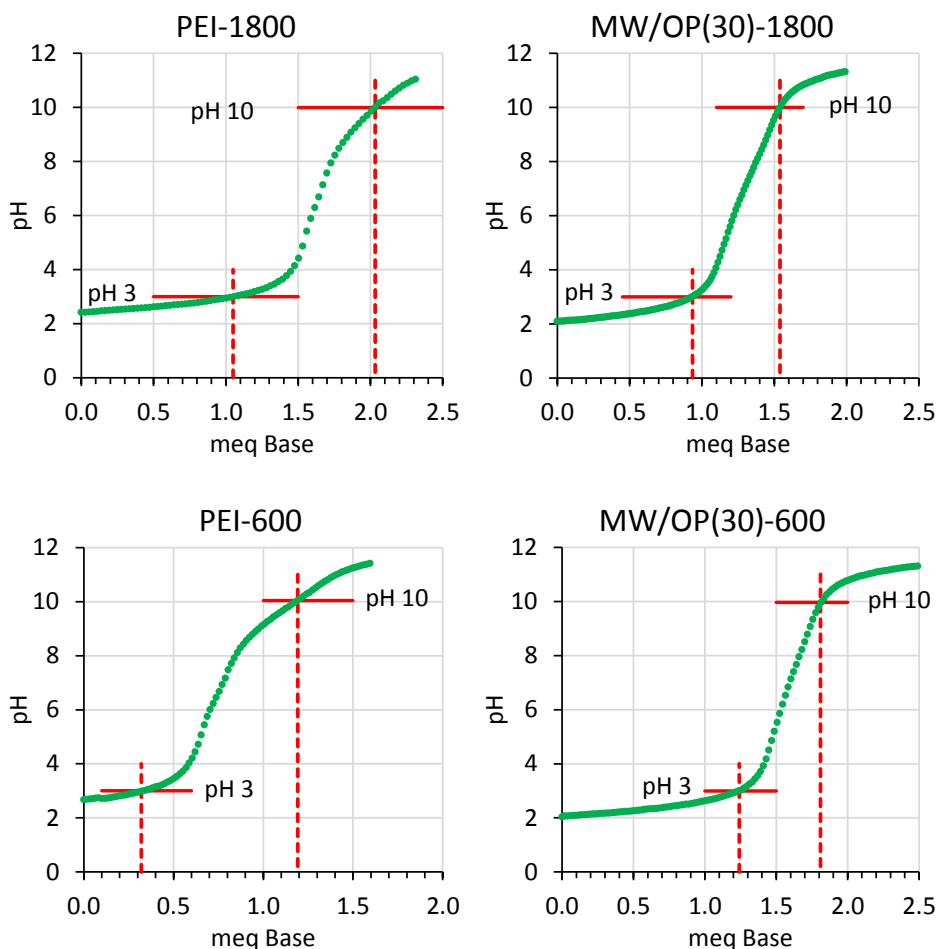


Figura 20. Curvas de valoración de las HBPEI estudiadas en este trabajo

En las gráficas de la Figura 20, el eje de ordenadas representa al pH y el eje de abscisas representa los equivalentes de base añadidos al medio de valoración, “Eq”, tomados de acuerdo con la relación:

$$Eq = \frac{\text{mmol de base valorante añadida}}{\text{mmol de nitrógeno presentes en el medio de valoración}}$$

Los perfiles obtenidos en valoración de las poliaminas libres son muy similares entre sí, lo que indica semejanza en sus propiedades ácido-base. Dichos perfiles

corresponden a los de poliácidos cuya fortaleza varía en el rango de pH medio-fuerte a muy débil, como se aprecia más claramente en el perfil de la HBPEI donde se definen nítidamente varias inflexiones en el rango de pH comprendido entre aproximadamente 2.5 y 11. Por otro lado los perfiles de las curvas de valoración de los dos materiales híbridos guardan una gran similitud con los de las correspondientes HBPEI libres indicando que, en conjunto, la naturaleza ácido-base de la superficie de los materiales híbridos, está claramente influenciada por las de las HBPEI, lo que sugiere que una vez injertadas estas a la base carbonosa, siguen en buena medida conservándose sus identidades químicas (y estructurales).

En el siguiente capítulo se realiza el estudio cuantitativo de las propiedades ácido-base de las HBPEI y de los materiales funcionalizados con estas, así como la capacidad que tienen estos materiales funcionalizados de retener los iones metálicos Ni^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} .

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados para este capítulo, centrados en la puesta a punto de un procedimiento eficiente de fijación de poliaminas sobre la superficie de materiales con base carbonosa, y tras analizar diversas variables relativas a los materiales de partida (CSX y MWCNT), a los procedimientos de oxidación (con ozono y con plasmas de oxígeno), y a la modificación de los intermedios oxidados (con tratamiento de esterificación y sin él), se ha podido llegar a una serie de conclusiones que nos permiten clarificar la situación y encontrar las vías más eficientes para obtener los materiales híbridos buscados.

La primera de esas conclusiones es que, de entre los tratamientos oxidativos ensayados, las oxidaciones con *plasmas fríos de oxígeno* son las *más eficaces* con

vistas a la funcionalización posterior con poliaminas, aun cuando hayamos comprobado que gran parte del oxígeno introducido por esta vía consiste en grupos lábiles que se pierden rápidamente en tratamientos térmicos, o incluso a temperatura ambiente en presencia de metanol. Bien es cierto que el tratamiento con ozono gaseoso produce prácticamente el mismo grado de funcionalización con HBPEI que el tratamiento con plasma de O₂ en el caso de los CSX. Sin embargo, la simplicidad de ejecución, la seguridad en el manejo de los equipos, la rapidez, el ahorro de reactivos y la facilidad de control del proceso son factores adicionales a favor de la oxidación con plasma de oxígeno que nos hacen decantarnos definitivamente por ella como procedimiento de oxidación de cualquiera de los dos tipos de materiales carbonosos.

Por otra parte, hemos comprobado que *los tratamientos de esterificación son ineficaces* para mejorar el grado de funcionalización, siendo preferible la inserción directamente sobre el material oxidado.

Para la funcionalización sobre un mismo tipo de material carbonoso de partida (CSX o MWCNT), encontramos *una cierta correlación entre la proporción de poliamina fijada y la cantidad de oxígeno del intermedio oxidado* sobre el que se realiza el injerto.

Hemos podido verificar que, aunque el negro de carbono CSX puede, en general, oxidarse en mayor proporción que los MWCNT (con la excepción del tratamiento de éstos con plasma de oxígeno durante media hora), el porcentaje en peso de HBPEI que podemos introducir sobre los CSX oxidados es mucho menor debido a las limitaciones de superficie específica que presentan en comparación con los MWCNT, por lo que preferiremos trabajar con materiales derivados de MWCNT para preparar nuestro trabajo posterior de captura de metales sobre los materiales carbonosos funcionalizados con poliaminas.

Por otra parte, el estudio de los espectros XPS, en las regiones de N 1s y C 1s, apuntan a que *la funcionalización se produce a través del enlace de las aminas primarias de las HBPEI con grupos carbonilo y anhídrido* en la superficie de los soportes carbonosos para generar *iminas e imidas*, respectivamente.

Las valoraciones ácido-base de los materiales híbridos, y su comparación con las de las poliaminas puras en disolución acuosa, revelan que la incorporación del nitrógeno de las HBPEI a la superficie de los materiales de carbono se lleva a cabo *manteniendo la basicidad de los grupos amino de dichas poliaminas*, excepto por la de aquellos que se emplean en formar los enlaces al soporte carbonoso.

A partir de estas conclusiones, el siguiente objetivo que se plantea consiste en estudiar la capacidad de retención de iones metálicos por los materiales híbridos que se han preparado, en relación con las propiedades superficiales de estos. Para este propósito, de entre los materiales preparados se ha elegido el que hemos denominado *MW/OP(30)-1800*, es decir, un material obtenido a partir de MWCNT por oxidación con plasma de oxígeno durante 30 minutos, seguido de injerto directo de PEI-1800.

REFERENCIAS

- [1] Antonio Peñas-Sanjuán, Rafael López-Garzón, María Domingo-García, F. J. López-Garzón, Manuel Melguizo y Manuel Pérez-Mendoza, *Carbon* **2012**, *50*, 3977-3986.
- [2] Bernabé L. Rivas y Kurt E. Geckeler. *Synthesis and metal complexation of poly(ethyleneimine) and derivatives*. Advances in Polymer Science. (Vol.: 102) 171-188 (**1992**) Springer Berlin Heidelberg. (ISSN/ISBN: 978-3-540-55090-7).
- [3] Antonio Peñas-Sanjuán, Rafael López-Garzón, Javier López-Garzón, Manuel Pérez-Mendoza y Manuel Melguizo, *Carbon* **2012**, *50*, 2350-2352.
- [4] Ben T. Ottenbours, Peter J. Adriaensens, Bert J. Reekmans, Robert A. Carleer, Dirk J. Vanderzande y Jan M. Gelan, *Ind Eng Chem Res* **1995**, *34*, 1364-1370.
- [5] Inc Advanced Chemistry Development. *ACDLabs, Versión 12.0*, Yonge Street 14th Floor. Toronto, Ontario. M5C 1T4, Canada. (2009).
- [6] Casa software Ltd. *CasaXPS, Versión 2.3.16*.
- [7] G. Gran, *Analyst* **1952**, *77*, 661-671.
- [8] Arnaldo Liberti y Truman S. Light, *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 236-239.
- [9] Henry Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2328-2328.
- [10] Giffin D. Jones, Arne Langsjoen, Sister M. M. C. Neumann y Jack Zomlefer, *J. Org. Chem.* **1944**, *09*, 125-147.
- [11] C. J. Hawker, R. Lee y J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583-4588.
- [12] T. S. Pierre y M. Geckle, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1985**, *22*, 877-887.
- [13] Michael Krämer, Jean-François Stumbé, Günther Grimm, Brigitte Kaufmann, Ute Krüger, Martin Weber y Rainer Haag, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 1081-1087.

- [14] Michael Krämer, Nelly Pérignon, Rainer Haag, Jean-Daniel Marty, Ralf Thomann, Nancy Lauth-de Viguerie y Christophe Mingotaud, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8308-8315.
- [15] Daniel R. Holycross y Minghui Chai, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2013**, *46*, 6891-6897.
- [16] Owen C. Compton, Dmitriy A. Dikin, Karl W. Putz, L. C. Brinson y SonBinh T. Nguyen, *Adv Mater* **2010**, *22*, 892-896.
- [17] HyeongTaek Ham, ChongMin Koo, SangOuk Kim, YeongSuk Choi y InJae Chung, *Macromolecular Research* **2004**, *12*, 384-390.
- [18] Elena V. Basiuk, Marel Monroy-Peláez, Ivan Puente-Lee y Vladimir A. Basiuk, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 863-866.
- [19] Tingting Lin, Wei D. Zhang, Junchao Huang y Chaobin He, *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 13755-13760.
- [20] Francesca M. Toma, Andrea Sartorel, Matteo Iurlo, Mauro Carraro, Stefania Rapino, Lena Hooper-Burkhardt, Tatiana Da Ros, Massimo Marcaccio, Gianfranco Scorrano, Francesco Paolucci, Marcella Bonchio y Maurizio Prato, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1447-1451.
- [21] Elena V. Basiuk, Vladimir A. Basiuk, Victor Meza-Laguna, Flavio F. Contreras-Torres, Melchor Martinez, Aaron Rojas-Aguilar, Marco Salerno, Guadalupe Zavala, Andrea Falqui y Rosaria Brescia, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 465-476.
- [22] Flavio F. Contreras-Torres, Elena V. Basiuk, Vladimir A. Basiuk, Victor Meza-Laguna y Taras Y. Gromovoy, *J Phys Chem A* **2012**, *116*, 1663-1676.
- [23] Itzel J. Ramirez-Calera, Victor Meza-Laguna, Taras Y. Gromovoy, Ma I. Chavez-Uribe, Vladimir A. Basiuk y Elena V. Basiuk, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *328*, 45-62.
- [24] Kang-Shyang Liao, Albert Wan, James D. Batteas y David E. Bergbreiter, *Langmuir* **2008**, *24*, 4245-4253.
- [25] Stephanie Foillard, Guy Zuber y Eric Doris, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1461-1464.
- [26] D. M. Eby, Kateryna Artyushkova, Anant K. Paravastu y Glenn R. Johnson, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9875-9883.
-

- [27] Joanna S. Stevens, Stephen J. Byard, Colin C. Seaton, Ghazala Sadiq, Roger J. Davey y Sven L. M. Schroeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1150-1160.
- [28] L. Zhang, A. Chatterjee, M. Ebrahimi y K. T. Leung, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 121103.
- [29] Shiyong Liu, Chi-Ming Chan, Lu-Tao Weng y Ming Jiang, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 1924-1930.
- [30] Pierre Louette, Frederic Bodino y Jean-Jacques Pireaux, *Surface Science Spectra* **2005**, *12*, 54-58.
- [31] X. Yu y H. Hantsche, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993**, *346*, 233-6.
- [32] Shankhamala Kundu, Yuemin Wang, Wei Xia y Martin Muhler, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16869-16878.
- [33] C. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. Wang y M. Nagatsu, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7659-7665.
- [34] Y. C. Chiang, W. H. Lin y Y. C. Chang, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2401-2410.
- [35] Pierre Louette, Frederic Bodino y Jean-Jacques Pireaux, *Surf. Sci. Spectra* **2006**, *12*, 6-11.
- [36] Ulrich B. Steiner, Walter R. Caseri, Ulrich W. Suter, Matthias Rehahn y Ludwig Schmitz, *Langmuir* **1993**, *9*, 3245-3254.
- [37] Pierre Louette, Frederic Bodino y Jean-Jacques Pireaux, *Surf. Sci. Spectra* **2006**, *12*, 121-126.

APÉNDICE B

I. ESPECTROS N 1s

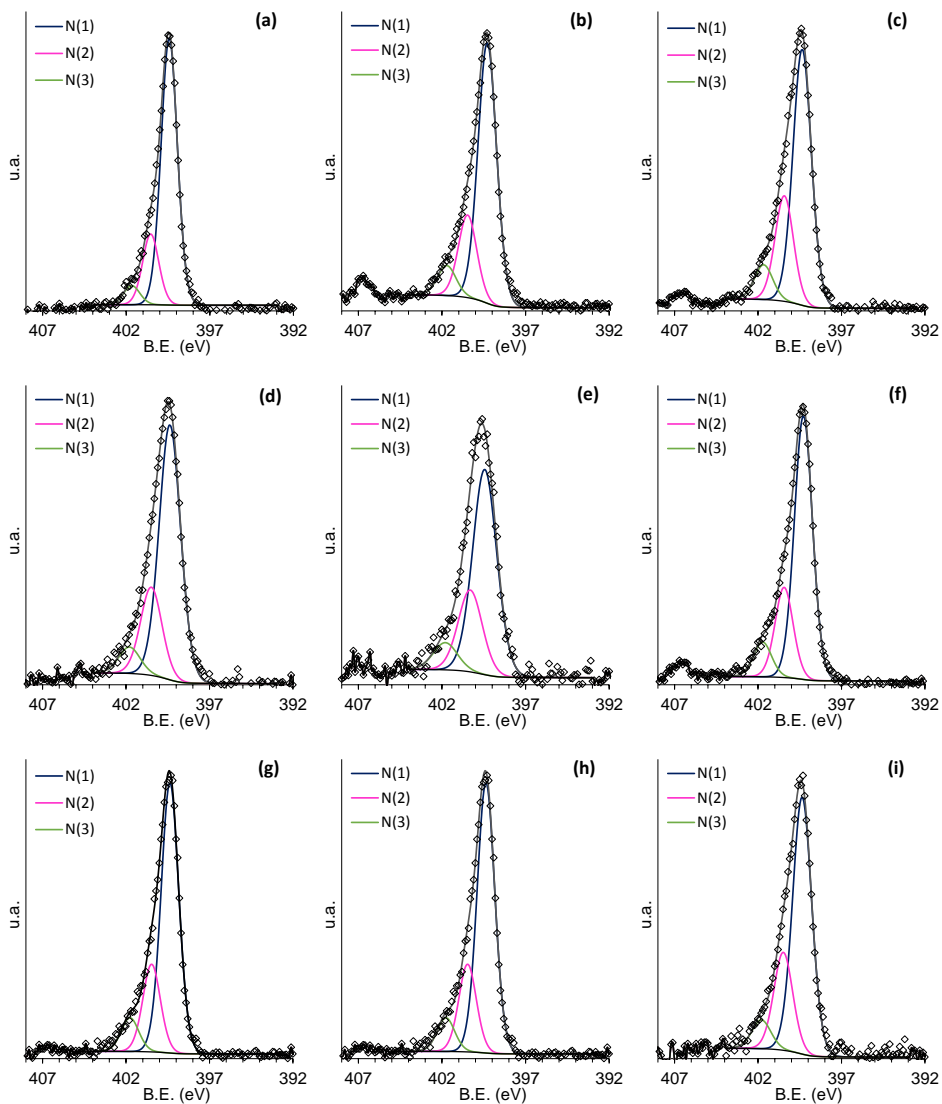


Figura 1. Componentes del espectro N 1s para: (a) MW-1800, (b) MW/pH9-1800, (c) MW/OP(2)-1800, (d) MW/pH9-600, (e) MW/OP(30)-600, (f) MW/pH9-Est-1800, (g) MW/OP(2)-Est-1800, (h) MW/OP(30)-Est-1800, y (i) MW/pH9-Est-600.

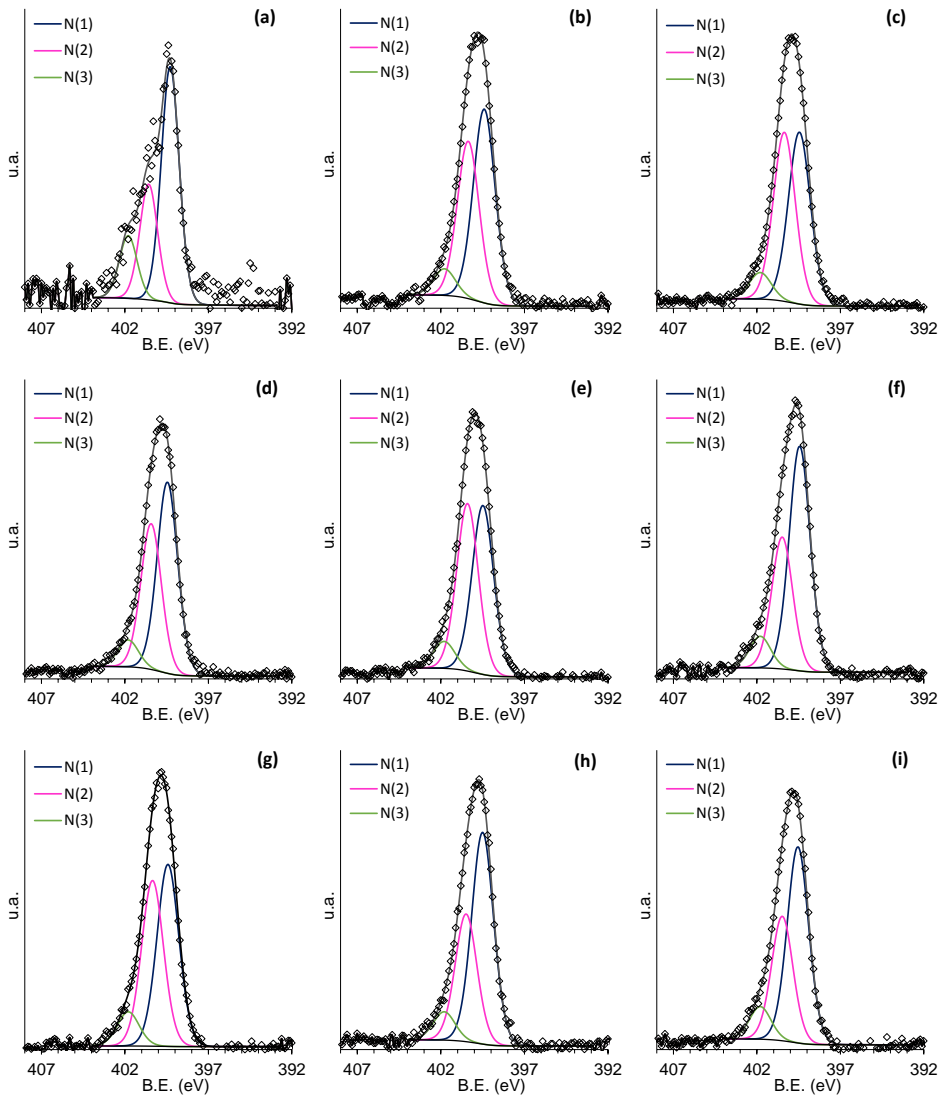


Figura 2. Componentes del espectro N 1s para: (a) CSX-1800, (b) CSX/pH9-1800, (c) CSX/O3G-1800, (d) CSX/OP(2)-1800, (e) CSX/OP(10)-1800, (f) CSX/pH9-Est-1800, (g) CSX/O3G-Est-1800, (h) CSX/OP(2)-Est-1800, y (i) CSX/OP(10)-Est-1800.

II. ESPECTROS C 1s

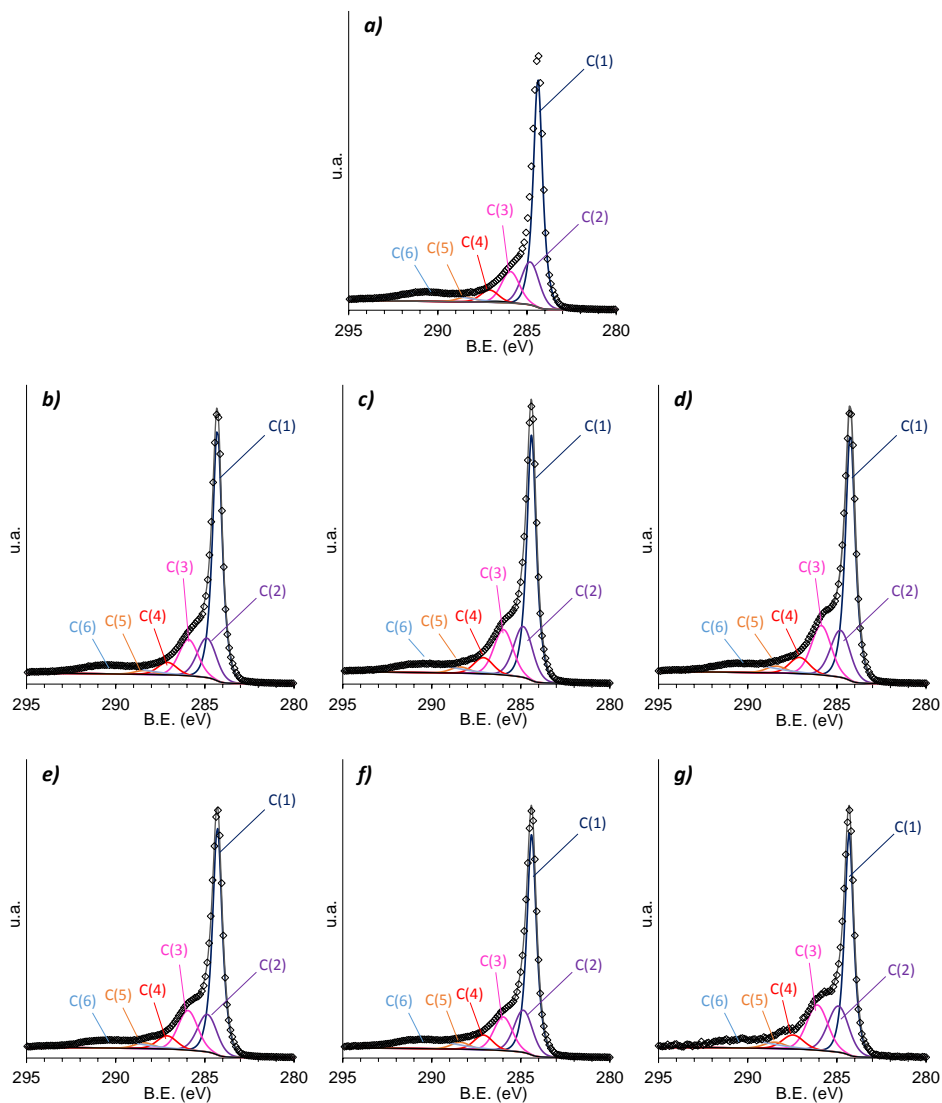


Figura 3. Componentes del espectro C 1s para: (a) MW/1800 : 10/1, (b) MW-1800, (c) MW/pH9-1800, (d) MW/O3G-1800, (e) MW/OP(2)-1800, (f) MW/pH9-600, y (g) MW/OP(30)-600.

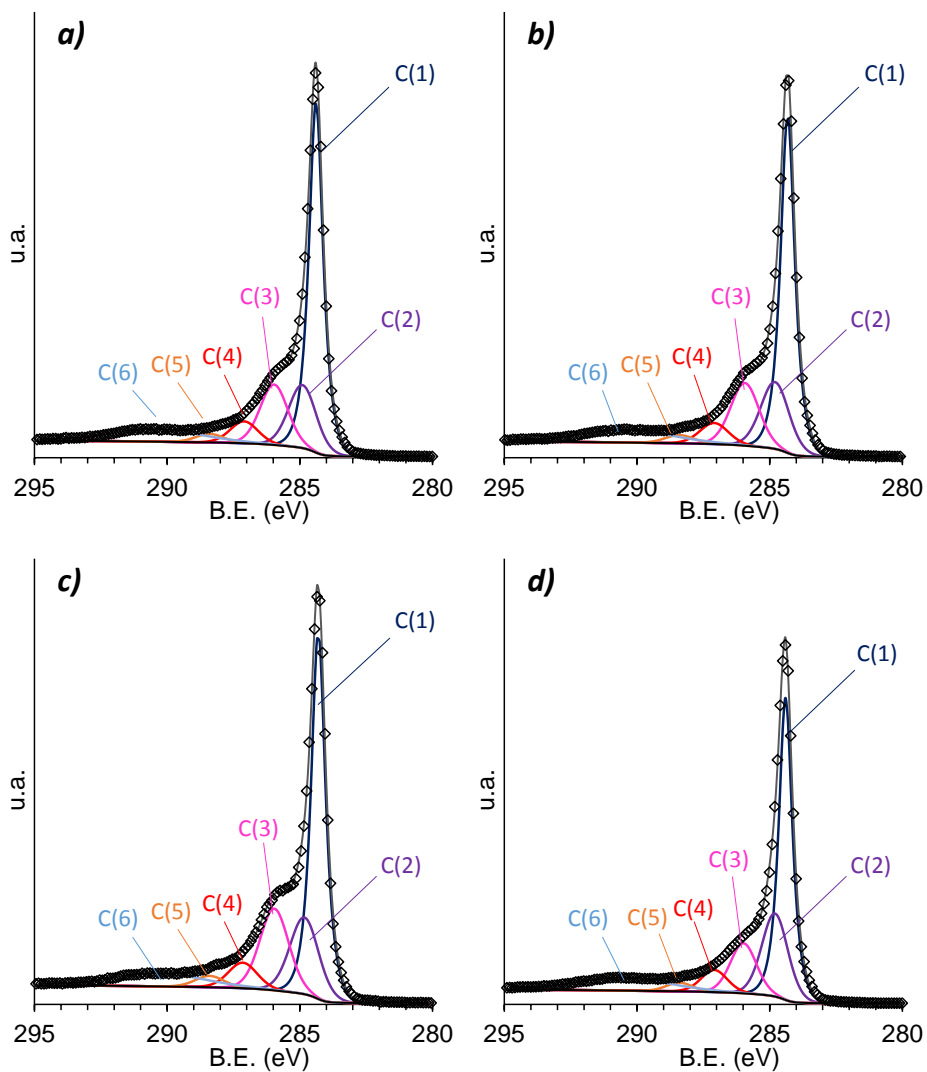


Figura 4. Componentes del espectro C 1s para: (a) MW/pH9-Est-1800, (b) MW/OP(2)-Est-1800, (c) MW/OP(30)-Est-1800, y (d) MW/pH9-Est-600.

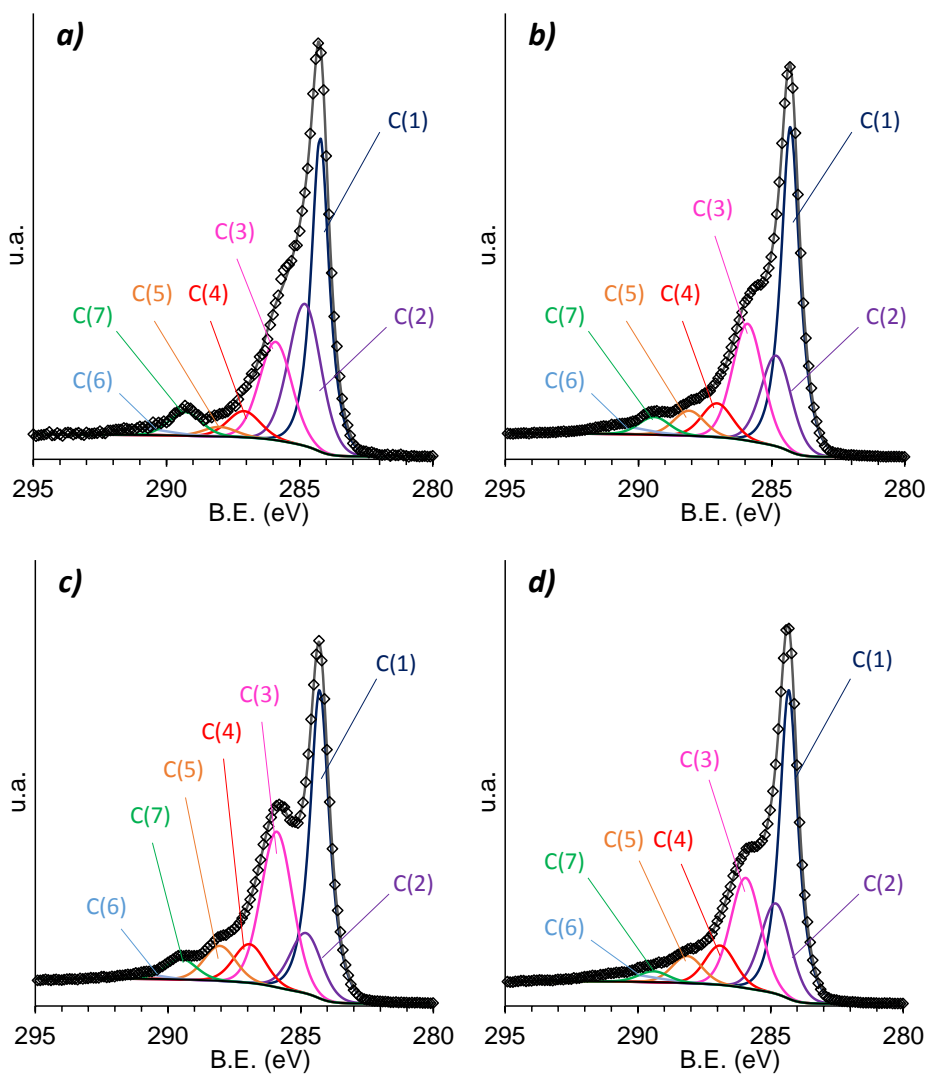


Figura 5. Componentes del espectro C 1s para: (a) CSX-1800, (b) CSX/pH9-1800, (c) CSX/O3G-1800 y (d) CSX/OP(2)-1800.

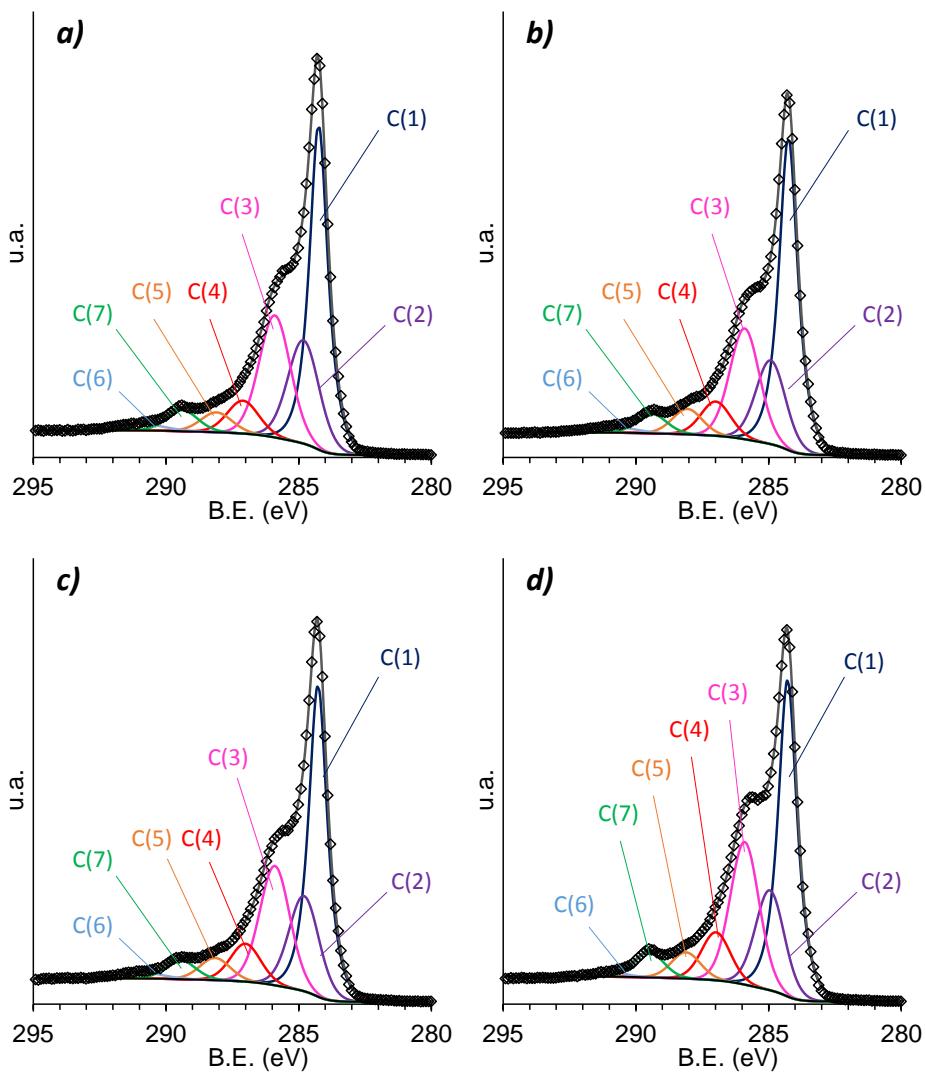


Figura 6. Componentes del espectro C 1s para: (a) CSX/pH9-Est-1800, (b) CSX/O3G—Est-1800, (c) CSX/OP(2)-Est-1800, y (d) CSX/OP(10)-Est-1800.

CAPÍTULO 4. CAPTURA DE IONES METÁLICOS

1. INTRODUCCIÓN

Las polietileniminas hiperramificadas poseen un doble efecto poliquelatógeno y polielectrolítico. Como poliquelatógenos resultan de nuestro interés para capturar iones metálicos. Habida cuenta de que una vez injertadas en los materiales de base carbonosa es de esperar que las HBPEI conserven sus propiedades estructurales y químicas, tal como se desprende de los resultados expuestos al final del capítulo 3 de esta Memoria, el estudio de la capacidad de retención de iones metálicos por estos materiales, presenta un gran interés. En el presente Capítulo se exponen los resultados obtenidos en los experimentos que se han llevado a cabo para estudiar la capacidad de captura de los iones Pd(II), Pt(II) y Ni(II) por los materiales de carbón funcionalizados con dos HBPEI, de cuya preparación se dio cuenta en el Capítulo 3.

Con este planteamiento, se ha realizado en primer lugar un estudio comparativo de las propiedades ácido base de las HBPEI de $M_n = 600$ y $M_n = 1800$, libres y unidas al material carbonoso, en disolución/suspensión acuosa, que nos ha permitido corroborar el grado de eficiencia en la transferencia de las propiedades de la HBPEI a la superficie del material carbonoso al que se fija. Por otro lado, se ha estudiado la reactividad de ambas HBPEI libres, frente a los iones metálicos objeto de nuestro interés para, a partir de ellos, establecer las condiciones

óptimas en las que realizar los experimentos de adsorción de los iones metálicos seleccionados para este estudio sobre los materiales híbridos correspondientes. De los resultados de dichos experimentos de adsorción se da cuenta en la parte final de este Capítulo 4.

En cuanto a los estudios de reactividad de las HBPEI frente a iones metálicos, dada la elevada afinidad protónica de las funciones amina de las HBPEI, aquellos pueden llevarse a cabo utilizando métodos potenciométricos basados en medidas de la concentración de iones hidronio del medio en que se encuentra disuelta la HBPEI (agua), en ausencia y en presencia del metal. En el presente trabajo, se ha utilizado el método Hyperquad.^[1] Este método, requiere el estudio previo de las propiedades ácido-base de las HBPEI, para posteriormente con los valores obtenidos para las constantes de protonación-desprotonación de las funciones amina correspondientes, determinar los equilibrios de complejación de los iones metálicos por las citadas HBPEI.

De acuerdo con lo anterior, en este capítulo se discuten en primer lugar los resultados del estudio de las propiedades ácido-base de las HBPEI de $M_n = 600$ y $M_n = 1800$ y de los materiales híbridos obtenidos al inyectarlas en el material de carbón MW/OP(30), para a continuación discutir los resultados de reactividad de las dos HBPEI libres frente a los iones Pd(II) y Ni(II). Aun cuando el ión Pt(II) es de interés desde el punto de vista de su adsorción sobre los dos materiales híbridos, el estudio de su reactividad frente a las aminas libres no se ha podido llevar a cabo debido a los problemas planteados por la lentitud de los procesos de sustitución de ligandos hidroxilo en los complejos plano-cuadrados de este metal que se forman con dicho ligando en disolución.

Finalmente, en la última parte del capítulo se discuten los resultados de los estudios de adsorción de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) sobre los materiales híbridos MW/OP(30)-600 y MW/OP(30)-1800.

2. EXPERIMENTAL

Los materiales poliméricos empleados han sido adquiridos a Sigma-Aldrich en disolución acuosa (como se indicó en el capítulo anterior). Las sales precursoras empleadas para preparar las disoluciones metálicas han sido: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Panreac*, pureza > 98 %), K_2PdCl_4 (Alfa Aesar, pureza ≥ 99.99 %) y K_2PtCl_4 (Alfa Aesar, pureza ≥ 99.9 %). Todas las disoluciones usadas en las medidas potenciométricas han sido preparadas con agua mili-Q desaireada por ebullición y enfriada en atmósfera de Ar. Las valoraciones, de mezclas poliamina / H^+ y poliamina / H^+ / M^{2+} , se han llevado a cabo con agitación continua bajo atmósfera de N_2 para evitar la carbonatación de la disolución y a una temperatura constante de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Antes de que el gas alcance la celda, se le hace pasar a través de dos botellas de lavado conteniendo, respectivamente, una solución de NaOH y el medio iónico empleado en las valoraciones. De esta forma el montaje permite eliminar posibles trazas de CO_2 que puedan estar presentes en el gas inerte y lo satura de vapor de agua antes de introducirlo en la celda potenciométrica. Se han utilizado disoluciones de concentración inicial aproximada de $2 \cdot 10^{-3}$ M de unidades complejantes (L) ($258.42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de poliamina) (cada unidad complejante, L, está compuesta por tres monómeros de etilenimina, véase más abajo el apartado de la discusión de los resultados) y 0.1 M en cloruro de tetrametil amonio $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ (Fluka, pureza ≥ 98 %) como electrolito de fondo. Antes de iniciar la valoración con un agente alcalino, a estas disoluciones se les adicionó HCl 0.1 M (0.1 M, Merck, SV) hasta alcanzar valores del pH próximos a 2.5. Como base valorante se ha empleado hidróxido de tetrametil amonio 0.1 N, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ (Fluka, pureza ≥ 95 %). Para las valoraciones de mezclas poliamina / H^+ / M^{2+} se ha mantenido una relación 1/1 de $[\text{L}]/[\text{M}]$.

En todos los casos, las medidas potenciométricas se han llevado a cabo utilizando un equipo de titulación automatizado compuesto por una célula galvánica con un

electrodo combinado de vidrio-calomelanos METROHM que hace de reactor de valoración, una autobureta *METROHM 765 Dosimat* con precisión de 0.001 ml en los volúmenes de adición, una unidad de control *METROHM 713 Ph-Meter* y un baño termostatzado *SELECTA Frigiterm 6000382*. El patrón primario utilizado para valorar la base (hidróxido de tetrametil amonio) ha sido biftalato potásico (Fluka, pureza $\geq 99.5\%$). Antes de realizar la primera adición de valorante, el sistema se deja estabilizar durante 30 min con agitación. El calibrado del electrodo se realizó aplicando el método Gran^[2] y el valor del producto iónico del agua, K_w , se determinó mediante una titulación ácido-base de acuerdo con métodos bibliográficos.^[3] El proceso de la valoración se encuentra controlado por un ordenador equipado con el *software* PASAT.^[4] Este software controla las adiciones en función de una serie de parámetros:

1. Número máximo de lecturas
2. Intervalo de tiempo entre dos lecturas sucesivas
3. Tolerancia sobre la desviación estándar
4. Tolerancia sobre la deriva
5. Volumen de agente titulante añadido al inicio
6. Volumen de titulante a añadir en total
7. Incremento de volumen del agente titulante

Una vez introducidos estos datos, el ordenador recoge los valores de f.e.m. medidos por el potenciómetro. En el intervalo de tiempo establecido, según el parámetro 2, se recogen diez valores de f.e.m. de los cuales se obtiene la media que es el valor que queda memorizado y visualizado en pantalla. Este procedimiento se repite hasta obtener un grupo de diez lecturas de las que a su vez el programa obtiene la media y calcula la desviación estándar. En el caso de que esta sea superior a la tolerancia fijada para el parámetro 3, el procedimiento descrito se repite hasta que el valor de la desviación estándar quede por debajo de dicha tolerancia o, alternativamente, hasta que se alcance el número máximo

de lecturas impuesto (parámetro 1). En este último caso, el ordenador memoriza el volumen de agente valorante añadido, el valor medio de las últimas diez lecturas, el número de lecturas realizadas y una señal en el gráfico que indica que la desviación estándar sobre el valor medio es superior al valor introducido. En el caso, sin embargo, de que después de un cierto número de lecturas el test sobre dicha desviación sea satisfactorio, se calcula la diferencia entre el primer y décimo valor fijado para obtener la deriva de la medida (parámetro 4). Este control posterior sirve para descartar aquellos valores que, aunque respetando la condición impuesta sobre la desviación estándar, son el resultado de una serie de lecturas de f.e.m. en las cuales el último valor registrado difiere demasiado del primero. Si esta condición no se da, se recogen nuevas lecturas que a su vez pasarán por el mismo test sobre la desviación estándar del valor medio y sobre la deriva. Si las lecturas en este caso superan satisfactoriamente los controles impuestos, se considera buena la medida y se memorizan los datos procediéndose a realizar la siguiente adición. A continuación se detallan los parámetros introducidos para las valoraciones realizadas:

1. *Número máximo de lecturas:* 100
2. *Intervalo de tiempo entre dos lecturas sucesivas:* 1 min (PEI / H⁺), 10 min (PEI / H⁺ / Pd(II)), 5 min (PEI / H⁺ / Ni(II)).
3. *Tolerancia sobre la desviación estándar:* 0.05
4. *Tolerancia sobre la deriva:* 0.1
5. *Volumen de agente titulante añadido al inicio:* 0.0
6. *Volumen de titulante a añadir en total:* 6 ml
7. *Incremento de volumen del titulante:* 30 µl

Una vez recogidos todos los datos, estos se tratan con el software Hyperquad2006[®],^[5] el cual permite realizar una deconvolución de la curva potenciométrica con objeto de obtener la distribución de especies formadas en función del pH y las constantes de equilibrio de las mismas. Para ello, se supone

que en una reacción química genérica $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la constante de estabilidad de formación global, β , se define como:

$$\beta = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Esta expresión sólo es válida cuando se define a partir de las actividades de las especies que intervienen en el equilibrio anterior. Debido a la dificultad que implica el cálculo de actividades,^[6] lo habitual es determinar constantes de estabilidad estequiométricas, definidas a partir de concentraciones, lo cual requiere trabajar en condiciones de fuerza iónica constante, ya que de este modo los coeficientes de actividad de las distintas especies no varían en el transcurso de la valoración. Debido a este hecho, en las determinaciones potenciométricas se utilizan concentraciones elevadas de electrolito de fondo inerte, y relativamente pequeñas de ión metálico y ligando.^[7] De esta manera, la principal diferencia entre las constantes de estabilidad termodinámicas y estequiométricas reside en que estas últimas, únicamente son válidas en las condiciones de trabajo en que fueron obtenidas.

El método Hyperquad2006®,^[5] utilizado en el procesado de los datos experimentales obtenidos, se basa en que se puede llegar a relacionar la concentración de uno de los componentes del sistema (la de iones hidronio, en nuestro caso) con la constante de equilibrio y la concentración inicial en el sistema. De este modo podemos determinar las constantes de los equilibrios que se forman mediante el seguimiento de la concentración de una sola especie. El seguimiento de la concentración de esta especie se puede lograr midiendo la diferencia de potencial existente entre un electrodo de referencia y otro electrodo cuyo potencial sea función de la concentración de la especie considerada. Por tanto se requiere conocer el valor del potencial estándar del

electrodo, E^0 , utilizado en la medida. En nuestro caso las HBPEI son protonables, por lo que la especie a considerar puede ser el ión hidronio, cuya concentración en el medio puede ser seguida mediante un electrodo de vidrio. Para cada medida potenciométrica se ha obtenido experimentalmente, a un tiempo cercano al de la realización de la medida, el potencial estándar del electrodo mediante el método Gran. ^[2, 8]

Se trata pues de buscar el mejor ajuste posible, no lineal por mínimos cuadrados, de los datos experimentales ($[H_3O^+]$) a un modelo de especiación propuesto inicialmente, de manera que cuando la desviación estándar relativa de cada constante propuesta es inferior a un límite fijado, significa que se ha alcanzado el mejor ajuste de ese modelo con los datos experimentales de partida. Este procedimiento se puede repetir para diferentes modelos iniciales, de manera que finalmente se acepte como correcto aquél que presente una mayor coherencia desde el punto de vista químico. Para comprobar la fiabilidad del ajuste del modelo seleccionado a los datos experimentales, se valoran dos parámetros estadísticos suministrados por el programa:

- La desviación estándar del refinamiento (σ), cuyo valor óptimo debe ser próximo a uno, aunque los autores han establecido que valores de hasta tres pueden ser considerados como válidos.
- El parámetro χ^2 , que es una medida de la distribución normal de errores sistemáticos en el tratamiento. De manera que, cuando $\chi^2 \geq 12.6$, los autores señalan que puede haber errores en la parte experimental, o que el modelo propuesto presenta pequeñas deficiencias aunque el valor de σ sea aceptable, por lo que en estos casos es conveniente hacer una revisión en los datos experimentales para detectar el origen de los valores elevados de χ^2 .

Una vez obtenidas las constantes de estabilidad con los parámetros de ajuste adecuados, estas se emplean para representar los diagramas de distribución de

especies correspondientes a los sistemas estudiados. Para ello se hizo uso del programa informático HySS2009.^[1]

Para el estudio de retención de los iones metálicos Pd(II), Pt(II) y Ni(II), se pusieron en contacto cantidades de 25 mg del material adsorbente (híbrido MWCNT/PEI) con 25 ml de la disolución del ión metálico correspondiente, de la que se determinó su concentración, y con un pH previamente elegido (véase la discusión). Las mezclas se mantuvieron siempre bajo agitación con ayuda de un agitador orbital (SARTORIOUS Certomat IS) fijado a 150 r.p.m. y termostatzado a 25 °C. Las disoluciones se prepararon con un fondo iónico de 0.1 M KCl (J.T. Baker, $\geq 99\%$) para el caso del paladio y el níquel y de 0.1 M KNO₃ (Carlo Erba, $\geq 99\%$) para el caso del platino. Se han empleado concentraciones $1 \cdot 10^{-3}$ M Ni(II), $1 \cdot 10^{-3}$ M Pt(II) y $2 \cdot 10^{-3}$ M Pd(II) para la realización de las cinéticas y un rango de concentración de $0.05\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ M para la realización de las isotermas. Transcurrido el tiempo establecido, se filtró el material adsorbente y se analizó el contenido en ión metálico de las aguas de filtrado. El contenido de ión metálico retenido sobre el adsorbente se determinó mediante la diferencia de la concentración en ión metálico de la disolución empleada y la disolución restante en las aguas de filtración. La concentración en ión Pd(II) fue determinada mediante espectroscopia UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis) y por espectroscopia de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) del CICT de la Universidad de Jaén (Agilent ICP-MS 7500 *series*) la de los iones Pt(II) y Ni(II).

Además sobre una serie de muestras seleccionadas se ha realizado la determinación del contenido en los iones metálicos de interés. Para ello se han calcinado aproximadamente 5 mg de muestra en un equipo TG-DTA (METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851e/LF/1600) del CICT de la Universidad de Jaén mediante una rampa de calentamiento de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ en atmósfera de aire. Posteriormente las cenizas se disolvieron en 5 ml de agua regia durante 24 h, transcurridas las cuales se llevó a un volumen de 100 ml. Posteriormente la

concentración de las disoluciones fue medida por (ICP-MS) en el equipo Agilent ICP-MS 7500 *series* del CICT de la Universidad de Jaén.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el estudio de las propiedades ácido-base de las polietileniminas libres, se utilizó el método potenciométrico descrito con anterioridad. El procesado de los datos obtenidos con el programa Hyperquad^[5] permite obtener los equilibrios de protonación de las HBPEI y las correspondientes constantes de estabilidad, K . Estas técnicas de valoración potenciométrica están especialmente adaptadas a estudios de interacción de protones y metales con ligandos discretos de estructura molecular bien definida en los que tienen abundante experiencia el grupo de investigación en el que se ha desarrollado el trabajo recogido en esta memoria.^[9] Sin embargo, las polietileniminas empleadas en este trabajo presentan algunas particularidades que ha habido que tener en cuenta a la hora de aplicar la metodología para el estudio de propiedades ácido-base mediante valoraciones potenciométricas. Estas vienen derivadas de dos importantes indefiniciones que presentan sus estructuras moleculares:

- 1) La falta de homogeneidad en tamaño molecular, como cualquier polímero estadístico.
- 2) La carencia de la uniformidad estructural (que sí tienen los dendrímeros perfectos), debido a que presentan una distribución al azar en los defectos de ramificación, que hace imposible establecer un modelo de molécula por repetición de un patrón con geometría definida.

No obstante, existen precedentes de aplicación de valoraciones potenciométricas al estudio de procesos de complejación entre iones metálicos y materiales poliméricos. Entre los precedentes relevantes de estas metodologías hay que

destacar los trabajos de N. V. Jarvis y J. M. Wagener^[10] que primeramente demostraron que era posible realizar titulaciones potenciométricas de resinas quelantes en medio acuoso (se trata de un sistema de dos fases puesto que las resinas eran insolubles en agua) empleando un modelo de interpretación de los resultados en el que la resina es considerada como una colección de unidades monoméricas con capacidad complejante enlazadas a una matriz inerte, de modo que cada una de esas unidades monoméricas puede considerarse un ligando a la hora de hacer el tratamiento de los datos potenciométricos. Siguiendo esta metodología interpretaron con éxito^[10] el comportamiento complejante en medio acuoso de *Chelex*[®] 100¹, frente a iones Fe(III) y Nd(III) y de la resina *Purolite*[®] S940² frente a iones Ca(II). En el siguiente paso, Jarvis y Wagener^[11] extienden la metodología al caso de polímeros solubles en agua que, al igual que en el caso de las resinas, son consideradas como un conjunto de unidades reactivas conectadas a través de una matriz; pero a su vez, con respecto a las resinas, tienen la ventaja de que son solubles y la transferencia de especies al interior del polímero no depende de la porosidad como en el caso de las primeras. En ese artículo escogen polietilenimina hiperramificada (HBPEI) como polímero soluble en agua y nos presentan un estudio detallado de la protonación de HBPEI y la formación de complejos con diversos metales (concretamente Pb(II), Cd(II), Hg(II), Co(II) y Ni(II)) en un intento de contribuir a la comprensión de los mecanismos de complejación de metales en polímeros solubles en agua. En dicho estudio, los autores vuelven a considerar la HBPEI como una agrupación de unidades ligantes (*ligando* lo llaman directamente ellos) que se van sucediendo a lo largo de la estructura polimérica. Sin embargo, en el caso de la HBPEI, existe una diferencia importante respecto a las resinas de complejación o de cambio iónico: mientras que éstas tienen un esqueleto, que no participa en la

¹ *Chelex*[®] 100 es una resina basada en una matriz de poliestireno entrecruzada con divinilbenceno y con funciones quelantes iminodiacetato, comercializada por Bio-Rad.

² *Purolite*[®] S940 es una resina macroporosa con una matriz e poliestireno entrecruzada con divinilbenceno y con funciones aminofosfónicas como grupos complejantes.

complejación, cuyo papel consiste únicamente en el de soporte de las unidades complejantes; la HBPEI es un homopolímero en el que todo el material que la constituye tiene carácter de ligando. Por tanto, para la HBPEI no existe realmente un ligando discreto enlazado a un esqueleto, sino que toda su estructura está constituida por la repetición de la unidad ligante. Aquí es donde surge una cuestión de importancia crucial que hay que resolver para poder interpretar los resultados potenciométricos: *¿cuál es el fragmento de HBPEI que consideramos como unidad ligante?*

Jarvis y Wagener proponen^[11] una unidad ligante de trietilentriamina (tres nitrógenos de tipo amina y tres grupos etileno) para la HBPEI. Esa unidad parece probablemente elegida por tanteo entre las hipótesis que mejor ajustaron con los datos experimentales de sus valoraciones potenciométricas, ya que en ningún momento plantean una justificación para la elección de tal unidad ligante. No obstante, como expondremos a continuación, nosotros creemos que la elección es adecuada y que se puede encontrar una justificación estructural.

En primer lugar hemos de tener en cuenta que para polímeros hiperramificados, como nuestras HBPEI, además de las particularidades anteriormente mencionadas (derivadas de la falta de homogeneidad en el tamaño molecular y la distribución aleatoria de la ramificación), aparece un problema adicional a la hora de definir las unidades complejantes sencillas, a partir de las cuales se podría interpretar el comportamiento del polímero completo. Ese problema tiene que ver con las posibles geometrías de los sitios complejantes de nuestra poliamina y deriva de la flexibilidad que presenta la estructura de la HBPEI. Tiene una doble vertiente:

- 1) Por un lado hemos de considerar la posibilidad de *participación en la esfera de coordinación del metal de dos o más ligandos monoméricos pertenecientes a una misma macromolécula*. El caso de la HBPEI, es

paradigmático en este sentido porque la unidad monomérica de la que está constituida (aziridina o etilenimina) tiene un solo átomo con capacidad complejante, el nitrógeno de tipo amina, y además los átomos de nitrógeno de dos monómeros contiguos se encuentran en una disposición relativa 1,4 que les hace especialmente adecuados para la formación de complejos quelatos. Así que, en principio, e invocando el conocido como *efecto quelato*,^[12, 13] cabe esperar que la HBPEI tenga preferencia por formar quelatos (**B**, Figura 1) con los metales de transición antes que por formar complejos con estequiometría metal-monómero 1:1 (**A**). Dependiendo de la geometría preferida para la esfera de coordinación de un metal concreto y de su radio atómico, el número de ligandos monoméricos de HBPEI que podrían participar en el enlace a un mismo centro metálico podría ser incluso superior a dos (**C** y **D**), si bien, las disposiciones de tipo **D**, con cuatro donadores monoméricos enlazados al mismo centro metálico resultarán bastante improbables debido al enorme impedimento estérico asociado a la conformación plegada que el polímero hiperramificado debe adoptar para alcanzar esa disposición.

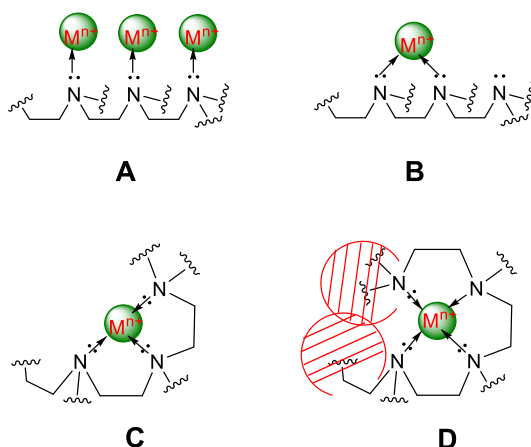


Figura 1. Diversas posibilidades de participación de ligandos monoméricos de HBPEI en la complejación de iones metálicos.

- 2) A su vez, y dada la naturaleza repetitiva de la estructura macromolecular, los ligandos monoméricos que participan en el enlace a un mismo centro metálico pueden estar situados de forma contigua en el esqueleto covalente de la estructura molecular (**E**), pero también separados (alternados en la geometría **F**), o incluso encontrarse en posiciones relativamente distantes considerando la secuencia de monómeros en el esqueleto covalente de la macromolécula (situación *distal* **G**).

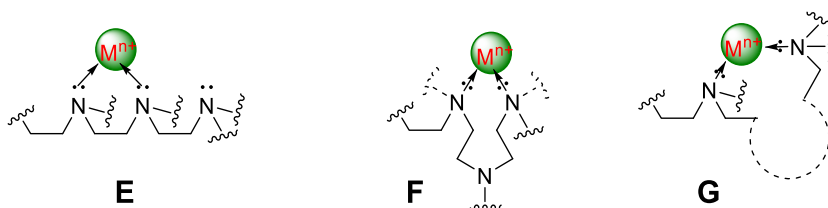


Figura 2. Diversidad de geometrías posibles para la formación de quelatos con participación de dos átomos de nitrógeno de HBPEI.

Ahora bien, para las HBPEI se espera que las geometrías con ligandos contiguos enlazados a un mismo átomo de metal (**E**) fuesen mucho más probables que aquellas en las que los ligandos enlazados a un mismo centro metálico están separados (**F**). La razón es la mayor estabilidad de los quelatos de cinco miembros (**E**), que los de ocho (**F**) u once miembros (**G**). En general, está bien documentado que los quelatos de cinco y seis miembros son los más estables^[14] y que el aumento del tamaño del ciclo del quelato, hasta ocho miembros, produce claramente una disminución de la estabilidad de los correspondientes complejos.^[15, 16] La comparación con ciclos quelatos de once miembros no es sencilla por la escasez de referencias en la literatura, sin embargo, asimilando a las tendencias observadas para los cicloalcanos^[17, 18] debemos concluir que su estabilidad debe ser del mismo orden que la de los quelatos de ocho miembros,³

³ Los anillos de entre 8 y 11 miembros (ambos inclusive) forman el grupo denominado *anillos de tamaño medio*.

para los que se esperan efectos de *tensión transanular*⁴ notables (Figura 3) que, para el caso de las HBPEI serán muy importantes si consideramos el gran volumen estérico de los sustituyentes de los átomos de nitrógeno (que serían todo el resto de macromolécula enlazado a ese nitrógeno), lo que también perjudicaría la formación de quelatos entre átomos de nitrógeno colocados en disposición *distal* (G).

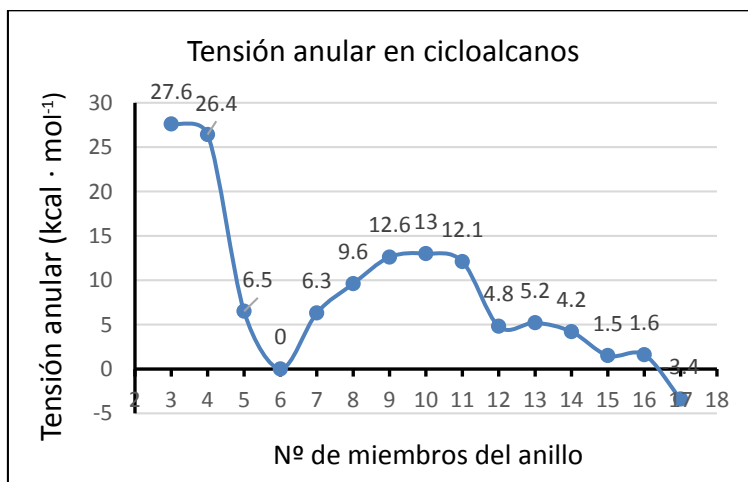


Figura 3. Tendencia de la tensión anular en cicloalcanos (extraído de referencia ^[18])

Basándonos en estos razonamientos, concluiremos que los complejos más probables serían aquellos quelatos de cinco miembros obtenidos por complejación de un átomo metálico a dos o tres átomos de nitrógeno correspondientes a monómeros contiguos en la secuencia covalente del polímero (Figura 1, B y C, respectivamente). Y por consiguiente, lo más razonable será escoger unidades quelantes (que en adelante designaremos por *L*) constituidas por tres monómeros de etilenimina consecutivos (Figura 4). En realidad tenemos dos posibilidades para organizar tres monómeros de etilenimina en un esqueleto de HBPEI, una lineal y otra ramificada, pero en cualquier caso, podemos considerar que la unidad complejante es el fragmento de dietilentriamina que

⁴ Las responsables de la *tensión transanular* son básicamente las interacciones estéricas de los sustituyentes de los carbonos del ciclo situados en posiciones relativas 1,3 y 1,4.

ambas tienen en común, dado que en él se contienen los tres átomos de nitrógeno dadores, mientras que el resto de etilideno adicional podemos considerarlo simplemente un *linker* que enlaza los fragmentos de etilendiamina consecutivos (Figura 4) para acabar de construir la estructura completa de las HBPEI.

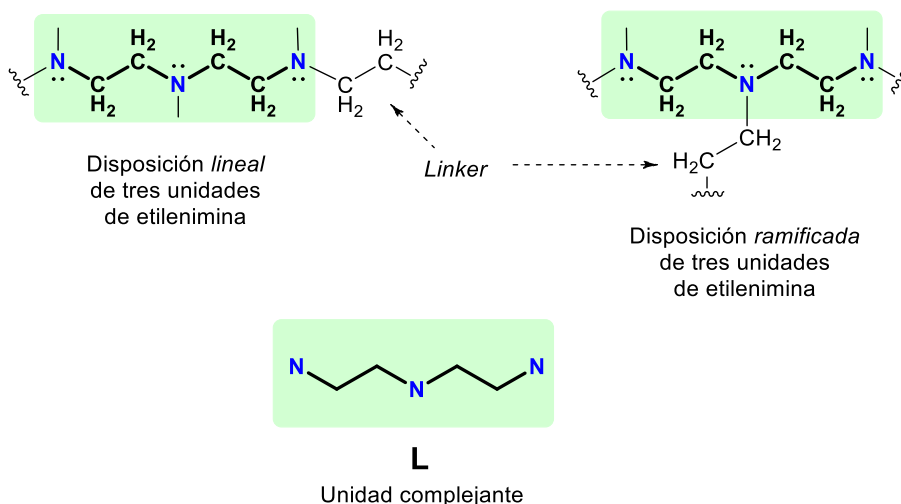


Figura 4. Estructura de la unidad complejante de dietilentriamina (L) seleccionada para estudiar la interacción de las HBPEI con protones y con iones metálicos mediante técnicas de valoración potenciométrica

En la literatura^[19] encontramos apoyo a esta propuesta en trabajos en los que polietilendiaminas lineales discretas con número de dadores de nitrógeno entre 3 y 5 solo forman complejos mononucleares de Pd, mientras que a partir de 6 nitrógenos también se forman complejos binucleares, lo que nos está indicando la capacidad de enlazar un átomo de Pd por cada tres átomos consecutivos de nitrógeno; o también^[20] que este tipo de ligandos son capaces de formar especies binucleares en presencia de Cu(II) a partir de polietilendiaminas con seis o más donadores de nitrógeno, todo ello en sintonía con nuestra propuesta.

3.1. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS HBPEI/H⁺

El modelo de interpretación de estructura de las HBPEI discutido hasta el momento se ha aplicado a las valoraciones ácido-base seguidas mediante potencimetría de las PEI-600 y PEI-1800 (es decir, considerándolas constituidas por una agrupación de unidades de dietiltriamina conectadas entre sí). Este modelo permitió hacer un buen ajuste de los datos experimentales de dichas valoraciones (Figura 5) con el programa Hyperquad®.^[5]

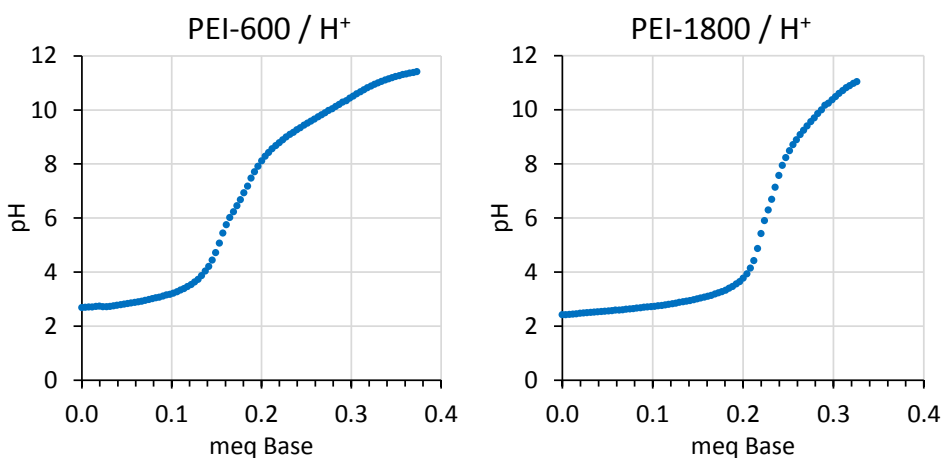


Figura 5. Curvas de valoración de las HBPEI estudiadas en este trabajo

El mejor ajuste obtenido corresponde a los equilibrios de protonación que se recogen en la Tabla 1. Los diagramas correspondientes de distribución de las especies diferentemente protonadas en función del pH son los que aparecen en la Figura 6.

Tabla 1. Resultados del ajuste mediante HYPERQUAD según el modelo de interpretación propuesto de los datos de valoración potenciométrica de las HBPEI: procesos de protonación y valores de las constantes de equilibrio (log K)

Proceso	log K	
	PEI-600	PEI-1800
$H^+ + L_2 \leftrightarrow [HL_2]^+$	10.25 ± 0.04	12.06 ± 0.02
$H^+ + L \leftrightarrow [HL]^+$	9.38 ± 0.01	9.58 ± 0.05
$H^+ + 2[HL]^+ \leftrightarrow [H_3L_2]^{3+}$	10.58 ± 0.05	10.54 ± 0.06
$H^+ + HL^+ \leftrightarrow [H_2L]^{2+}$	6.93 ± 0.04	6.67 ± 0.06
$H^+ + 2[H_2L]^{3+} \leftrightarrow [H_5L_2]^{5+}$	4.46 ± 0.05	4.33 ± 0.02

En la Tabla 1 se aprecia que cada unidad funcional, L, puede asociar hasta un máximo de tres protones, como cabe esperar para un fragmento con tres nitrógenos de tipo amina. Las constantes y los diagramas de distribución son muy similares para las dos HBPEI en consonancia con su parecido estructural (ver apartado anterior), aunque con alguna diferencia apreciable a valores altos del pH.

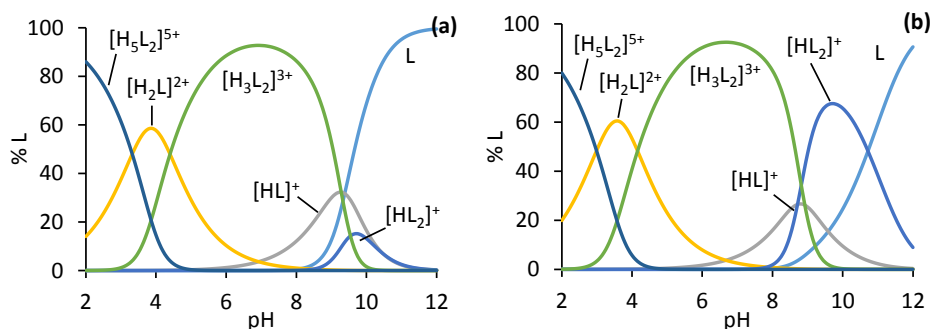


Figura 6. Diagramas de distribución de especies de los sistemas (a) PEI-600/H⁺ y (b) PEI-1800/H⁺

A la hora de interpretar los datos de valoración y de distribución de especies es importante remarcar que para las HBPEI, al igual que para otros compuestos polibásicos, el comportamiento ácido-base que presentan no solo depende de la basicidad *intrínseca* de los grupos amino presentes en su estructura sino que existen otros dos factores determinantes de ese comportamiento.^[21]

- 1) La estabilización de los procesos de protonación por formación de *enlaces de hidrógeno intramoleculares* a través de ciclos de 5 miembros entre los hidrógenos de un nitrógeno protonado y un nitrógeno no protonado del monómero de etilenimina adyacente. La formación de estos enlaces de hidrógeno será más favorable cuanto menor sea el impedimento estérico para la formación del ciclo de 5 miembros. Es decir, de acuerdo con este factor se favorece más la protonación de las aminas primarias, seguidas de las secundarias y por último las terciarias, que debido a su elevado grado de sustitución tendrán más difícil la adopción de las conformaciones que permiten formar enlaces de hidrógeno intramoleculares.
- 2) *La repulsión electrostática* entre las cargas positivas de los nitrógenos protonados. Este factor hará que las protonaciones tiendan a producirse en posiciones lo más alejadas posible dentro de cada molécula de HBPEI y, por tanto, favorecerá también la protonación de los grupos amino primarios de las posiciones terminales de modo que las cargas queden en la zona superficial de la molécula lo más alejadas posible entre sí.

Pasando a analizar los procesos de protonación reflejados en el ajuste teórico y la distribución de especies protonadas en el rango de pH estudiado, resulta interesante que durante el ajuste aparece claramente la necesidad de incluir un proceso, $H^+ + 2 L = [HL_2]^+$, en el que intervienen dos unidades ligantes en una única protonación. Esto es consecuencia de la tendencia a protonar átomos de nitrógeno lo más lejanos posible debido a la repulsión electrostática, y deja en evidencia que *la protonación en un fragmento estructural de dietilentriamina afecta sensiblemente a toda la molécula*, por lo que las primeras protonaciones tenderán a producirse en unidades ligantes alternas, de ahí la formación de la especie $[HL_2]^+$. La formación de las especies $[H_3L_2]^{3+}$ y $[H_5L_2]^{5+}$, que pueden considerarse intermedias entre $[HL]^+$ y $[H_2L]^{2+}$ en el primer caso, y entre $[H_2L]^{2+}$ y

$[H_3L]^{3+}$ en el segundo caso, se racionaliza siguiendo el mismo argumento de separación máxima de la carga eléctrica.

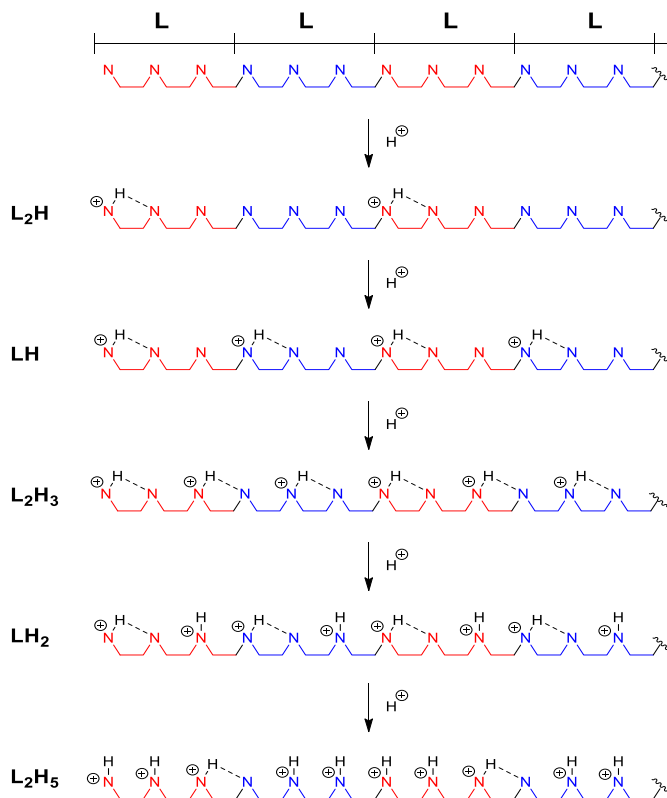


Figura 7. Esquema de los procesos de protonación propuestos para la interpretación de la valoración ácido-base de las HBPEI

En la Figura 7 se han representado esquemáticamente los procesos de protonación correspondientes a las especies incluidas en la interpretación de la valoración potenciométrica tomando en cuenta los dos factores relevantes que influyen en la basicidad de las polietileniminas, esto es, formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares y máxima distribución de la carga eléctrica. La formación de las especies monoprotonadas en ambas HBPEI, a las que corresponde el proceso $H^+ + L = [HL]^+$, presentan constantes altas con valores similares, $\log K_{HL-600} = 9.38$ y $\log K_{HL-1800} = 9.58$ (Tabla 1) y son, a su vez, de

magnitud similar también, a las constantes de protonación del primer grupo amino primario terminal en poliaminas lineales del tipo, $(\text{NH}_n[\text{CH}_2\text{CH}_2])_m$, ($n = 1,2$; $m = 2-5$).^[22] De acuerdo con lo discutido en los párrafos anteriores, es de esperar que las primeras protonaciones tengan lugar en los grupos amino terminales (aminas primarias), que podrán formar fácilmente enlaces de hidrógeno intramoleculares y además podrán conseguir el máximo de separación entre las cargas positivas para minimizar la repulsión electrostática. Las aminas terminales que presentan nuestras moléculas contabilizan algo más de la tercera parte de los átomos de nitrógeno de la molécula (41 % para PEI-600 y 35 % para PEI-1800), por lo que es de esperar que en este primer proceso de protonación participen básicamente aminas primarias. Un interesante estudio de titulación mediante ^{13}C -RMN de HBPEI de $M_n = 1200$ recientemente publicado^[23] corrobora esta hipótesis (véanse las Figura 8b y Figura 9, y compárese con las figuras 6 y 7 del capítulo 3 y la Tabla 2 del presente capítulo).

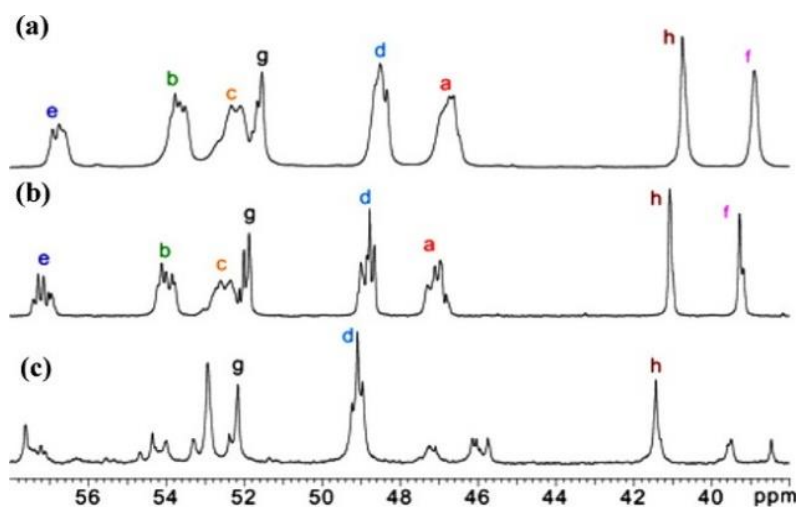


Figura 8. Espectros de ^{13}C -RMN (CDCl_3) de: a) HBPEI de $M_n = 10000$; b) HBPEI de $M_n = 1200$; c) HBPEI lineal de bajo peso molecular. Reproducida con permiso de Holycross, Daniel R. y Chai, Minghui. Copyright © 2013, American Chemical Society.^[23]

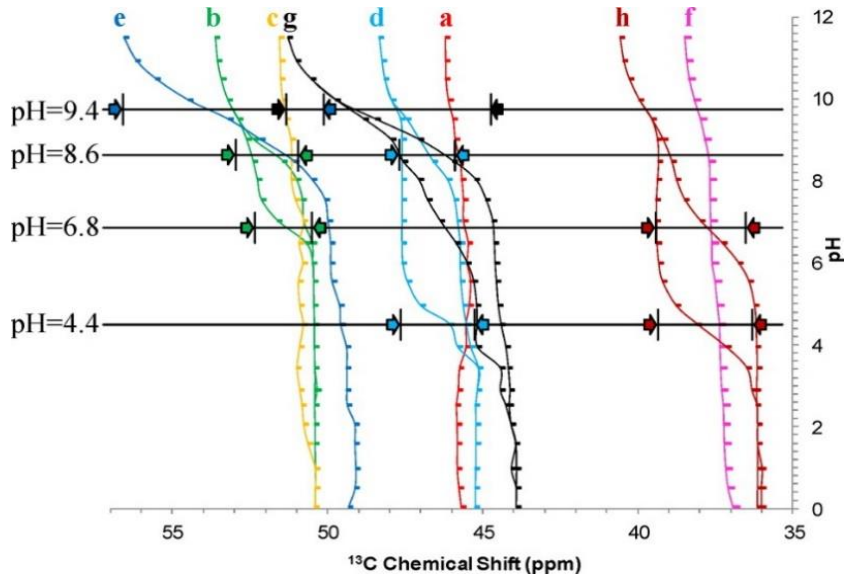


Figura 9. Desplazamiento químico de ^{13}C -RMN (δ , ppm) en función del pH para HBPEI de $M_n = 1200$. Reproducida con permiso de Holycross, Daniel R. y Chai, Minghui. Copyright © 2013, American Chemical Society.^[23]

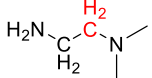
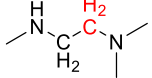
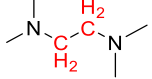
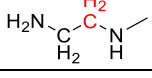
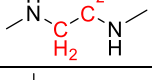
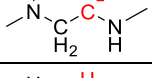
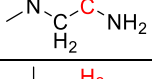
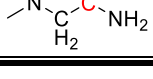
Para interpretar la Figura 9 es necesario conocer que en la titulación mediante ^{13}C -RMN los átomos de carbono situados a dos enlaces de distancia de los nitrógenos protonados experimentan una variación considerable de su desplazamiento químico (hacia valores más bajos). Así, la fuerte variación del desplazamiento químico de las señales **e** y **g** de la Figura 8 y la Figura 9 está indicando la protonación de grupos amino primarios adyacentes a grupos amino terciarios y secundarios, respectivamente (véase Tabla 2).

Para el proceso correspondiente a la protonación del segundo nitrógeno de la unidad quelante, $\text{H}^+ + \text{HL}^+ = [\text{H}_2\text{L}]^{2+}$, seguimos encontrando valores de $\log K$ similares a los de las correspondientes polietileniminas lineales discretas de seis o más átomos de nitrógeno.^[22] Es interesante destacar que, de acuerdo con la titulación mediante ^{13}C -RMN,^[23] en este proceso participan básicamente los grupos amino secundarios que, de acuerdo con la variación en su desplazamiento

CAPÍTULO 4

químico, se protonan comenzando por los que se encuentran contiguos a grupos amino terciarios (señal **b** en Figura 9, señal **2** en la Tabla 2), siguiendo por los contiguos a grupos amino secundarios (señal **d** en Figura 9, señal **5** en la Tabla 2), y por último los contiguos a grupos amino primarios (señal **h** en la Figura 9, señal **7** en la Tabla 2). Es decir que, buscando la mayor lejanía posible entre las cargas positivas, una vez que se protonan las aminas de los extremos (primarias), después tienden a protonarse las aminas secundarias lo más alejadas posible de los extremos terminales.

Tabla 2. Asignación e intensidad de las señales de los carbonos en los espectros de ^{13}C -RMN cuantitativos de PEI-600 y PEI-1800

Señal	PEI-600		PEI-1800		Asignación
	δ (ppm)	Intensidad (%)	δ (ppm)	Intensidad (%)	
1	56.9	10.16	56.9	8.65	
2	53.6	15.80	53.6	15.85	
3	52.2	13.29	52.2	19.77	
4	51.7	10.84	51.5	9.11	
5	48.5	13.73	48.4	13.04	
6	46.7	13.58	46.6	15.58	
7	40.9	11.71	40.7	9.17	
8	39.0	10.89	36.9	8.84	

Al concluir la protonación del segundo nitrógeno de la unidad quelante de dietilentriamina tendremos protonado el 67 % de los átomos de nitrógeno. Si sumamos el porcentaje de aminas primarias y secundarias tenemos un 76 % para PEI-600 y un 71 % para PEI-1800 (véase la Tabla 4 del Capítulo 3), en ambos casos próximo, aunque superior, al porcentaje de grupos amino protonados hasta ese momento. Es decir, que en la segunda protonación de la unidad quelante se protonan básicamente las aminas secundarias.

Para el proceso de protonación del tercer nitrógeno de la unidad quelante, que correspondería al proceso $H^+ + [H_2L]^{2+} = [H_3L]^{3+}$, tendríamos sin embargo un valor de la constante de equilibrio extremadamente bajo. De hecho, este proceso de protonación no participa en el ajuste de los datos experimentales en todo el intervalo de la valoración potenciométrica realizada entre pH 10 y pH 2.5. Únicamente hemos conseguido introducir en el ajuste el proceso de protonación intermedio $H^+ + 2[H_2L]^{3+} = [H_5L_2]^{5+}$, que se desarrolla en la zona de valores más bajos de pH sin llegar a completarse, de modo que a pH 2.5 todavía permanecen sin valorar el 19 % de los nitrógenos de la PEI-600 y el 20 % de los de la PEI-1800. Esta dificultad para completar la valoración de los grupos amino de las HBPEI es debida a la acumulación de carga eléctrica que se va produciendo en el interior de las moléculas a medida que avanza su porcentaje de protonación, lo que dificulta enormemente los últimos estadios de la misma a causa de la fuerte repulsión electrostática que se genera. Este efecto está bien documentado y los porcentajes de protonación alcanzados a los valores más bajos del pH coinciden con los que se encuentran en la literatura.^[11, 21] De acuerdo con el análisis estructural que estamos siguiendo, los átomos de nitrógeno sin protonar corresponderían a grupos amino terciarios, que suponen un 24 y un 29 % del total de los nitrógenos en la PEI-600 y la PEI-1800, respectivamente.

Esta interpretación es coherente con el resultado encontrado en el estudio estructural de protonación del dendrímero G-3 de polietilenimina llevado a cabo

a través de ^1H -RMN recientemente publicado por A. Bianchi *et al.*^[24] En dicho estudio se concluye que la protonación de este compuesto se produce comenzando por los grupos amino primarios (a) y, una vez protonados todos estos, la protonación continúa por el nitrógeno central (d), el más alejado posible de los grupos amino primarios. Después, se protonan los nitrógenos de las posiciones (c), y finalmente se van protonando el resto de grupos aminos terciarios (b), de los cuales se consigue observar la protonación de tan sólo dos de ellos en el intervalo de pH estudiado, que baja hasta pH 1. Por lo tanto solo un 82 % de los nitrógenos presentes en la molécula se protonan, valor muy similar al obtenido por nosotros para nuestras moléculas en las que se protonan el 83 % de los nitrógenos.

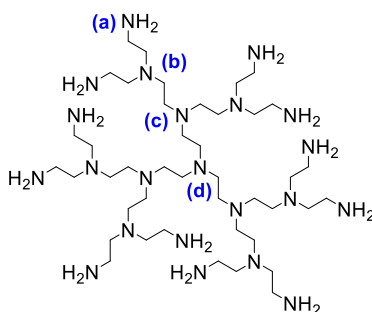


Figura 10. Dendrímtero G-3 de polietilenimina

En un estudio anterior de A. Peñas Sanjuán^[25] sobre el comportamiento ácido-base de la HBPEI de $M_n = 600$, realizado con menor concentración de esta ($[L] = 10^{-3}$ M, $[\text{KCl}] = 0.1$ M) los valores de log K encontrados ($\log K_{\text{HL}} = 9.47 \pm 0.01$; $\log K_{\text{H}_2\text{L}} = 7.45 \pm 0.01$; $\log K_{\text{H}_3\text{L}} = 2.61 \pm 0.01$) son prácticamente iguales para el caso del grupo amino primario pero del orden de una unidad logarítmica superiores a los correspondientes para los grupos amino secundarios y terciarios recogidos en esta Memoria. Dado que en nuestro caso se ha utilizado una concentración más alta (el doble) de base (la unidad funcional L), lo anterior apunta a la posible influencia de las interacciones entre moléculas de polietilenimina de la disolución, más relevantes a medida que la concentración

aumenta, en la medida que aquellas obstaculizarían la difusión de los grupos H_3O^+ al interior de la molécula en la que se encuentran dichos grupos amino. Una consideración análoga justificaría que el valor encontrado para la constante de protonación de la unidad ligante L de la PEI-1800 (Tabla 1) sea ligeramente más baja que la de la HBPEI de $M_n = 600$.

3.2. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS MW/OP(30)-HBPEI/ H^+

Es importante comprobar en qué medida las propiedades ácido-base de las HBPEI, estudiadas antes, se transfieren a la superficie de los materiales híbridos obtenidos cuando se anclan a la base carbonosa. Con este objetivo se ha llevado a cabo el estudio potenciométrico de las propiedades ácido-base de los materiales híbridos MW/OP(30)-600 y MW/OP(30)-1800.

Para ello se ha seguido la misma metodología descrita en el apartado 3.1 de este capítulo para las HBPEI libres utilizando el programa Hyperquad.^[5] Las constantes de estabilidad correspondientes a los equilibrios de protonación de los sistemas MW/OP(30)-600 / H^+ y MW/OP(30)-1800 / H^+ aparecen recogidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Constantes de equilibrio (log K) de los equilibrios de protonación de los sistemas MW/OP(30)-600 / H^+ y MW/OP(30)-1800 / H^+

Equilibrio	log K	
	MW/OP(30)-600	MW/OP(30)-1800
$H^+ + L \leftrightarrow [HL]^+$	8.46 ± 0.07	8.11 ± 0.03
$H^+ + HL^+ \leftrightarrow [H_2L]^{2+}$	5.56 ± 0.02	5.63 ± 0.03
$H^+ + L_2 \leftrightarrow [HL_2]^+$	11.64 ± 0.07	11.05 ± 0.07
$H^+ + 2[HL]^+ \leftrightarrow [H_3L_2]^{3+}$	9.10 ± 0.03	8.93 ± 0.07
$H^+ + 2[H_2L]^{3+} \leftrightarrow [H_5L_2]^{5+}$	-	5.89 ± 0.05

Comparando estos valores con los correspondientes a las HBPEI en disolución (Tabla 1) se observa cómo estos valores son similares, aunque para el caso del

híbrido MW/OP(30)-600 la especie H_5L_2 no se detecta. Esto puede ser debido a que parte de las funciones amino se encuentran enlazadas a la superficie de los nanotubos de carbono. Este efecto puede llegar a ser más relevante para la HBPEI de menor peso molecular como es el caso de la PEI-600. Además como consecuencia de la disminución del número de sitios protonables en las HBPEI enlazadas a través de grupos amino periféricos que determinará mayores repulsiones entre cargas a medida que progresa el proceso de protonación, las constantes de protonación tienden a disminuir respecto de los valores encontrados para la HBPEI libre (hasta una unidad logarítmica). En la Figura 11 se presentan los diagramas de distribución de especies de estos sistemas.

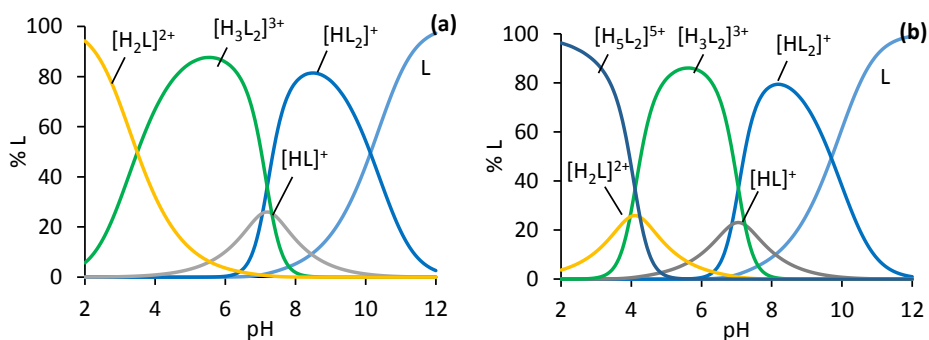


Figura 11. Diagramas de distribución de especies de los sistemas (a) MW/OP(30)-600 / H^+ y (b) MW/OP(30)-1800 / H^+

Los valores de las constantes de protonación obtenidos pueden considerarse aproximados, dado que no ha podido cuantificarse de forma exacta el número de unidades funcionales que contiene, en promedio, cada HBPEI, una vez anclada. Sin embargo, el hecho de que el modelo de comportamiento ácido-base al que se han podido ajustar los datos experimentales de este apartado, sea similar al que muestra cada HBPEI libre, apunta a que éstas, una vez ancladas a la superficie del material carbonoso deberían preservar también en buena medida su reactividad frente a iones metálicos, convirtiendo a los híbridos obtenidos en potenciales secuestrantes de metales frente a los que son reactivas las HBPEI.

3.3. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS HBPEI/IÓN METÁLICO

Como se vio en la *Sección 3.6 del Capítulo 3*, el injerto de las HBPEI de $M_n = 600$ y $M_n = 1800$ en los nanotubos funcionalizados, da como resultado la transferencia eficiente de las propiedades básicas de Brønsted de aquellas a la superficie de los materiales híbridos resultantes, por lo que sería de esperar que la reactividad superficial de los materiales híbridos frente a los iones metálicos debiera reflejar también, en buena medida, la reactividad de las propias HBPEI. En esta sección se incluye el estudio de la reactividad en los sistemas HBPEI/M, donde $M = \text{Ni(II)}$ o Pd(II) , con el propósito de que los datos obtenidos sean útiles en la interpretación de los resultados del estudio de la capacidad de adsorción de los materiales híbridos frente a los iones metálicos, de cuyos resultados se dará cuenta en la sección siguiente de este capítulo. Se excluye de este estudio de reactividad al ión Pt(II) , a pesar de que su adsorción sobre los materiales híbridos ha sido estudiada también. Esta exclusión es debida a que las medidas de valoración potenciométrica en que se han basado nuestros estudios de reactividad requieren que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de reacción en las mezclas ligando/metal no sea excesivamente elevado, lo cual no ocurre en las reacciones de cambio de ligando en complejos plano-cuadrados de platino que, por ejemplo, en el caso de reacciones de hidrólisis, es de varias horas.^[26]

Como se ha indicado en el apartado experimental, los estudios de reactividad en mezclas HBPEI/M se han basado en la aplicación del programa Hyperquad® ^[5] a los datos obtenidos en las valoraciones potenciométricas de las mezclas, en las que se ha fijado la relación $[\text{L}]/[\text{M}] = 1$ en todos los casos y $[\text{L}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

3.3.1. SISTEMAS HBPEI/Pd(II)

Ya otros autores^[19] han señalado la dificultad a la hora de determinar las constantes de estabilidad de complejos de poliaminas con Pd(II) debido a la formación de hidroxicomplejos del metal que, al ser altamente estables (incluso a valores bajos del pH) hacen difícil el poder seguir mediante procedimientos potenciométricos (como el utilizado en este caso) reacciones de intercambio de ligando con la amina. Esto fue justamente lo que ocurrió en nuestro caso cuando se intentó estudiar la especiación en los sistemas Pd(II)/HBPEI utilizando KNO_3 como electrolito de fondo. En cambio al sustituirlo con NMe_4Cl , no se observó este fenómeno como consecuencia de la formación de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ que se encuentra en equilibrio con los complejos que forma el ión metálico con la poliamina.

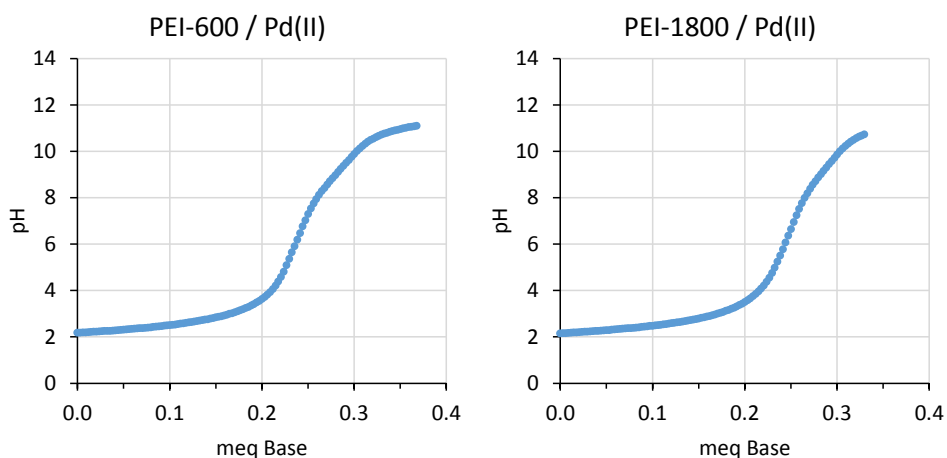


Figura 12. Curvas de valoración de las HBPEI en las disoluciones de Pd(II)

Los equilibrios detectados en nuestro caso para las curvas de valoración de los sistemas PEI-600 / Pd(II) y PEI-1800 / Pd(II) en relación L/Pd(II) de 1/1 y concentración de $2 \cdot 10^{-3}$ M de Pd(II) aparecen recogidos en la Tabla 4 y los diagramas de especiación correspondientes en la Figura 13.

Tabla 4. Constantes de equilibrio (log K) de los equilibrios de HBPEI/Pd(II)

Equilibrio	log K	
	PEI-600	PEI-1800
$[H_2L]^{2+} + [PdCl_4]^{2-} \leftrightarrow [(PdCl_3)H_2L]^+ + Cl^-$	23.17 ± 0.02	23.47 ± 0.02
$[HL]^+ + [PdCl_4]^{2-} \leftrightarrow [(PdCl_2)HL]^+ + 2Cl^-$	27.33 ± 0.01	27.14 ± 0.01
$[HL_2]^+ + [PdCl_4]^{2-} \leftrightarrow [PdHL_2]^{3+} + 4Cl^-$	37.41 ± 0.05	35.79 ± 0.05
$L + [PdCl_4]^{2-} \leftrightarrow [(PdCl)L]^+ + 3Cl^-$	30.33 ± 0.02	30.13 ± 0.02
$[(PdCl)L]^+ + OH^- \leftrightarrow [(PdOH)L]^+ + Cl^-$	-12.65 ± 0.02	-12.05 ± 0.02

Puede apreciarse en los datos de la Tabla 4 y la Figura 13 que el comportamiento de las dos HBPEI estudiadas es muy similar. Destaca la alta reactividad de las aminas con el ión Pd(II) en todo el rango de valores del pH, en el que los complejos de Pd(II) con la unidad funcional parcialmente protonada o desprotonada, son claramente mayoritarias y representan entre el 92 % y el 100 % de las especies existentes en el medio.

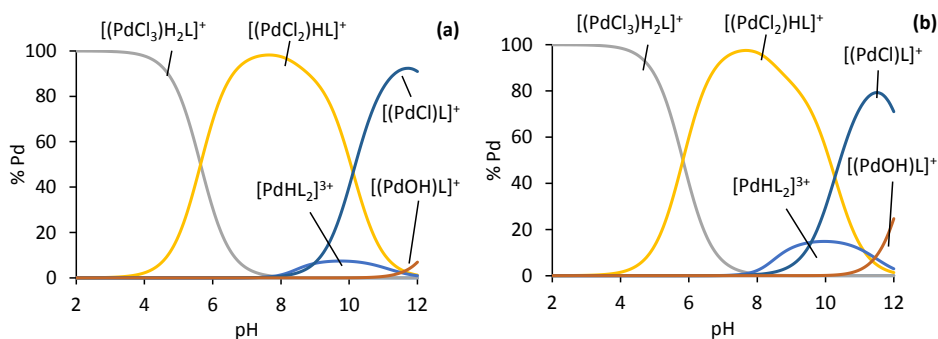


Figura 13. Diagramas de distribución de especies de los sistemas (a) PEI-600/Pd(II) y (b) PEI-1800/Pd(II)

En la Figura 13 se aprecia que los complejos mayoritarios son mononucleares, con estequiometrías L/Pd(II) = 1/1 y en los que dependiendo del grado de protonación de la unidad triamínica, L, y dada la preferencia del Pd(II) por estereoquímicas plano-cuadradas^[27] cabe esperar que la coordinación de la unidad funcional tenga lugar en forma mono-, bi-, o tridentada en los citados complejos mononucleares, $[(PdCl_3)H_2L]^+$, $[(PdCl_2)HL]^+$ y $[(PdCl)L]^+$, respectivamente. Los elevados valores de

las constantes de estabilidad de estos complejos explican la preponderancia de estas especies en todo el rango de valores del pH y son, además, consistentes con los valores existentes en la literatura para los complejos de ligandos triamínicos alifáticos, análogos a la unidad funcional L; así para el complejo $(\text{PdCl})\text{L}_1$ ($\text{L}_1 = \text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$) el valor de $\log K = 35.2$ ^[28] es de una magnitud similar a los de los complejos de la misma estequiometría que forman las unidades funcionales de las HBPEI aquí estudiadas.

Además de los complejos mononucleares mencionados antes, la formación en ambos sistemas HBPEI/Pd(II) de una especie mononuclear minoritaria (véase la Figura 13) con estequiometrías L/Pd 1/2, de fórmulas $[\text{PdHL}_2]^{3+}$, son indicativas de que, como en el caso de los protones que se mencionó antes, la cooperatividad en la coordinación al centro metálico de dos unidades funcionales está especialmente favorecida por la estructura cuasi dendrítica de las HBPEI. Así con triaminas discretas, en el caso de Pd(II), en relación molar 1:1, no se detectan complejos de estequiometría similar.^[19] Adicionalmente, en ambos sistemas, a valores altos del pH (hacia pH = 10) la sustitución del ligando Cl^- por un ión hidroxilo en la especie de estequiometría $[(\text{PdCl})\text{L}]^+$; da lugar a la formación de las hidroxiespecies $[(\text{PdOH})\text{L}]^+$, este hecho también ha sido reflejado anteriormente.^[19] Dado que nuestro estudio se ha limitado a relaciones estequiométricas L/Pd(II) no se detecta la formación de especies binucleares, como se espera que se produzcan para relaciones estequiométricas M/L mayores que 1.

A partir de los datos recogidos en la Figura 13, se pueden determinar los valores de la denominada constante de estabilidad efectiva K_{eff} ,^[29] que representa la cantidad de metal retenido por la poliamina libre en función del pH. Esta información resulta relevante a la hora de fijar las condiciones experimentales óptimas a las que deberían llevarse a cabo los experimentos de adsorción de Pd(II) por el material MW/OP(30) funcionalizado con las HBPEI, supuesto que las

poliaminas injertadas conservan básicamente la misma reactividad frente al metal que cuando se encuentran libres. En la Figura 14 se muestran las evoluciones de los valores de K_{eff} con el pH para los dos sistemas HBPEI estudiados en este apartado.

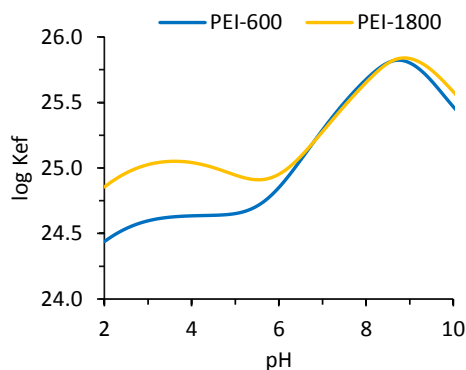


Figura 14. Evolución de los valores de $\log K_{\text{eff}}$ para los sistemas PEI-600/Pd(II) y PEI-1800/Pd(II)

La Figura 14 refleja que la reactividad frente a Pd(II) de la PEI-1800 es superior a la PEI-600 para valores de pH inferiores a 6 mientras que para valores superiores a este último resultan casi idénticos.

En conjunto, este estudio pone de manifiesto la elevada reactividad de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ con las HBPEI estudiadas debido a la elevada estabilidad de los complejos mono-, bi-, o tricoordinados con la unidad funcional, lo que determina que en los sistemas HBPEI/Pd(II) el porcentaje de Pd(II) coordinado a la unidad triamínica sea próximo al 100 % a cualquier valor del pH del medio.

Debe mencionarse finalmente que en un trabajo previo^[25] se estudió la reactividad del sistema HBPEI/Pd(II) para la polietilenimina de $M_n = 600$, aunque en este caso las condiciones del estudio difieren en cuanto a la concentración de

ligando utilizada ($L = 10^{-3} \text{ M}$)⁵, y en cuanto al electrolito de fondo utilizado (KCl). Los resultados obtenidos en este caso, similares en cuanto a la alta reactividad con la unidad funcional, determinan un alto poder de complejación de la unidad funcional sobre el ión Pd(II); si bien son diferentes en cuanto a la naturaleza de las especies formadas.⁶

3.3.2. SISTEMAS HBPEI/Ni(II)

En la Figura 15 se muestran las valoraciones de las HBPEI en disolución $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en Ni(II) en una relación de L/Ni de 1/1. En la Tabla 5 aparecen recogidos los equilibrios de formación de especies complejas de Ni(II) detectadas en los dos sistemas HBPEI/Ni(II) junto con las correspondientes constantes de estabilidad. En la Figura 16, se encuentran representados los diagramas de distribución de especies en función del pH, obtenidos a partir de los datos de la Tabla 5.

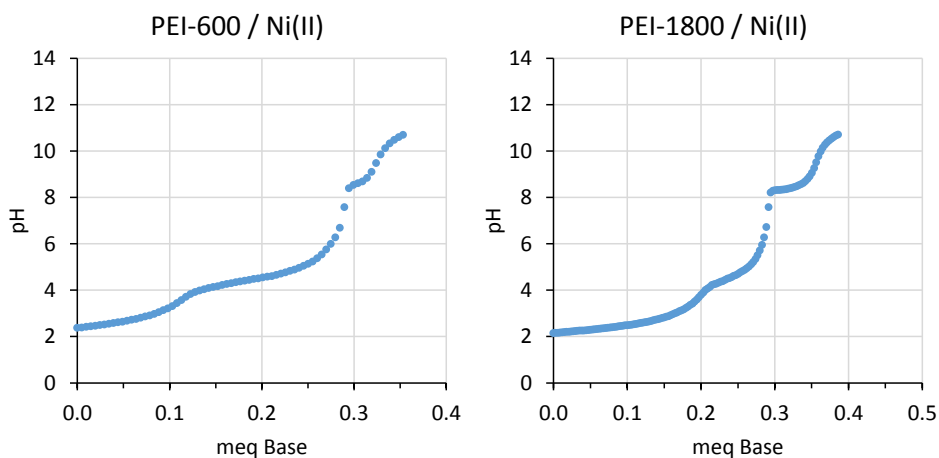


Figura 15. Curvas de valoración de las HBPEI en las disoluciones de Ni (II)

⁵ En nuestro caso parece resultar conveniente utilizar el doble de concentración para aproximarnos en mayor medida a las condiciones que tendremos en el estudio posterior de captura de estos iones metálicos por parte de los materiales híbridos.

⁶ Dado que las primeras pruebas experimentales nos mostraron un mayor efecto de la interacción de iones Cl^- con el Pd(II) respecto a otros iones como NO_3^- estimamos que el efecto de los iones Cl^- no es despreciable y debería ser tomado en cuenta.

Tabla 5. Constantes de equilibrio (log K) de los equilibrios de HBPEI/Ni(II)

Equilibrio	log K	
	PEI-600	PEI-1800
$[H_2L]^{2+} + Ni^{2+} \leftrightarrow [NiH_2L]^{4+}$	3.19 ± 0.04	2.74 ± 0.04
$[H_3L_2]^{3+} + Ni^{2+} \leftrightarrow [NiH_3L_2]^{5+}$	6.66 ± 0.05	6.30 ± 0.05
$L + Ni^{2+} \leftrightarrow [NiL]^{2+}$	10.48 ± 0.06	10.42 ± 0.06
$2L + Ni^{2+} \leftrightarrow [NiL_2]^{2+}$	18.40 ± 0.05	18.60 ± 0.05
$[L_2Ni]^{2+} + H^+ \leftrightarrow [NiHL_2]^{3+}$	8.40 ± 0.02	8.40 ± 0.02
$Ni^{2+} + OH^- \leftrightarrow [Ni(OH)]^+$	-7.00 ± 0.08	-7.00 ± 0.08
$[Ni(OH)]^+ + OH^- \leftrightarrow [Ni(OH)_2]$	-9.00 ± 0.04	-9.00 ± 0.04
$[Ni(OH)_2] + OH^- \leftrightarrow [Ni(OH)_3]^-$	-7.00 ± 0.02	-7.00 ± 0.02
$[Ni(OH)_3]^- + OH^- \leftrightarrow [Ni(OH)_4]^{2-}$	-12.00 ± 0.02	-12.00 ± 0.02

Los datos de la Tabla 5 muestran que ambas HBPEI presentan una reactividad apreciable frente al ión Ni(II), que se refleja en la formación de especies complejas con la unidad funcional L de las HBPEI, en todo el rango de valores del pH. En todo caso los valores de las constantes son los que cabría esperar de acuerdo con los datos que se encuentran recogidos en la bibliografía para complejos de Ni(II) con ligandos del tipo de las poliaminas alifáticas con uno, dos, o tres grupos amino como donadores.^[11, 30-32] Por otro lado, las constantes de estabilidad, log K, de los complejos de Ni(II) con la unidad funcional en conjunto, se encuentran en un rango de valores claramente inferiores a los de los complejos Pd(II) (véase la Tabla 4).

Así, en particular, se aprecia que los valores de las constantes de estabilidad de los complejos $[NiH_2L]^{4+}$ que forman ambas poliaminas, son ampliamente inferiores a los de los complejos análogos de estequiometría $[(PdCl_3)H_2L]^+$ (Tabla 4) que forman ambas poliaminas con el ión Pd(II). Como resultado de todo ello, el tanto por ciento de Ni(II) presente en los medios de reacción que es capaz de retener la HBPEI es apreciablemente menor que en el caso de Pd(II), en todo el rango de valores de pH. Esto se aprecia claramente cuando se comparan los

diagramas de distribución de especies de la Figura 13 del apartado anterior correspondiente al Pd(II) con las de la Figura 16 para el caso del Ni(II).

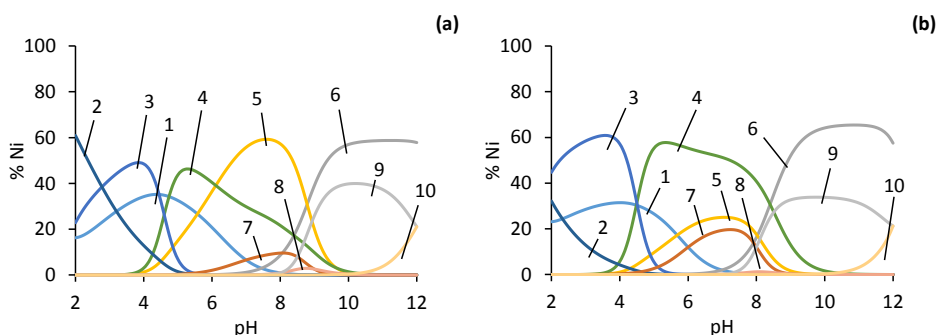


Figura 16. Diagramas de distribución de especies de los sistemas (a) PEI-600/Ni(II) y (b) PEI-1800/Ni(II) (1: Ni^{2+} , 2: $[\text{NiH}_2\text{L}]^{4+}$, 3: $[\text{NiH}_3\text{L}_2]^{5+}$, 4: $[\text{NiHL}_2]^{3+}$, 5: $[\text{NiL}]^{2+}$, 6: $[\text{NiL}_2]^{2+}$, 7: $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$, 8: $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, 9: $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$, 10: $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$).

La especiación en ambos sistemas HBPEI/Ni(II) estudiados es similar. Todos los complejos que se han detectado son especies mononucleares con estequiometrías ligando metal 1/1 ó 2/1 y, en ambos casos, con la unidad funcional parcialmente protonada o completamente desprotonada. Las especies protonadas, existentes a valores más bajos del pH, presentan constantes de estabilidad inferiores a las desprotonadas, que predominan a valores más altos del pH. Aun así, estas últimas no se encuentran en el medio en mucha mayor extensión en que se encuentran las especies protonadas en el rango de valores bajos del pH, como se aprecia claramente en los diagramas de distribución de especies correspondientes. Ello es debido a que a partir de $\text{pH} \approx 5$ tiene lugar la formación de complejos mono-, bi-, tri- y tetrahidroxilados de Ni(II) en el medio. Las constantes de asociación Ni(II)-OH⁻ similares a las constantes de asociación Ni-amina^[33], determinan que dichas especies hidroxiladas limiten ampliamente la extensión en la que los iones Ni(II) se encuentran complejados por la poliamina en el rango de valores más altos del pH.

Es interesante señalar que, en contraste con lo que ocurre en el caso del ión Pd(II), en el caso de Ni(II) se forman tres complejos mononucleares con la unidad funcional L de estequiometría L/Ni(II) igual a 2/1: $[\text{NiH}_3\text{L}_2]^{5+}$, $[\text{NiHL}_2]^{3+}$ y $[\text{NiL}_2]^{2+}$. Constan de dos unidades funcionales enlazando a un ión Ni(II) central, lo que concuerda con el hecho de que, contrariamente al caso del Pd(II), en el Ni(II) además de la estequiometría plano-cuadrada, la octaédrica es también frecuente.^[27] Así, cabe pensar que en las especies $[\text{NiHL}_2]^{3+}$ y $[\text{NiL}_2]^{2+}$, el ión metálico central se encontraría coordinado a 5 y 6 grupos amino de dos unidades funcionales próximas en la estructura dendrítica que actuarían como ligandos cooperativos, tal como sugieren los valores de las constantes de estabilidad de complejos análogos con aminas alifáticas discretas, encontrados en la bibliografía.^[30-32] En la Figura 17 se representan los valores de $\log K_{\text{eff}}$ de las dos poliaminas estudiadas frente al pH.

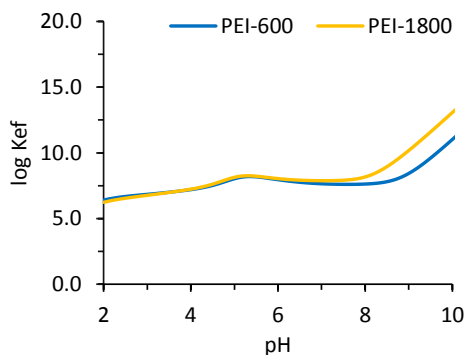


Figura 17. Evolución del $\log K_{\text{eff}}$ para los sistemas PEI-600/Ni(II) y PEI-1800/Ni(II)

Se observa que los valores de K_{eff} son prácticamente constantes en el rango de valores de pH comprendido entre 2 y 8, a partir del cual dichos valores aumentan hasta $\text{pH} = 10$, más significativamente en el caso de la PEI-1800.

En conjunto, estos resultados indican que el ión Ni(II) presenta reactividad moderada frente a las HBPEI estudiadas, similar en todo el rango de valores del pH; esto último, determinado fundamentalmente por la formación de

hidroxiespecies complejas solubles del ión Ni(II) a valores medio-altos del pH, que compiten en estabilidad con la de los complejos que forma el ión con la unidad funcional L en estos medios.

3.4. RETENCIÓN DE IONES METÁLICOS

En este capítulo se ha estudiado previamente la reactividad de los iones metálicos con las HBPEI, quedando demostrada la capacidad de complejación de las mismas. Como ya se ha indicado, cabe esperar que esta propiedad complejante se transfiera a los materiales híbridos resultantes de la funcionalización de los nanotubos con las HBPEI. Para comprobar esta hipótesis se ha llevado a cabo el estudio de la adsorción de los iones Pd(II), Pt(II) y Ni(II) sobre los nanotubos originales, MW; sobre los oxidados con un mayor grado de funcionalización, MW/OP(30); y sobre los materiales resultantes de la fijación sobre estos últimos de las HBPEI de peso molecular promedio 600 y 1800 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, MW/OP(30)-600 y MW/OP(30)-1800 respectivamente. La metodología seguida para la realización tanto de las cinéticas como de las isothermas de adsorción se encuentra descrita en el apartado de experimental. En los experimentos de adsorción se fijó un pH inicial de 5 para el caso del paladio, y de 6 para el níquel y el platino. El uso de estos valores se basa en los resultados obtenidos con anterioridad (véanse los apartados 3.3.1 y 3.3.2) en los que se obtuvieron las curvas de distribución de especies en función del pH. Así, se observó que en el caso de Ni(II), a pH superior a 6 se da lugar a una formación considerable de hidroxiespecies de dicho metal por lo que no es recomendable sobrepasar este valor. Asimismo, para a este valor de pH la constante efectiva, K_{eff} , es poco dependiente de ligeros cambios del mismo (véase la Figura 14). Sin embargo, en el caso del paladio se ha encontrado que a partir de pH 6 el valor de la constante K_{eff} es altamente dependiente del pH, mientras que a pH 5 permanece relativamente constante frente a pequeñas

fluctuaciones del mismo (véase la Figura 17). En substancia, se decidió trabajar en una zona cómoda de pH en la que se evitara la formación de especies hidroxiladas de los metales a la vez que se obtuviera una elevada reproducibilidad de los resultados de captura de los iones por parte de los materiales híbridos MW/OP(30)-600 y MW/OP(30)-1800.

3.4.1. CINÉTICAS DE RETENCIÓN DE IONES METÁLICOS

Las cinéticas de retención de los distintos iones metálicos se obtuvieron midiendo a diferentes tiempos las concentraciones residuales del adsorbato en las disoluciones. Las concentraciones iniciales en ion metálico han sido de $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ para platino y níquel y de $2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ para paladio. Los datos experimentales de estas cinéticas han permitido fijar los tiempos de equilibrio para la obtención de las correspondientes isothermas. Las curvas cinéticas de los tres iones metálicos sobre todos los adsorbentes se encuentran recogidas en la Figura 18.

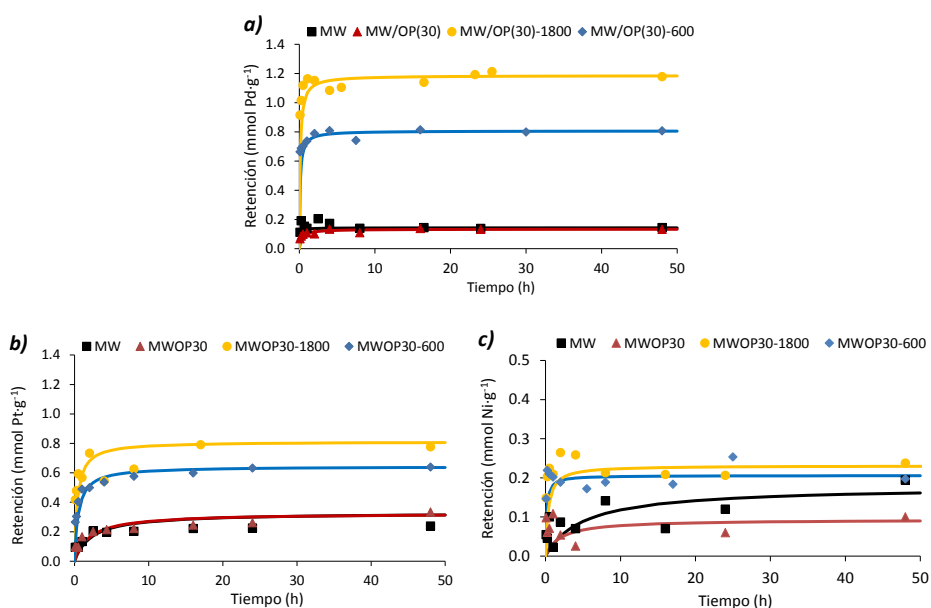


Figura 18. Cinéticas de retención de iones metálicos: a) Pd(II), b) Pt(II) y c) Ni(II) sobre los diferentes materiales.

A los datos de las cinéticas de adsorción de los iones Pd(II) y Pt(II), sobre las muestras MW/OP(30)-600 y MW/OP(30)-1800, se ha aplicado un modelo cinético de segundo orden.^[34] La elección de este modelo cinético se basa en el hecho de que la retención de los iones metálicos va a tener lugar mediante un proceso químico que implica la formación de enlaces covalentes entre la HBPEI y los cationes metálicos. La ecuación de velocidad puede escribirse en función de la capacidad de adsorción del adsorbente (esta ecuación ha sido denominada de pseudo-segundo orden) como sigue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

donde k es la constante de velocidad de adsorción, q_e es la cantidad de ion divalente adsorbido en el equilibrio y q_t la cantidad de ion metálico sobre la superficie del adsorbente en cada momento, t . La integración de esta ecuación y su posterior linealización conducen a la expresión:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

La representación de t/q_t frente al tiempo, t , permite determinar la constante de velocidad y la cantidad adsorbida en el equilibrio, q_e , a partir de los valores de ordenada en el origen y de la pendiente de la línea recta resultante. En la Figura 19 se muestran los resultados correspondientes al ajuste de los datos experimentales al modelo.

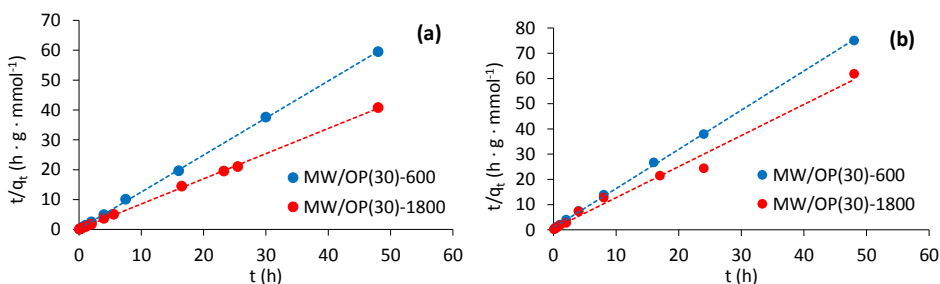


Figura 19. Aplicación del modelo cinético de pseudo-segundo orden a la retención de (a) Pd(II) y (b) Pt(II) por los materiales híbridos.

Los valores de las constantes de velocidad y de las cantidades adsorbidas en el equilibrio se encuentran recogidos en la Tabla 6.

Tabla 6. Constantes de velocidad y capacidades máximas de retención estimadas del modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Muestra	Pd(II)		Pt(II)	
	k	$q_e (mmol \cdot g^{-1})$	k	$q_e (mmol \cdot g^{-1})$
MW/OP(30)-600	11.2	0.81	3.0	0.64
MW/OP(30)-1800	6.9	1.19	3.2	0.81

Los valores de k son una buena medida de la velocidad con la que transcurre el proceso y en este caso reflejan que la cinética del proceso de retención de platino es significativamente más lenta comparada con la velocidad a la que queda retenido el paladio. La menor velocidad en el caso del platino ha de estar relacionada con la lenta cinética de complejación del platino que impidió según se ha comentado anteriormente hacer el estudio potenciométrico correspondiente.

La no existencia de una interacción química bien definida entre adsorbato y adsorbente es la razón de que no haya sido posible ajustar la adsorción de estos iones sobre los materiales MW y MW/OP(30) al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Asimismo, la baja adsorción de Ni(II) hizo imposible la aplicación del modelo cinético.

3.4.2. ISOTERMAS DE RETENCIÓN DE METALES

Como se puede apreciar en la Figura 18, transcurridas 10 horas desde que se pone en contacto la disolución del ion metálico con los adsorbentes, las cinéticas de retención alcanzan un *plateau* perfectamente definido. Por ello en la obtención

de las isothermas de retención de los iones Ni(II), Pd(II) y Pt(II) por parte de los adsorbentes estudiados, se ha podido fijar un tiempo en el que con seguridad se han alcanzado las condiciones de equilibrio. Si bien 24 horas hubiera sido un tiempo suficiente, se ha preferido emplear un tiempo equilibrio aún mayor de 48 horas para la obtención de las isothermas de adsorción de los tres metales.

En la Figura 20 se encuentran recogidas las isothermas obtenidas a 25 °C y las condiciones experimentales se encuentran detalladas en el apartado experimental de este capítulo.

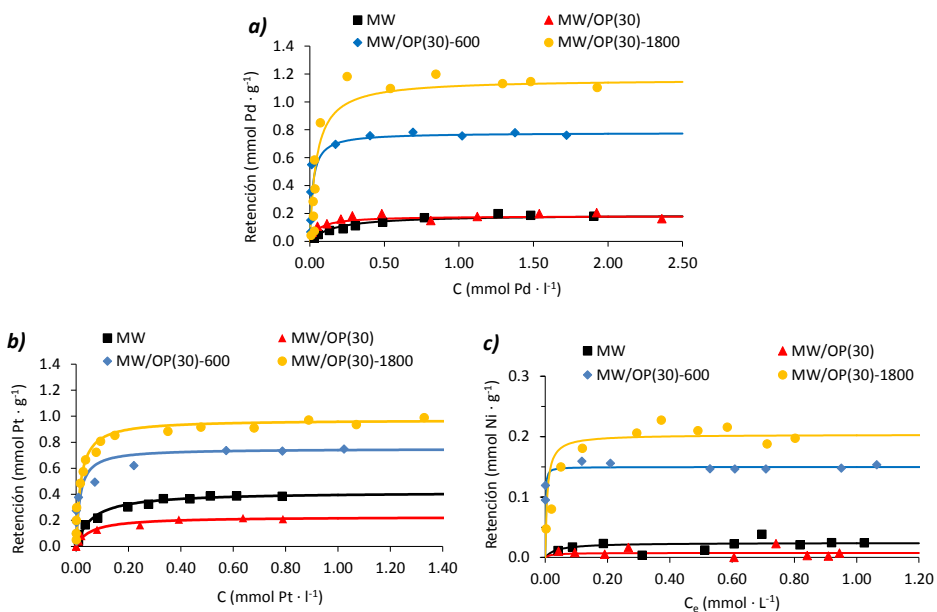


Figura 20. Isothermas de retención de los iones metálicos a) Pd(II), b) Pt(II) y c) Ni(II) sobre los diferentes materiales

Como se puede observar, todas las isothermas son del tipo L de la clasificación de Giles^[35] con un prolongado «plateau» típico de sistemas en los que el adsorbato iónico una vez retenido crea repulsiones que dificultan la adsorción en multicapa. Los datos experimentales de las isothermas de adsorción se han ajustado a la isoterma de Langmuir:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{B \cdot X_m} + \frac{C}{X_m}$$

Donde X_m es la capacidad máxima de retención, B la constante de adsorción de Langmuir, X la cantidad de adsorbato retenida por gramo de adsorbente y C es la concentración de adsorbato en equilibrio ($\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$). La representación de los datos de adsorción en la forma C/X frente a C para cada una de las muestras empleadas ha conducido a las rectas que aparecen en la Figura 21.

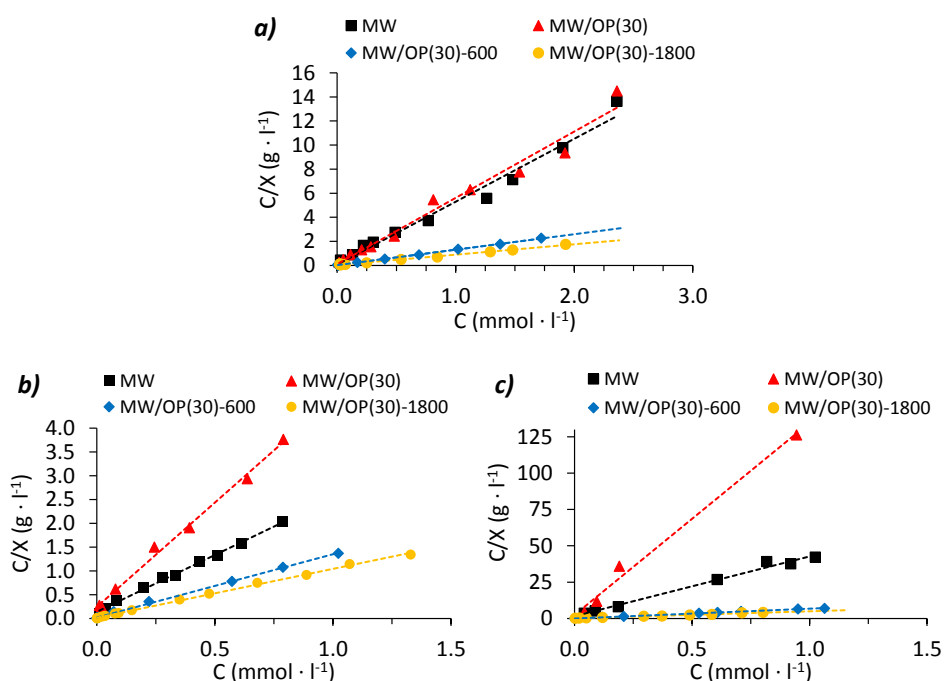


Figura 21. Ajustes de los datos experimentales a la isoterma de adsorción de Langmuir: a) Pd(II), b) Pt(II) y c) Ni(II)

Las rectas se han ajustado por mínimos cuadrados obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación próximos a uno, lo que indica un buen cumplimiento del modelo cinético que lleva consigo la ecuación de Langmuir. A partir de la pendiente se han obtenido los valores de X_m que se recogen en la Tabla 7.

CAPÍTULO 4

Tabla 7. Capacidades de retención de iones metálicos, obtenidas del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de adsorción de Langmuir.

Muestra	X_m (mmol · g ⁻¹)		
	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)
MW	0.19	0.42	0.02
MW/OP(30)	0.18	0.23	0.01
MW/OP(30)-600	0.78	0.75	0.15
MW/OP(30)-1800	1.16	0.97	0.20

Se puede observar que los valores de X_m dependen no sólo del ion metálico sino que asimismo están condicionados por el adsorbente. Las muestras que no contienen poliamina, MW y MW/OP(30), presentan las capacidades de retención más bajas frente a todos los iones metálicos, mientras que los materiales funcionalizados con las HBPEI presentan capacidades de retención considerablemente superiores. Ello es debido a que las aminas participan en la retención de los iones metálicos mediante la formación de complejos con los mismos. En este sentido hay que señalar la relación, ya observada en ocasiones anteriores,^[10] entre las capacidades de retención de los materiales funcionalizados con las poliaminas y las constantes de equilibrio de los procesos de complejación de estas con los iones metálicos (Tabla 4 y Tabla 5). Asimismo se comprueba que existe una buena coincidencia entre los valores de las capacidades de retención obtenidas al aplicar el modelo de Langmuir a los datos de adsorción y las estimadas a partir del ajuste de los datos cinéticos de adsorción al modelo de pseudo-segundo orden (Tabla 6).

Estos datos son relevantes porque disponer de las capacidades de adsorción a partir de las isotermas permite preparar materiales con un contenido en metal determinado, siempre que este se encuentre dentro de la capacidad de retención del adsorbente por el metal en cuestión. De este modo, la adsorción desde una disolución puede ser utilizada como un método para la preparación de catalizadores metálicos soportados con contenidos prefijados en metal. Para ello,

hay que tener en cuenta que trabajando en condiciones en las que se pone en contacto 1 ml de disolución de concentración inicial C_i con 1 mg de material adsorbente, una vez alcanzado el equilibrio la concentración de la disolución será C y la cantidad retenida por unidad de masa de adsorbente, X , será:

$$X = C_i - C$$

Conocida la ecuación de la isoterma:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{B \cdot X_m} + \frac{C}{X_m}$$

Se puede obtener la concentración inicial, C_i , de la disolución que hay que utilizar para conseguir una cantidad de metal fijada por unidad de masa del adsorbente, X , utilizando la siguiente expresión:

$$C_i = \frac{X}{B \cdot (X_m - X)} + X$$

Donde C_i es la concentración de la disolución que se pone en contacto con el material adsorbente, X la cantidad a retener ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), y B y X_m son, respectivamente, la constante y la capacidad máxima de retención ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) de la isoterma de Langmuir.

Para valorar la eficiencia del método propuesto se ha decidido preparar materiales con contenidos en níquel, paladio y platino prefijados, dentro de las capacidades máximas de retención: $0.19 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de níquel, y $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de paladio y platino. En estas experiencias se ha utilizado como soporte la muestra MW/OP(30)-1800. El contenido metálico adsorbido en las muestras se ha determinado mediante el procedimiento descrito en el apartado experimental del capítulo de calcinación, digestión y medida mediante ICP-masas y los datos correspondientes se encuentran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de la aplicación de las isotermas de Langmuir a la preparación de materiales con contenidos prefijados en metal

Muestra	C_i (mmol · l ⁻¹)	Retención de metal estimada (mmol · g ⁻¹)	Metal retenido (mmol · g ⁻¹)	Eficiencia (%)
Ni-0.2	0.56	0.19	0.13	65.0
Pd-0.4	0.40	0.38	0.37	97.4
Pt-0.4	0.40	0.39	0.33	84.6

De los datos recogidos en la Tabla 8 se desprende que el método propuesto para la retención de cantidades prefijadas de iones metálicos a partir de disoluciones de los mismos es un procedimiento eficiente que permite ajustar el contenido en metal de la disolución a la cantidad que se desea retener, evitando el uso de cantidades innecesarias del mismo. Asimismo el procedimiento permite estimar la masa de adsorbente apropiada para retener una cantidad conocida de iones presentes en un medio.

4. CONCLUSIONES

En síntesis, los resultados obtenidos de los estudios de los que se da cuenta en éste capítulo han puesto de manifiesto que:

El comportamiento como ligando, así como las características ácido-base de las poliaminas se reproducen muy adecuadamente considerando que el fragmento de dietilentriamina es la unidad funcional básica constituyente de la estructura polimérica.

La protonación de los grupos amino es un proceso secuencial en el que no todos los átomos son protonados de modo que sólo se consigue la protonación de aproximadamente el 80 % de los mismos.

La reactividad de las disoluciones de Pd(II) con las poliaminas es muy elevada, lo cual está directamente relacionado con la *elevada estabilidad* de los complejos mono, bi o tricoordinados que se forman con la unidad funcional. Como consecuencia, el porcentaje de Pd(II) coordinado a dicha unidad es próximo al 100 % a cualquier valor del pH del medio.

La reactividad de las disoluciones de Ni(II) es, sin embargo moderada. Este comportamiento está determinado por la formación de hidroxiespecies complejas y solubles del Ni(II) a valores medio-altos del pH, las cuales compiten en estabilidad con los complejos Ni(II)/unidad funcional.

La fijación de las HBPEI sobre el material de carbón elegido como soporte MW/OP(30), conduce a un material híbrido cuyas propiedades químicas superficiales reflejan las de la HBPEI injertada. Así, se ha comprobado que el mecanismo de adsorción de metales prevalente en los estudios de adsorción realizados, consiste en la complejación de los metales por las HBPEI injertadas.

Como resultado, dichos materiales mejoran ampliamente la capacidades de retención de iones Ni(II), Pd(II) y Pt(II) que son proporcionales a la capacidad complejante de la poliamina libre hacia un metal dado.

De forma general, por tanto, se puede concluir que se ha desarrollado una estrategia para la preparación de derivados metálicos de los híbridos MW/OP(30)/HBPEI, basada en la adsorción del metal, en la que bajo control del pH y de la concentración de las disolución de metal se puede, *a)* trabajar en una zona del pH que asegure un resultado reproducible, *b)* minimizar la competitividad de los protones y otros ligandos secundarios con los iones metálicos por las HBPEI, a la vez que se evitan precipitaciones a valores elevados del pH, lo que permite una máxima eficiencia en la adsorción de metal por el

CAPÍTULO 4

material híbrido preparado y c) preparar materiales del tipo *MW/OP(30)/HBPEI/Metal* con un elevado control sobre el contenido metálico.

REFERENCIAS

- [1] Lucia Alderighi, Peter Gans, Andrea Ienco, Daniel Peters, Antonio Sabatini y Alberto Vacca, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 311-318.
- [2] G. Gran, *Analyst* **1952**, *77*, 661-671.
- [3] Arnaldo Liberti y Truman S. Light, *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 236-239.
- [4] Massimo Fontanelli y Mauro Micheloni. *Potentiometric and Spectrophotometric Automatic Titrations*, **Versión 1.0**, I Spanish-Italian Congress on Thermodynamics of Metal Complexes (1990).
- [5] Peter Gans, Antonio Sabatini y Alberto Vacca, *Talanta* **1996**, *43*, 1739-1753.
- [6] F. J. C. Rossotti y H. Rossotti, *The determination of stability constants: and other equilibrium constants in solution*, McGraw-Hill **1961**.
- [7] George Biedermann y Lars G. Sillen, *Ark. Kemi* **1953**, *5*, 425-40.
- [8] F. J. Rossotti y H. Rossotti, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 375-378.
- [9] Rafael López-Garzón, M. L. Godino-Salido, María D. Gutiérrez-Valero, Paloma Arranz-Mascarós, Manuel Melguizo, Celeste García, María Domingo-García y F. J. López-Garzón, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *417*, 208-221.
- [10] Neil V. Jarvis y Judith M. Wagener, *Talanta* **1994**, *41*, 747-754.
- [11] Neil V. Jarvis y Judith M. Wagener, *Talanta* **1995**, *42*, 219-226.
- [12] Joan Ribas Gispert, *Química de coordinación*, Omega **2000**, p. 653. (ISSN/ISBN: 9788428212106; 8428212104; 8483380720).
- [13] Shiro Kobayashi, Kazuhisa Hiroishi, Masazumi Tokunoh y Takeo Saegusa, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1496-1500.
- [14] Robert D. Hancock y Arthur E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875-1914.
- [15] Robert D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 615.

- [16] Robert D. Hancock y M. P. Ngwenya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2911-2915.
- [17] Michael B. Smith y Jerry March, *March's advanced organic chemistry :reactions, mechanisms, and structure*, John Wiley & Sons **2007**, p. 199-201. (ISSN/ISBN: 9780471720911).
- [18] "Ring Strain in Cycloalkanes", acceso: febrero de 2015, link: <http://classes.yale.edu/chem220/STUDYAIDS/thermo/cycloalkanes/cycloalkanes.html>.
- [19] Carla Bazzicalupi, Andrea Bencini, Haim Cohen, Claudia Giorgi, Gilad Golub, Dan Meyerstein, Nadav Navon, Piero Paoletti y Barbara Valtancoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1625-1632.
- [20] Juan Arago, Andrea Bencini, Antonio Bianchi, Enrique Garcia-Espana, Mauro Micheloni, Piero Paoletti, Jose A. Ramirez y Paola Paoli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1843-9.
- [21] A. von Zelewsky, L. Barbosa y C. W. Schlöpfer, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 229-246.
- [22] Andrea Bencini, Antonio Bianchi, Enrique Garcia-España, Mauro Micheloni y José A. Ramirez, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 188, 97-156.
- [23] Daniel R. Holycross y Minghui Chai, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2013**, 46, 6891-6897.
- [24] Carla Bazzicalupi, Antonio Bianchi, Claudia Giorgi, Matteo Savastano y Francisco Morales-Lara, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3907-3910.
- [25] A. Peñas Sanjuán, Tesis, Universidad de Jaén (Jaén), **2011**.
- [26] Jean-François Boily y Terry M. Seward, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, 69, 3773-3789.
- [27] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter y O. K. Medhi, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Pearson Education **2006** (ISSN/ISBN: 9788177581300).
- [28] Quing Y. Yan y Giorgio Anderegg, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 105, 121-128.

- [29] M. T. Albelda, M. A. Bernardo, Enrique Garcia-Espana, M. Godino-Salido, Santiago V. Luis, Maria J. Melo, Fernando Pina y Conxa Soriano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2545-2549.
- [30] NIST. *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes (Database 46)*, **Versión 8.0**.
- [31] Giorgio Anderegg y Volker Gramlich, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 685-690.
- [32] Barbara Kurzak y Danuta Kroczevska, *Journal of Coordination Chemistry* **1995**, 34, 67-76.
- [33] Charles F. Baes y Robert E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Krieger Publishing Company **1976** (ISSN/ISBN: 0-89874-892-5).
- [34] Y. S. Ho y G. McKay, *Process Biochemistry* **1999**, 34, 451-465.
- [35] Charles H. Giles, David Smith y Alan Huitson, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 755-65.

CAPÍTULO 5. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

1. INTRODUCCIÓN

Según se comentó en el capítulo introductorio de esta memoria, la última etapa del trabajo ha consistido en la preparación de nanopartículas metálicas soportadas sobre nanotubos de carbono. Para ello se ha llevado a cabo la reducción de los iones metálicos que previamente se han coordinado a las HBPEI en los híbridos MWCNT/HBPEI/M. Entre los tratamientos de reducción se ha elegido un procedimiento relativamente estándar como es la reacción con NaBH_4 , y otro tratamiento mediante plasma frío de hidrógeno que constituye un procedimiento relativamente novedoso. La elección de dos procedimientos ha tenido como objetivo comparar los resultados obtenidos mediante ambos tratamientos, ya que en principio es esperable que puedan resultar diferentes. Así, a priori puede esperarse que el segundo de los procedimientos sea más eficiente no sólo en cuanto al grado de reducción y el tiempo requerido para ello, sino asimismo porque se puede esperar que el plasma produzca la eliminación, al menos parcial, de las HBPEI dejando las partículas metálicas soportadas en la superficie de los nanotubos.

2. EXPERIMENTAL

Los híbridos MWCNT/HBPEI/M de partida que se han utilizado contienen entre 0.4 y 0.8 mmol · g⁻¹ de Pd y Pt. Como se ha explicado a lo largo de los capítulos anteriores, estas muestras fueron preparadas a partir de los nanotubos oxidados mediante tratamiento con plasma frío de oxígeno durante treinta minutos, a los cuales se les fijó la poliamina de peso molecular medio 1800 (muestra MW/OP(30)-1800); y utilizando las condiciones previamente establecidas, el híbrido capturó mediante coordinación las cantidades de iones metálicos anteriormente indicadas. Con objeto de simplificar la terminología de las muestras, se ha eliminado de su denominación el nombre del híbrido del que provienen (MW/OP(30)-1800) y se han designado como M-0.X donde M es el metal, Pd o Pt, y 0.X es el contenido en el mismo en mmol · g⁻¹.

El contenido en metal de las muestras se ha determinado a partir de la variación en la concentración de la disolución y mediante ICP-Masas siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4; los resultados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Contenido en metal de las muestras

Muestra	Contenido en metal (mmol · g ⁻¹)	
	Concentración de la disolución	ICP-Masas
Pd-0.4	0.41	0.37
Pd-0.5	0.50	0.44
Pd-0.8	0.84	0.73
Pt-0.4	0.39	0.33
Pt-0.8	0.77	0.64

Para llevar a cabo la reducción mediante borohidruro sódico, el material híbrido fue suspendido en agua ultrapura (10 ml por cada 200 mg de material híbrido) y sometido a ultrasonidos durante 4 minutos con objeto de asegurar una buena dispersión. Antes de llevar a cabo la reducción se pasó a través del matraz una

corriente de Argón con objeto de generar una atmósfera inerte. Posteriormente se efectuó la adición de NaBH_4 en una relación molar metal/borohidruro sódico de 1:50. Las reacciones de reducción se llevaron a cabo a temperatura ambiente durante 2 horas y a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas con objeto de determinar las condiciones experimentales más adecuadas. Como posteriormente se explicará en el apartado de resultados y discusión, se consideró como más adecuado llevar a cabo la reducción durante 2 horas a temperatura ambiente manteniendo la mezcla con agitación y en atmósfera de Argón. Transcurrido ese tiempo, la muestra se filtró y lavó con agua ultrapura con objeto de eliminar los restos de sales y posteriormente con metanol para eliminar el agua. A continuación, se mantuvo 24 horas a $40\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa a vacío. Una vez secadas, las muestras se dejaron enfriar en atmósfera de Argón y posteriormente fueron almacenadas asimismo en atmósfera de Argón. Las muestras se han etiquetado como «M-0.X- NaBH_4 ». En esta etiqueta, «M» se refiere al metal (Pd o Pt), «0.X» es el contenido en metal y finalmente se ha introducido el tipo de tratamiento de reducción. Asimismo, las muestras Pt-0.4 y Pt-0.8 se sometieron a tratamiento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno con objeto de comprobar el efecto del mismo en la posible reducción del catión metálico por parte de la poliamina y de los nanotubos. Estas muestras se denominan Pt-0.4-350 y Pt-0.8-350. Se hicieron además tratamientos térmicos en nitrógeno a 350 y $950\text{ }^\circ\text{C}$ a las muestras de platino obtenidas mediante el procedimiento de reducción con NaBH_4 . A la nomenclatura de estas muestras se le ha añadido la temperatura de tratamiento, es decir «350» o «950».

El tratamiento de reducción con plasma de hidrógeno se realizó en el mismo equipo que se describió en el segundo capítulo de esta memoria. Habitualmente se introdujeron 100 mg de muestra en una placa Petri. Con objeto de minimizar el contenido de aire residual de la cámara, ésta fue sometida a varios ciclos de vacío y posterior purga con flujo de hidrógeno. Una vez finalizados, se pasó

nuevamente hidrógeno hasta que la presión total en la cámara fue de 300 mTorr y, una vez equilibrado el conjunto durante 5 minutos, se generó el plasma mediante la fuente de microondas a una potencia de 300 W. Se analizó el efecto del tiempo de tratamiento de modo que se usaron tiempos de 0.5, 5, 15 y 30 minutos, transcurridos los cuales las muestras se almacenaron en atmósfera de Argón. Como se comentará en el apartado de resultados y discusión, se comprobó que el mayor grado de reducción se alcanza con 15 minutos de tratamiento, por lo que este fue el tiempo que se fijó como ideal para todos los casos. De forma análoga a la denominación de las muestras obtenidas en el procedimiento con borohidruro sódico, en este caso las muestras se denominan «M-0.X-Plasma H₂», en donde M y 0.X tienen el mismo significado que se ha indicado.

La caracterización de las muestras se ha llevado a cabo mediante XPS así como mediante microscopía electrónica de transmisión de ultra alta resolución (UHRTEM). El equipo de XPS y los procedimientos de análisis de los espectros ya han sido descritos en el segundo capítulo de esta memoria. Respecto a la microscopía, se ha utilizado un equipo HAADF FEI TITAN G2 perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. El equipo trabaja a una tensión de aceleración de hasta 300kV, alcanza magnificaciones de 1.25 y 1.65 MX y resoluciones de 0.08 y 0.14nm en los modos TEM y STEM, respectivamente. El equipo dispone de un sistema FEI de microanálisis mediante dispersión de energía de Rayos X (EDX) así como de un Filtro de Energía (EELS) Gatan GIF2002P, equipado con sistema de captación de imagen digital y obtención automática de espectros de pérdida de energía así como imágenes filtradas.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía han permitido obtener las distribuciones de tamaños de las partículas metálicas soportadas sobre los nanotubos. Para ello, se ha llevado a cabo el análisis de las mismas sobre las imágenes de campo oscuro a alto ángulo (HAADF) obtenidas en modo

transmisión-barrido (STEM) donde participan únicamente los electrones dispersados elásticamente a alto ángulo y la intensidad de la señal se caracteriza porque es proporcional a la composición, espesor y densidad del material. Para la obtención de las imágenes se han seleccionado diferentes zonas de la muestra de modo que el conjunto de las imágenes sea representativo del total de la misma. Para realizar el conteo de las partículas se ha empleado el software ImageJ^[1] en su versión 1.49. Tras una serie de tratamientos en la imagen que conllevan la eliminación del fondo (*background*) y su transformación a imagen binaria, utilizando un umbral capaz de discernir las partículas del resto de la imagen mediante la función *Auto Local Threshold*, se ha procedido al análisis final de partículas. El programa es capaz de devolver una imagen de las partículas contabilizadas y el área de cada una de ellas, pudiéndose comprobar mediante superposición con la imagen original que el análisis realizado es correcto. El diámetro medio de cada partícula se calculó a partir del área de las mismas y bajo la suposición de esfericidad completa.

Con objeto de analizar las posibles aplicaciones de los materiales híbridos formados por las nanopartículas metálicas soportadas sobre los nanotubos de carbono, se han utilizado algunas de las muestras de platino obtenidas mediante reducción con borohidruro sódico y plasma de hidrógeno en procesos de catálisis electroquímica. Todas las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una célula estándar de tres electrodos utilizando un potencióstato CHI 620A. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. Como electrodo de trabajo se utilizó un cilindro de carbón vítreo de 0.3 cm de diámetro mientras que el contra-electrodo consistió en una espiral de platino y como referencia se ha utilizado un electrodo de calomelanos saturado (SCE). Para la modificación del electrodo de trabajo se dispersaron 2 mg del material híbrido en 2 ml de una mezcla 1/1 en volumen de etanol/agua, la cual fue sometida a ultrasonidos durante 30 minutos. Se tomaron 15 μ l de esa dispersión y se

depositaron en el electrodo de carbón vítreo permitiendo su secado a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron al electrodo 5 μl de una disolución conteniendo 5 % en peso de Nafion en una mezcla de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular y agua ultrapura y se dejó nuevamente a temperatura ambiente para su secado. Con objeto de analizar la capacidad de oxidación de metanol por parte de los materiales preparados con platino, se llevaron a cabo una serie de voltametrías cíclicas. En ellas se utilizaron disoluciones acuosas 0.5 M en H_2SO_4 y 0.5 M en CH_3OH , utilizando un intervalo de potencial frente al electrodo de referencia (SCE) comprendido entre -0.2 y 1.2 V y una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Para estudiar la estabilidad de los catalizadores, se midieron asimismo voltametrías cíclicas aceleradas (APCT) en una disolución acuosa 0.5 M en H_2SO_4 como electrolito, dentro de un rango de potencial de 0.4 a 1.2 V frente al electrodo de referencia (SCE) y con una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según se ha indicado con anterioridad, se hicieron experiencias a distintos tiempos de tratamiento de reducción con objeto de comprobar la eficiencia de los mismos en función de la duración del tratamiento. Estas experiencias se llevaron a cabo en una muestra con un contenido en Pd de $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. La caracterización química superficial de las muestras se ha realizado a partir de los espectros generales de XPS y el grado de reducción se dedujo a partir del análisis de los espectros de XPS de alta resolución de Pd 3d que se encuentran recogidos en las figuras 1a y 1b, los cuales corresponden a las reducciones mediante NaBH_4 y plasma de hidrógeno, respectivamente.

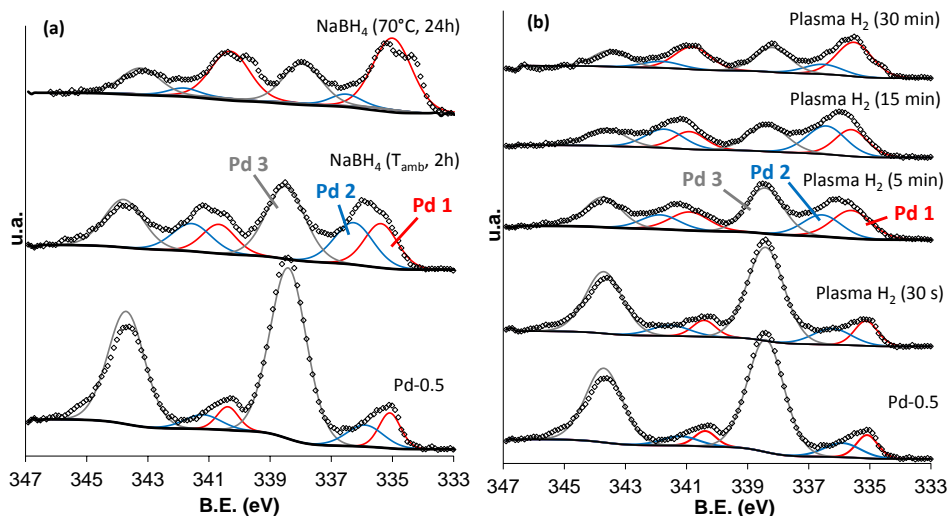


Figura 1. Espectros XPS de alta resolución de Pd 3d de una muestra con contenido $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ y de las resultantes de la reducción con a) NaBH_4 y b) plasma de hidrógeno.

La deconvolución de los espectros de alta resolución en la región de Pd 3d indica la presencia en las muestras de tres especies^[2, 3] distintas de paladio, cada una identificada por un par de picos correspondientes a las componentes $3d^{5/2}$ y $3d^{3/2}$ debidas al acoplamiento spin-órbita. La especie Pd 1 (335.3, 340.6 eV, en rojo en la Figura 1) es asignada en la bibliografía a nanopartículas metálicas que interaccionan en distinto grado con una superficie gráfica, la componente designada como Pd 2 (336.5, 341.8 eV, en azul) se ha asociado a la presencia de paladio metálico electrónicamente modificado por la presencia de átomos de oxígeno en la superficie y finalmente la componente Pd 3 (338.0, 343.3 eV, en gris) indica la presencia de paladio divalente. El grado de reducción obtenido como suma de las áreas relativas correspondientes a las dos especies de paladio metálico, Pd 1 y Pd 2, se ha representado en la Figura 2 para ambas series de muestras.

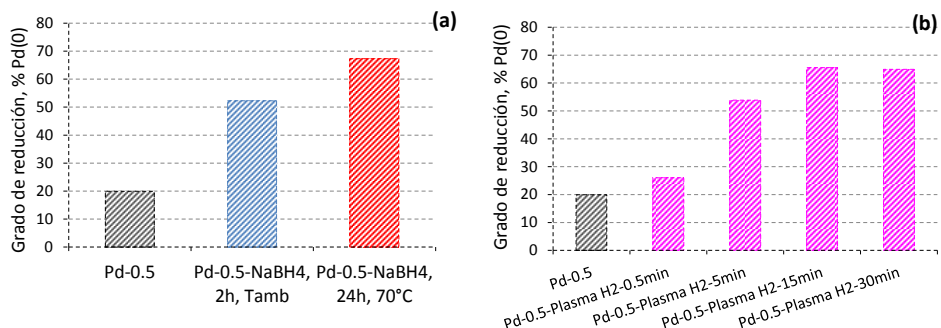


Figura 2. Grado de reducción alcanzado mediante los tratamientos con NaBH₄ y plasma de hidrógeno

En la Figura 2a se observa un aumento del contenido en Pd(0) a 2 horas de tratamiento y un pequeño aumento adicional a 24 horas y 70 °C. Dado que las diferencias en ambos valores no son excesivas, mientras que las condiciones experimentales de reducción sin son significativamente diferentes y más extremas en el segundo caso, se decidió que las reducciones de todos los materiales híbridos conteniendo metales se realizarían a 2 horas y temperatura ambiente cuando se utilizara NaBH₄.

En el caso de la reducción con plasma de hidrógeno (Figura 2b) se observa un aumento del grado de reducción conforme aumenta el tiempo de tratamiento hasta 15 minutos, de modo que mediante el tratamiento más largo (30 minutos) no se alcanza un grado de reducción más elevado.^[4] Es interesante también señalar que en estas muestras se observa una correlación entre el contenido en nitrógeno (composiciones atómicas superficiales en el apéndice) el cual disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma de hidrógeno y la componente Pd 1 asociada a la presencia de paladio metálico que interacciona con la superficie del soporte carbonoso. En la Figura 3 se observa como esta especie de paladio es más importante en aquellas muestras con menor contenido en nitrógeno, como cabría esperar, puesto que a menor contenido en

amina, mayor debe ser el grado de interacción del paladio metálico formado con la superficie del nanotubo.

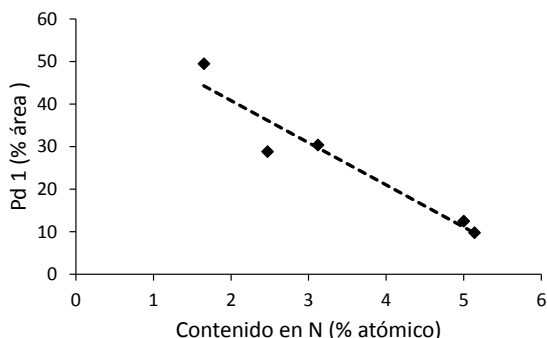


Figura 3. Variación de la especie Pd 1 con el contenido en Nitrógeno

Los resultados anteriores permitieron fijar las condiciones a aplicar en cada uno de los procedimientos de reducción, de forma que en lo que sigue siempre se hará referencia a muestras que han sido reducidas en las condiciones que se han considerado óptimas: temperatura ambiente y 2 horas de tratamiento con borohidruro sódico, y 15 minutos de tratamiento con plasma de hidrógeno.

Como ya ha sido indicado, para determinar el grado de reducción del metal se han utilizado los espectros de XPS de alta resolución Pd 3d los cuales se han deconvolucionado en tres componentes: dos correspondientes a distintas especies de paladio metálico, Pd 1 y Pd 2, y la tercera debida a la presencia de paladio divalente. En la Figura 4 se han recogido los resultados obtenidos al someter las tres series de muestras (contenidos en paladio de 0.4, 0.5 y 0.8 mmol · g⁻¹) a los tratamientos de reducción estándar.

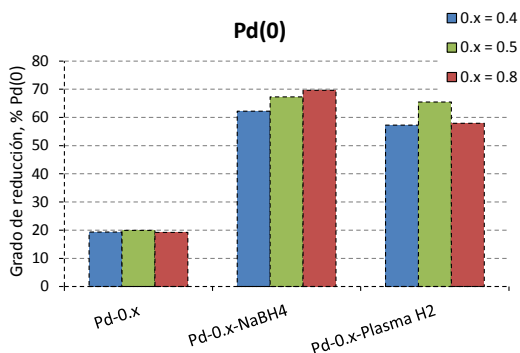


Figura 4. Grado de reducción de las muestras de Pd soportado en función del tipo de tratamiento utilizado

En primer lugar hay que señalar el relativamente alto grado de reducción que presentan las muestras de paladio soportadas sobre el híbrido, lo cual es indicativo de la facilidad con que se reduce la especie metálica presente en las mismas. Asimismo, es importante señalar que los tratamientos utilizados producen un grado de reducción equivalente, en torno al 60 %, cualquiera que sea el contenido en metal de la muestra. Puesto que como se ha indicado con anterioridad existen dos especies de paladio metálico que contribuyen al total de Pd(0) representado en la Figura 4, la proporción de cada una de estas especies presentes en las muestras se ha representado en la Figura 5.

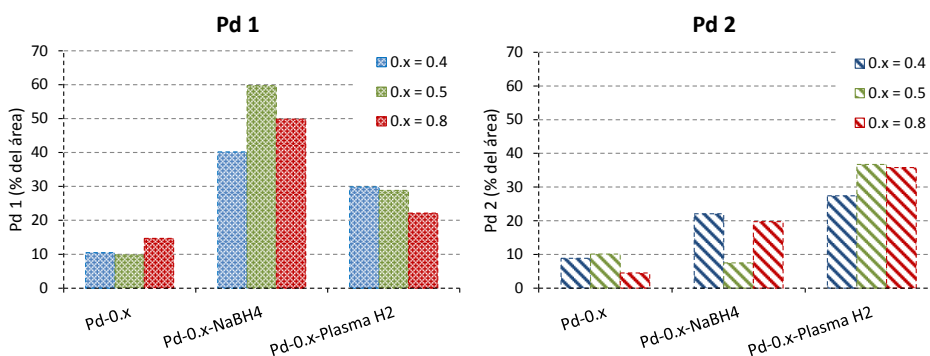


Figura 5. Especies de paladio metálico en las muestras reducidas

Como puede apreciarse, si bien el grado de reducción alcanzado mediante el tratamiento con NaBH₄ y con plasma de hidrógeno es similar, la distribución de

especies es distinta en cada uno de los grupos de muestras, en las reducidas con NaBH_4 el paladio metálico, Pd 1, es sin lugar a dudas la especie mayoritaria mientras que las especies Pd 1 y Pd 2 se encuentran en proporciones similares en las muestras sometidas a plasma de hidrógeno.

En lo que respecta a las muestras preparadas con platino soportado, en la Figura 6 se recogen a modo de ejemplo los espectros generales de XPS de la muestra Pt-0.8 y de otras dos obtenidas mediante ambos procesos de reducción.

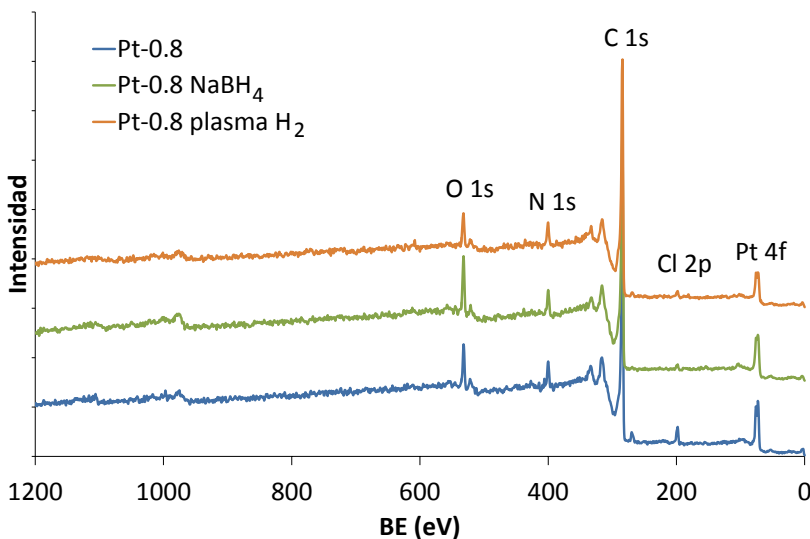


Figura 6. Espectros generales de XPS de la muestra Pt-0.8 y de las resultantes de los procesos de reducción

Los restantes espectros se recogen en el apéndice de este capítulo. En los espectros de la Figura 6 se observa la presencia de los heteroátomos que han sido introducidos en los nanotubos mediante los diversos tratamientos. Los análisis de estos espectros permiten deducir el contenido atómico superficial de dichos heteroátomos, el cual se ha representado en la Figura 7 para el caso de la serie de muestras obtenidas a partir de Pt-0.8. Esta gráfica es representativa en sus tendencias del resto de muestras cuyos contenidos atómicos porcentuales se recogen en el apéndice del capítulo. Un hecho significativo, que sucede en todos

los casos, es que el tratamiento de reducción con borohidruro sódico produce un aumento del contenido en oxígeno, lo cual está probablemente relacionado con que el proceso de reducción se lleva a cabo en disolución acuosa.

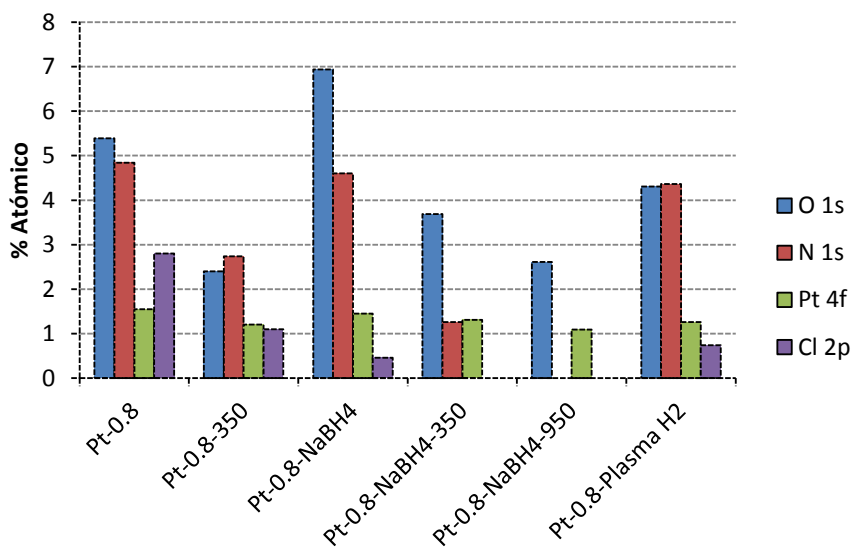


Figura 7. Composición atómica superficial de las muestras conteniendo 0.8 mmol · g⁻¹ de platino en función del tratamiento de reducción

Sin embargo en el caso de la reducción con plasma de hidrógeno, el contenido en oxígeno disminuye con respecto a la muestra original como consecuencia de la reacción de los grupos oxigenados con las especies de hidrógeno, átomos e iones, que se generan en el plasma. Respecto al contenido en nitrógeno (poliamina) se observa una disminución cuando se llevan a cabo ambos tratamientos estándar (NaBH₄ en disolución acuosa durante 2 h a temperatura ambiente y plasma de hidrógeno durante 15 minutos) que es mucho más significativa cuando las muestras tras el tratamiento con borohidruro sódico se someten a tratamiento térmico a elevada temperatura. Por otra parte, el contenido en cloro, que en la muestra Pt-0.8 es superior al 2 %, como consecuencia de que el proceso de coordinación del metal en la muestra MW/OP(30)-1800 se llevó a cabo a partir

de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (véase el capítulo 4), disminuye drásticamente después de los tratamientos de reducción.

Los espectros de alta resolución en la región de Pt 4f reflejan la presencia en las muestras de dos especies de platino identificadas por los picos correspondientes a las componentes $4f^{7/2}$ y $4f^{5/2}$. El doblete que aparece a 71.0 y 74.3 eV ha sido asignado de acuerdo con la bibliografía a platino metálico, Pt(0), mientras que un segundo doblete a 72.4 y 75.8 eV corresponde a la presencia de platino divalente en la superficie, Pt(II).^[5-7]

En la Figura 8 se han recogido los grados de reducción alcanzados en función del tipo de tratamiento para las dos series de muestras utilizadas.

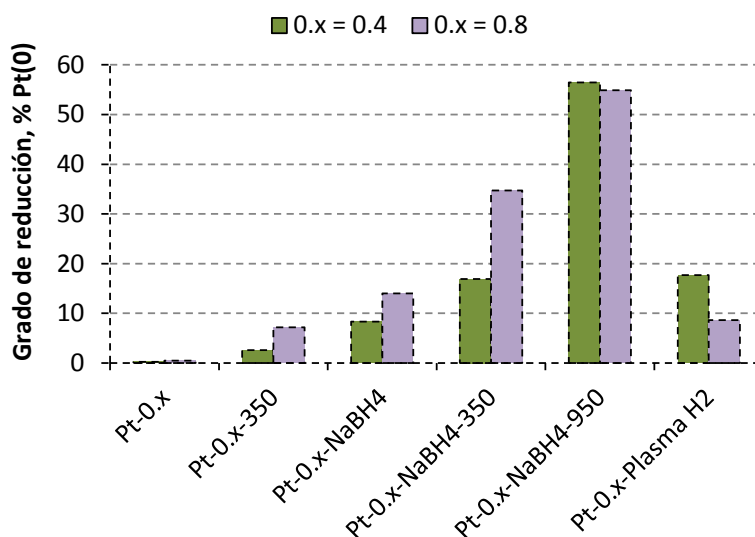


Figura 8. Evolución del grado de reducción de las muestras con platino en función del tratamiento

En primer lugar llama la atención que los niveles de reducción son sensiblemente inferiores a los alcanzados en la serie de Pd. Así, el grado de reducción del Pt soportado en los híbridos, Pt-0.4 y Pt-0.8, antes de ser sometidos al tratamiento de reducción apenas alcanza un 2 % frente al casi 20 % de reducción del metal en

las muestras Pd-0.4 y Pd-0.8. Asimismo, el grado de reducción alcanzado con ambos tratamientos se encuentra en torno al 10 % mientras que la reducción de las muestras de paladio alcanzaba hasta el 60 %. Solo en el caso de las muestras sometidas a tratamientos térmicos posteriores a la reacción con NaBH_4 se consigue elevar significativamente el grado de reducción del platino soportado.

Los datos anteriores ponen en evidencia el comportamiento bien diferenciado de los dos metales soportados en estudio frente a los tratamientos de reducción y permiten concluir que el proceso de reducción con plasma de hidrógeno es un procedimiento novedoso, tan eficiente como el tradicional de reacción con el borohidruro sódico que presenta la ventaja de su simplicidad y rapidez, pues en 15 minutos de tratamiento se consiguen resultados similares a los del tratamiento en disolución. Además, el uso del plasma no necesita tratamientos posteriores de filtrado, lavado y secado que son obligatorios en las reacciones en disolución.

Debido a la presencia de metales soportados en los nanotubos como consecuencia de los procesos de reducción, es posible esperar que las propiedades electrónicas de estos materiales sean diferentes a las de los nanotubos originales. La interacción de diversos metales con capas gráficas ha sido estudiada teórica y experimentalmente^[8-14] y se ha establecido que puede llevar consigo diferentes fenómenos como transferencia de carga, polarización, fuerzas de tipo dispersivo y efectos relativistas. Una forma de analizar la influencia de esta interacción es mediante los espectros de XPS de alta resolución en la región de energías de ligadura próximas a 0 eV, zona de la banda de valencia, ya que esta región del espectro es muy útil para distinguir sutiles diferencias en las propiedades electrónicas de sólidos en general y de nanotubos de carbono en particular.^[15, 16]

En las figuras 9a y b se recogen dichos espectros para el caso de las muestras conteniendo $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de paladio y platino, respectivamente. En la Figura 9a se incluye asimismo con fines comparativos el espectro correspondiente a los nanotubos originales. Se observa que la emisión de fotoelectrones por los nanotubos originales (MW) no comienza a ser significativa hasta valores superiores a 6 eV. Sin embargo en la muestra con el ión metálico coordinado (muestra Pd-0.8) la emisión comienza de forma muy pronunciada a un valor de energía de ligadura próxima a 2 eV, mientras que dicha fotoemisión en las muestras reducidas (Pd-0.8-NaBH₄ y Pd-0.8-plasma H₂) comienza a un valor de energía de ligadura próximo a cero. El espectro de los nanotubos originales, con una emisión de fotoelectrones despreciable entre 0 y 5 eV, se corresponde con el de un comportamiento no conductor.

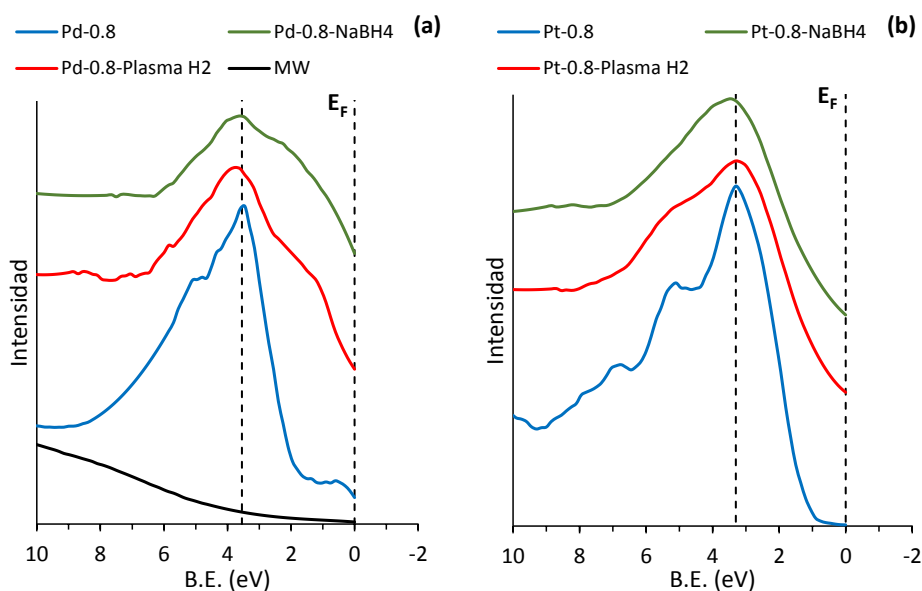


Figura 9. Espectros de XPS correspondientes a la zona de baja energía de ligadura o banda de valencia

Sin embargo la funcionalización de los nanotubos con los iones metálicos da lugar tanto en el caso de los materiales con paladio como en el de los materiales con platino a la modificación de la banda con la aparición de un pico próximo a 3 eV que indica la emisión intensa de fotoelectrones de baja energía, lo que significa que el comportamiento electrónico del material híbrido conteniendo los iones metálicos se ha alterado. Un hecho muy relevante asimismo es que una vez producida la reducción de ambos iones mediante borohidruro y plasma de hidrógeno la banda de valencia se modifica con un aumento muy significativo de los fotoelectrones emitidos a energía de ligadura próxima a cero, es decir que la población electrónica en el nivel de Fermi se ha incrementado sustancialmente como consecuencia de la reducción de los iones metálicos. En otras palabras, esto significa que el espectro se asemeja al de un conductor metálico.

Los espectros correspondientes a las muestras de Pt que fueron tratadas térmicamente a 350 °C y 950 °C se encuentran recogidos en el apéndice de este capítulo y muestran tendencias similares a las anteriores y acordes con el grado de reducción de los iones metálicos.

Mediante microscopía electrónica de alta resolución se han obtenido micrografías de los diversos materiales carbonosos. En la Figura 10 se encuentran recogidas varias imágenes tanto de los nanotubos originales, con fines comparativos, como algunos ejemplos de cada uno de los materiales después de la reducción. En ellas se pueden observar las nanopartículas de paladio y de platino distribuidas aleatoriamente sobre las paredes de los nanotubos sin que parezca evidente la existencia de zonas preferenciales sobre las que se sitúen las mismas. En bibliografía se describe tanto la existencia de zonas preferenciales para las nanopartículas como distribuciones homogéneas, si bien el primer caso aparece cuando la concentración de nanopartículas es muy inferior a las obtenidas en este trabajo.^[17]

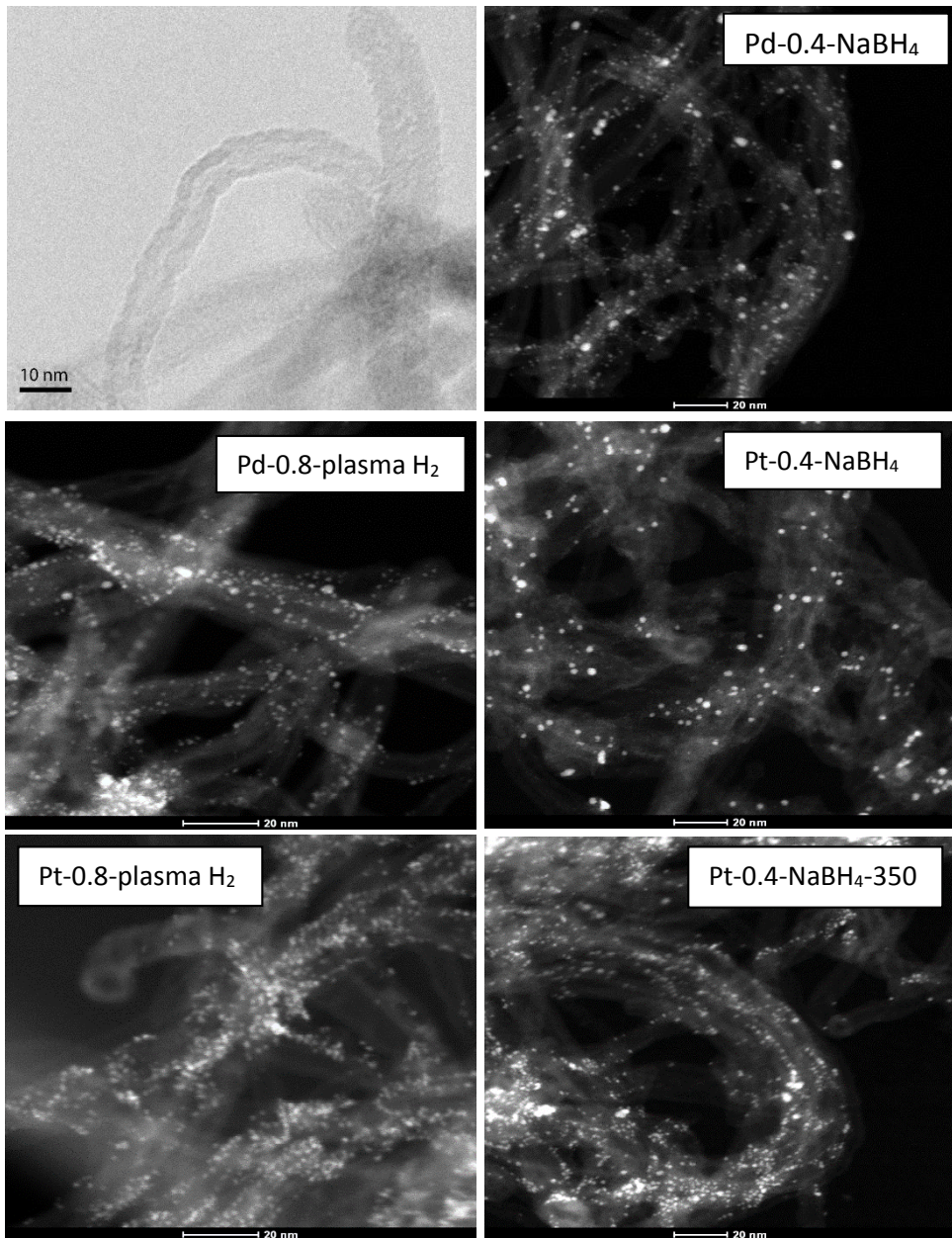


Figura 10. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

CAPÍTULO 5

La Figura 11 muestra dos ejemplos del análisis químico mediante EDX de las especies presentes en las muestras. En ellos queda evidente que las nanopartículas metálicas están constituidas por Pd y Pt. El hecho de la presencia de Cu en ambos análisis tiene su origen en que el soporte utilizado para analizar las muestras mediante microscopía está fabricado con este metal.

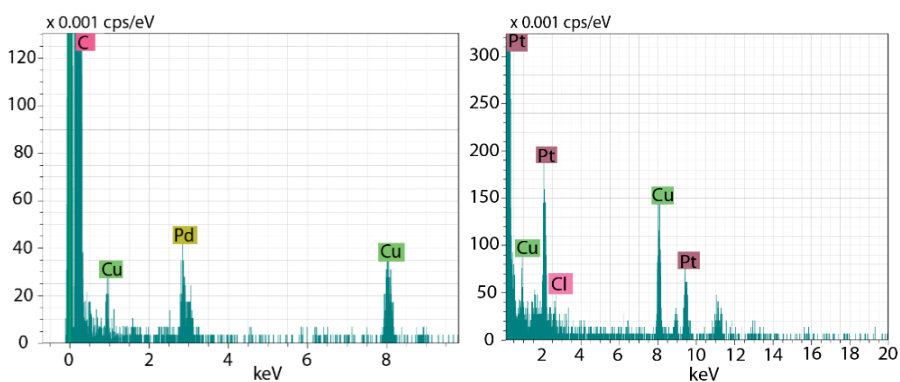


Figura 11. Análisis mediante EDX de las muestras Pd-0.8-NaBH₄ y Pt-0.8-plasma H₂

A partir de las micrografías se han determinado las distribuciones de tamaños de partícula, de modo que las mismas se recogen en las gráficas de las figuras 12 y 13 para paladio y platino, respectivamente. El número que se ha insertado en las mismas hace referencia a las partículas que se han contabilizado en cada caso. La Figura 12 muestra que las distribuciones de tamaño presentan sus máximos a valores próximos y en la mayoría de los casos inferiores a 1 nm lo cual es indicativo de que el procedimiento desarrollado permite preparar nanopartículas de paladio ultrapequeñas.^[18] Asimismo, se observa que el valor máximo al que aparecen cantidades significativas de las mismas no sobrepasa los 2.5 nm.

Respecto a las distribuciones de tamaños para el caso del platino (Figura 13), se observa nuevamente que los máximos de las mismas correspondientes a las muestras obtenidas mediante reducción con borohidruro y plasma de hidrógeno aparecen a valores próximos a 1 nm y asimismo que las curvas de distribución no presentan cantidades significativas de partículas de tamaño superior a 2.5 nm.

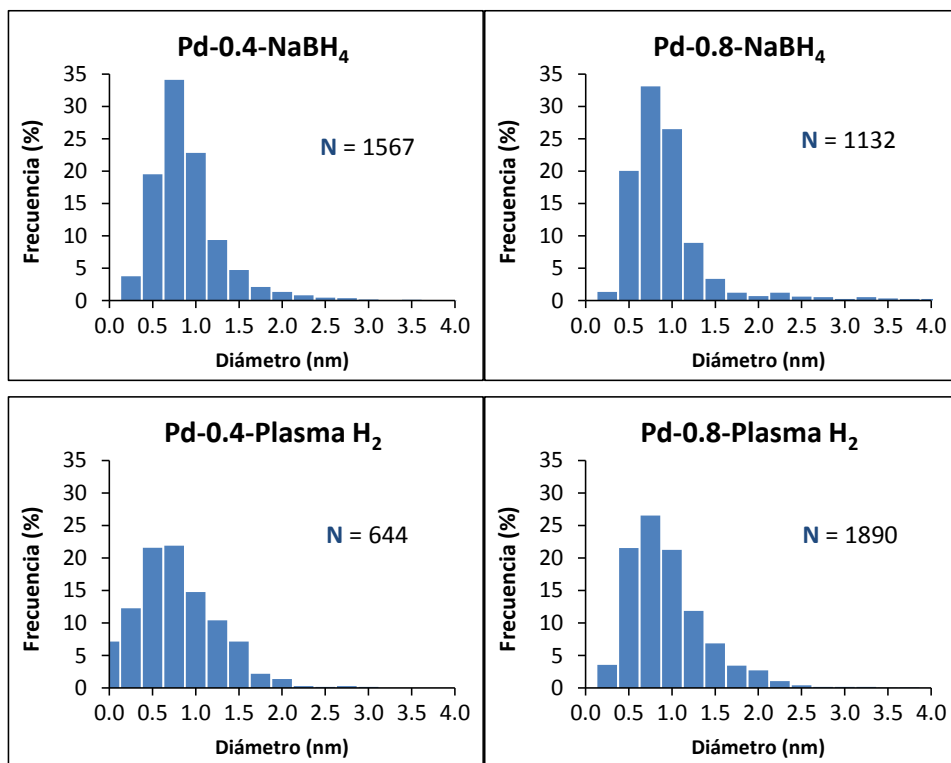


Figura 12. Distribuciones de tamaños de partículas de paladio determinadas a partir de las micrografías obtenidas mediante HRTEM

Las muestras obtenidas mediante tratamientos térmicos presentan distribuciones de tamaños sensiblemente más anchas, lo que sugiere una mayor heterogeneidad de los tamaños de partícula.

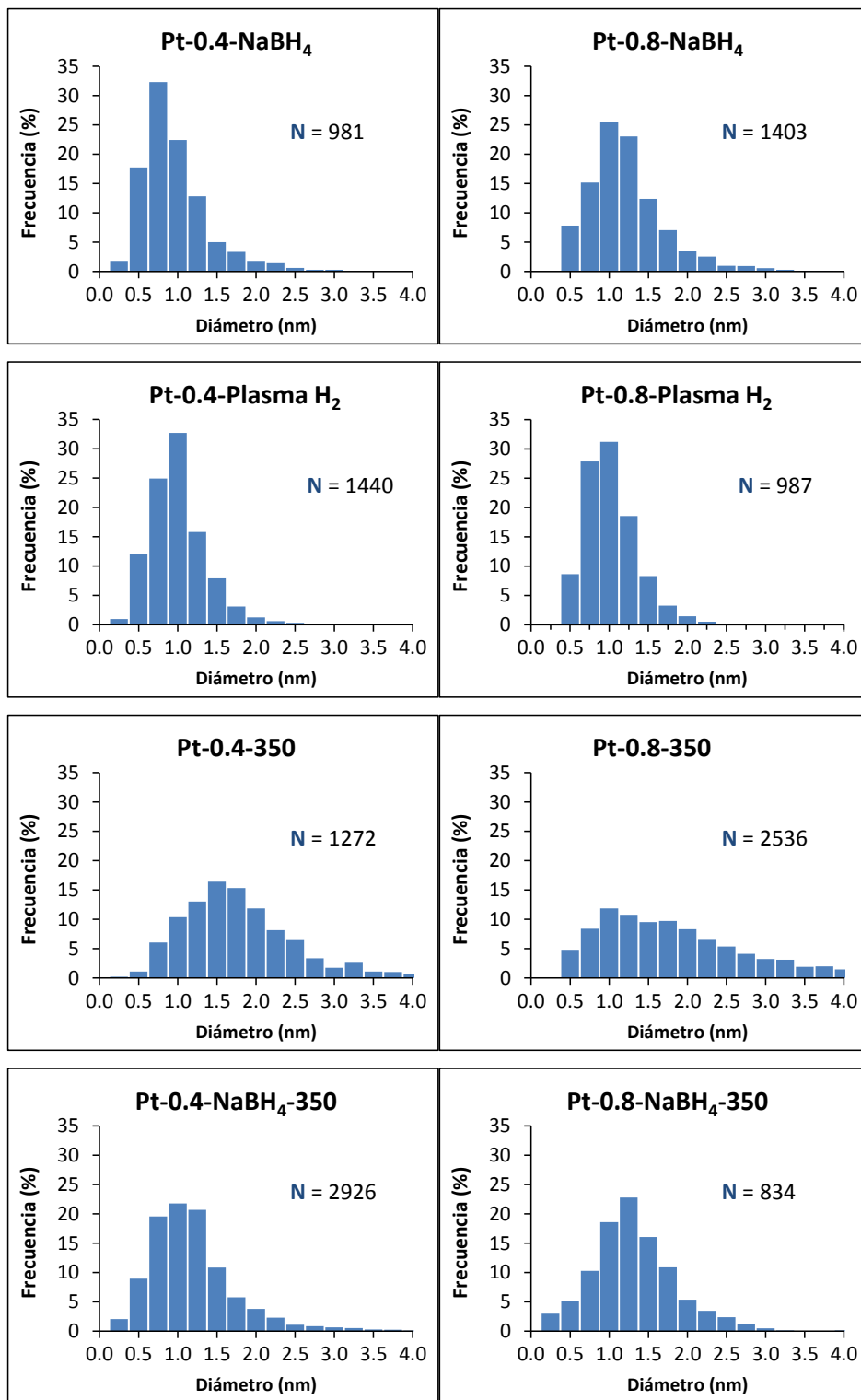


Figura 13. Distribuciones de tamaños de partículas de platino determinadas a partir de las micrografías HRTEM

Asimismo, se observa que los máximos de dichas distribuciones tienden a desplazarse a valores mayores. Los valores medios de tamaño de partícula obtenidos a partir del análisis de las distribuciones de las figuras 12 y 13 se encuentran recogidos en la Tabla 2, en la cual asimismo se incluyen los valores de la desviación estándar, σ , entre paréntesis.

Tabla 2. Tamaño medio de partícula

Muestra	d (nm)	Muestra	d (nm)
Pd-0.4-NaBH₄	0.77(±0.45)	Pd-0.8-NaBH₄	0.84(±0.62)
Pd-0.4-plasma H₂	0.86(±0.62)	Pd-0.8-plasma H₂	0.83(±0.49)
Pt-0.4-NaBH₄	0.83(±0.45)	Pt-0.8-NaBH₄	1.09(±0.52)
Pt-0.4-plasma H₂	0.91(±0.50)	Pt-0.8-plasma H₂	0.90(±0.36)
Pt-0.4-350	1.64(±0.73)	Pt-0.8-350	1.95(±1.37)
Pt-0.4-NaBH₄-350	1.07(±0.62)	Pt-0.8-NaBH₄-350	1.19(±0.59)

El primer hecho relevante de los datos de esta tabla reside en constatar que la mayoría de las muestras obtenidas mediante la reducción con borohidruro y plasma presentan un tamaño de partícula inferior a 1 nm o próximo a este valor. Así, se puede indicar que los procedimientos desarrollados permiten obtener nanopartículas ultrapequeñas de tamaño muy homogéneo en materiales que tienen contenidos en metal elevados. Respecto a los tratamientos térmicos, los tamaños medios que se obtienen son superiores, de acuerdo a lo que se ha comentado anteriormente, si bien son inferiores en todos los casos a 2 nm. Asimismo, los valores de la desviación estándar en estas muestras son mayores que los de las restantes muestras, lo que obviamente refleja una mayor heterogeneidad de tamaños. El hecho de que los tamaños medios sean mayores es probablemente debido a que el tratamiento térmico favorece la sinterización. El que los tamaños de partícula sean tan pequeños en todos los casos y homogéneos justifica el que no sean detectables mediante difracción de rayos X, de ahí que su presencia no haya podido confirmarse mediante esta técnica.

Es interesante comparar los datos obtenidos que se presentan en esta memoria con los que aparecen en bibliografía referentes a nanopartículas metálicas depositadas sobre materiales de carbón. Así, en los datos recogidos en la bibliografía se describen valores de tamaños obtenidos mediante una gran diversidad de técnicas y procedimientos que son superiores a los que se han obtenido en este trabajo (Tabla 1) y con un grado de homogeneidad normalmente inferior.^[19, 20] Raramente se describen valores próximos a 1 nm, si bien S. Y. Wang *et al.*^[21] obtuvieron tamaños de partícula de platino ligeramente superiores a este (1.47 nm) mediante la funcionalización de nanotubos de carbono con cloruro de poli(dialildimetil) amonio (PDDA). Análogamente, Y. Wang *et al.*^[22] han descrito tamaños de partícula de Pt comprendidos entre 1 y 2 nm mediante procedimientos de impregnación de los nanotubos, si bien en este caso el contenido en metal es muy inferior (entre 0.1 y 1 % en peso) al obtenido por nosotros. Dentro de la amplia bibliografía al respecto, recientemente se han descrito una gran variedad de procedimientos para soportar metales en diversos materiales carbonosos, ninguno de los cuales describe valores de tamaño próximos a los aquí descritos^[17, 23-42] aunque X. H. Yang^[18] *et al.* han obtenido nanopartículas de platino de tamaños próximos a 1 nm, pero el contenido en metal es muy inferior al que aquí se describe ya que los autores lo denominan como ultra bajo. En este sentido es preciso hacer mención, por una parte, a que el aumento del contenido en metal tiende a aumentar el tamaño de partícula por agregación o sinterización, y por otra a que las propiedades y comportamiento de las partículas metálicas son altamente dependientes de su tamaño.^[43] Todos estos datos ponen de manifiesto la importancia y relevancia que presentan los procedimientos desarrollados por nosotros para la obtención de nanopartículas metálicas soportadas sobre los nanotubos de carbono.

Dada la elevada relación superficie-volumen de las nanopartículas metálicas cabe pensar que sean sensibles al medio. Así, de forma completamente general, se ha

descrito que estas nanopartículas son mucho más activas desde el punto de vista químico y por ello en muchas ocasiones se oxidan superficialmente cuando son expuestas al aire.^[44] Con objeto de comprobar la posible oxidación de las nanopartículas soportadas sobre los nanotubos de carbono se hizo un seguimiento temporal del grado de reducción de las mismas mediante medidas de XPS. Para ello se analizó la evolución de los espectros de alta resolución en las regiones de Pd 3d y Pt 4f con el tiempo de exposición de las muestras al aire. Los valores del grado de reducción obtenidos a partir de dichos espectros se han representado frente al tiempo en la Figura 14. En ella es evidente que las nanopartículas tanto de paladio como de platino tienden a ser oxidadas en diferentes grados dependiendo de la naturaleza del metal, del contenido en el mismo y del procedimiento empleado para la reducción. Así, se observa que las nanopartículas de paladio obtenidas mediante tratamiento con borohidruro sódico (Figura 14a) son menos oxidadas que las que fueron obtenidas mediante plasma de hidrógeno. En el caso de las nanopartículas de platino (Figura 14b) se observa una lenta disminución del grado de reducción con el paso del tiempo cualquiera que sea el procedimiento de reducción utilizado.

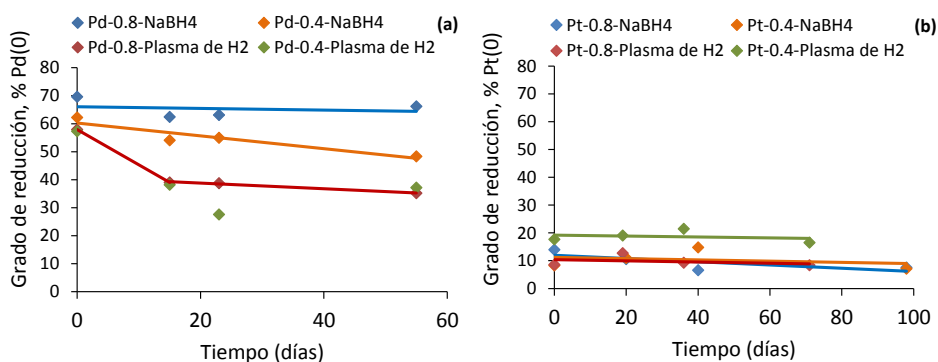


Figura 14. Evolución del grado de reducción con el tiempo

Se ha estudiado la eficiencia de cuatro de los materiales híbridos conteniendo nanopartículas de Pt como ánodos en células directas de combustible de metanol (DMFC) mediante experiencias de voltametría cíclica. Las muestras que se han

ensayado como catalizadores en esta reacción han sido: Pt-0.4-NaBH₄, Pt-0.4-plasma H₂, Pt-0.8-NaBH₄ y Pt-0.8-plasma H₂. En la Figura 15 se recogen los voltagramas cíclicos para la electrooxidación de metanol los cuales muestran la forma típica correspondiente a este tipo de proceso sobre nanopartículas de platino.^[45]

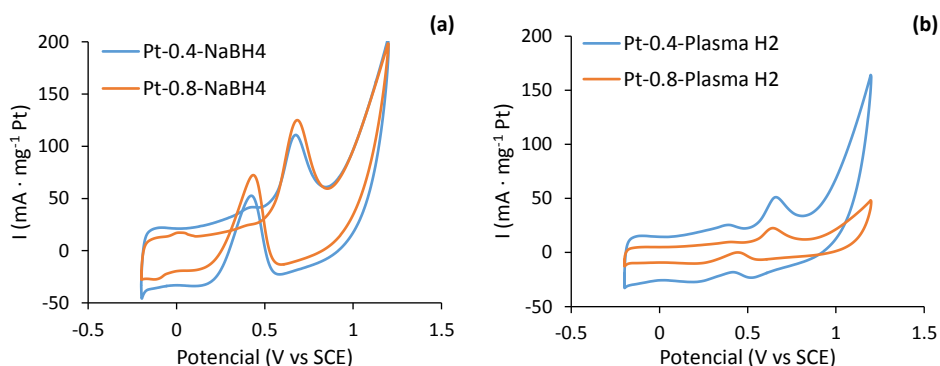


Figura 15. Voltagramas cíclicos en 0.5 M CH₃ en 0.5 M H₂SO₄ a 50 mV · s⁻¹ para a) Pt-0.x-NaBH₄ y b) Pt-0.x-Plasma H₂

El potencial al que se inicia el proceso de electrooxidación del metanol (*onset*) en cada muestra aparece a un valor aproximado de 0.46 V vs SCE alcanzándose el máximo de corriente en el barrido anódico a un valor de 0.68 V vs SCE para las muestras Pt-0.8-NaBH₄ y Pt-0.4-NaBH₄ mientras que para las muestras Pt-0.8-plasma H₂ y Pt-0.4-plasma H₂ el máximo se alcanza a un valor ligeramente inferior, 0.65 V vs SCE. Es decir, las dos primeras muestras presentan por tanto, un sobrepotencial para la oxidación de metanol ligeramente superior. En el barrido catódico se registra otro pico de oxidación debido a la reoxidación de metanol.^[46] Este pico aparece a 0.43 V vs SCE para las muestras Pt-0.8-NaBH₄ y Pt-0.4-NaBH₄ y a 0.42-0.43 V vs SCE para las muestras Pt-0.8-plasma H₂ y Pt-0.4-plasma H₂. La principal diferencia en el comportamiento de ambas series de catalizadores se encuentra en la densidad de corriente alcanzada según las muestras hayan sido preparadas mediante reducción con NaBH₄ o plasma de hidrógeno. Así las muestras Pt-0.8-NaBH₄ y Pt-0.4-NaBH₄ claramente muestran

mayores valores de densidad de corriente que las reducidas con plasma de hidrógeno.

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores se llevaron a cabo voltametrías aceleradas. En la Figura 16 se han recogido los voltagramas correspondientes al ciclo inicial, y los restantes se encuentran en el apéndice de este capítulo. A partir de estos se ha calculado el área superficial activa electroquímicamente por gramo de platino en el catalizador, ESA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{Pt}$).

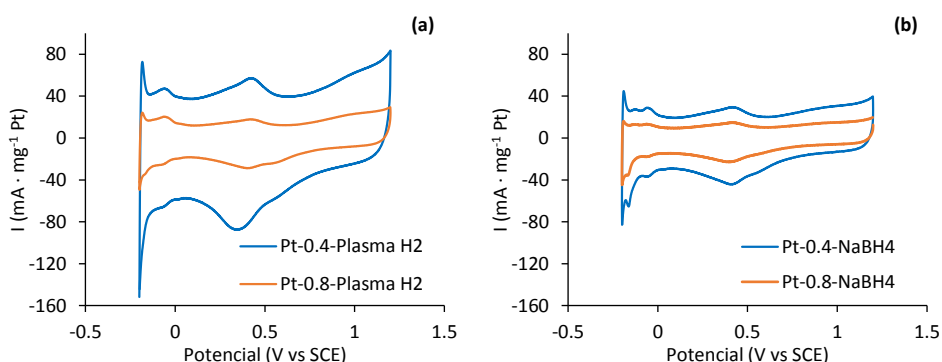


Figura 16. Voltagramas cíclicos en H_2SO_4 0.5 M usando los materiales *a)* Pt-0.8 y *b)* Pt-0.4 sometidos a ambos procesos de reducción. Velocidad de barrido $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Para determinar el área electroquímica superficial específica (ESA, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de Pt) se ha utilizado la siguiente expresión:^[47]

$$ESA = \frac{Q_H}{q_H^0 \cdot M_{Pt}}$$

En esta expresión, Q_H (mC) es la carga debida a la desorción de hidrógeno en la región correspondiente al hidrógeno del voltagrama cíclico (0.05-0.4 V),^[47] corregida para el efecto de la doble capa, q_H^0 es la carga correspondiente a una monocapa adsorbida de hidrógeno sobre Pt ($0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$) y M_{Pt} (g de platino) es el contenido en platino del electrodo de trabajo. Los valores de ESA se han representado frente al número de ciclo en la Figura 17a.

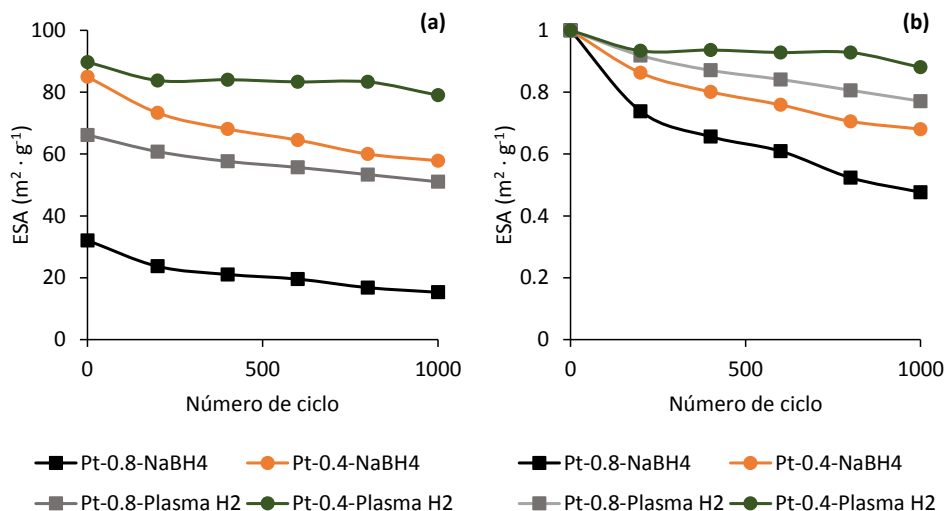


Figura 17. a) Variación de ESA frente al número de ciclos en medidas APCT y b) variación de los valores de ESA normalizados frente al número de ciclos

En dicha gráfica se muestra que los mayores valores de ESA corresponden a la muestra Pt-0.4-plasma H₂ y estos, al igual que sucede en las restantes muestras, disminuyen suavemente con el número de ciclos. Por otra parte, tanto en las muestras preparadas mediante borohidruro como en aquellas obtenidas mediante reducción con plasma, se evidencia que cuanto mayor es el contenido en metal, menor es el valor de ESA. En principio cabría pensar que este hecho está relacionado con el tamaño de las nanopartículas ya que es un factor crítico dado que puede condicionar la accesibilidad.^[48] Sin embargo, de acuerdo con los datos de la Tabla 2, no parece ser este el factor determinante por cuanto las diferencias de tamaño de las nanopartículas son muy pequeñas: 0.26 nm en el caso de las muestras tratadas con borohidruro y valores de tamaño iguales en las muestras obtenidas mediante plasma (Tabla 2). Una mayor diferencia se encuentra, sin embargo, en el grado de reducción, en particular en las muestras obtenidas mediante plasma de hidrógeno de modo que la muestra Pt-0.8-plasma H₂ tiene un grado de reducción del 8.6 % mientras el de la muestra Pt-0.4-plasma H₂ es de 17.7 %. Por otra parte se evidencia que las muestras

preparadas mediante reducción con plasma presentan mayores valores de ESA que las obtenidas mediante borohidruro. Este hecho podría estar relacionado con una mayor accesibilidad al metal.^[48, 49]

Los valores de ESA normalizados respecto a los valores del primer ciclo se han representado frente al número de ciclos en la Figura 17b. En ella se muestra que las muestras obtenidas mediante tratamiento con NaBH_4 presentan una estabilidad bastante reducida pues dichos valores disminuyen drásticamente con el número de ciclos. Así en el caso de la muestra Pt-0.8- NaBH_4 la disminución después de 1000 ciclos es del orden del 50 % y este porcentaje llega a ser del 30 % en la muestra Pt-0.4- NaBH_4 . Por el contrario, en las muestras obtenidas mediante tratamiento con plasma la disminución después de 1000 ciclos es significativamente menor pues el valor de ESA se reduce solamente un 20 y un 10 % en las muestras, Pt-0.8-plasma H_2 y Pt-0.4-plasma H_2 , respectivamente. Es pertinente comparar estas variaciones del valor de ESA con los valores descritos en la bibliografía para híbridos del tipo Pt/material carbonoso.^[45, 50] Así, en el caso de Pt/VulcanXC-72 (negro de carbón) se ha descrito una disminución del 70 % y en el caso de Pt/MWCNT se han descrito disminuciones de estabilidad comprendidos entre el 40 y 60 %. Estos datos por tanto son indicativos de la gran estabilidad de los materiales híbridos preparados en este trabajo.

4. CONCLUSIONES

Se ha propuesto en este capítulo un proceso de reducción con plasma de hidrógeno el cual resulta tan eficiente como el tradicional procedimiento de reducción con borohidruro sódico y más rápido, pues en 15 minutos de tratamiento se consiguen resultados similares o mejores a los obtenidos con el tratamiento en disolución. Además, presenta la ventaja de no necesitar las manipulaciones típicas (filtrado, lavado y secado) de los procesos en disolución.

En cualquier caso, mediante ambos procesos de reducción se consigue la formación de nanopartículas metálicas de tamaño muy homogéneo soportadas sobre los nanotubos de carbono. Es preciso hacer mención al hecho de que el proceso general que se propone en esta memoria de obtención de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas soportadas, es un proceso muy eficiente que da lugar a partículas metálicas más pequeñas y homogéneas que las que se encuentran actualmente descritas.

Los espectros electrónicos de los materiales híbridos, con nanopartículas metálicas, en la región próxima al nivel de Fermi son típicos de materiales conductores, lo cual contrasta con el espectro de los nanotubos originales. Este cambio en las propiedades electrónicas es debido a la interacción de las nanopartículas metálicas con los nanotubos.

Los materiales híbridos conteniendo las nanopartículas de platino resultan activos en procesos de electrooxidación de metanol, siendo su estabilidad en estos procesos significativamente superior a la descrita para otros catalizadores soportados sobre materiales de carbono.

REFERENCIAS

- [1] Wayne Rasband. *ImageJ*, **Versión 1.49**, National Institutes of Health, USA (2015).
- [2] Marcell Peuckert, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2481-2486.
- [3] Rosa Arrigo, Manfred E. Schuster, Salvatore Abate, Sabine Wrabetz, Kazuhiko Amakawa, Detre Teschner, Maria Freni, Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, Michael Hävecker y Robert Schlögl, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 179-194.
- [4] Víctor K. Abdelkader, Simone Scelfo, Celeste García-Gallarín, M. Godino-Salido, María Domingo-García, F. J. López-Garzón y Manuel Pérez-Mendoza, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16677-16685.
- [5] Yu-Chun Chiang, Min-Kuei Hsieh y He-Hong Hsu, *Thin Solid Films* **2014**, *570*, 221-229.
- [6] Tomoki Yabutani, Geoffrey I. N. Waterhouse, Dongxiao Sun-Waterhouse, James B. Metson, Akiko Iinuma, Le T. X. Thuy, Yohei Yamada, Toshio Takayanagi y Junko Motonaka, *Microchim. Acta* **2014**, *181*, 1871-1878.
- [7] Gaixia Zhang, Dequan Yang y Edward Sacher, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 565-570.
- [8] Kevin T. Chan, J. B. Neaton y Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235430.
- [9] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, den B. van y P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 026803.
- [10] Harman Johll, Hway C. Kang y Eng S. Tok, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 245416.
- [11] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, den B. van y P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195425.
- [12] Jaroslav Granatier, Petr Lazar, Michal Otyepka y Pavel Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3743-3755.
- [13] Thomas Olsen, Jun Yan, Jens J. Mortensen y Kristian S. Thygesen, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 156401.

- [14] A. Venugopal, L. Colombo y E. M. Vogel, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 013512.
- [15] Yu-Qing Wang y Peter M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5427-5436.
- [16] D. Briggs, J. T. Grant in *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications **2003**.
- [17] Wenjing Sun, Zhongqing Liu, Chengfa Jiang, Ying Xue, Wei Chu y Xiusong Zhao, *Catalysis Today* **2013**, *212*, 206-214.
- [18] Xiao H. Yang, Jian W. Guo, Shuang Yang, Yu Hou, Bo Zhang y Hua G. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 614-619.
- [19] L. M. Ombaka, P. Ndungu y V. O. Nyamori, *Catalysis Today* **2013**, *217*, 65-75.
- [20] Bohua Wu, Yinjie Kuang, Xiaohua Zhang y Jinhua Chen, *Nano Today* **2011**, *6*, 75-90.
- [21] Shuangyin Wang, San P. Jiang, T. J. White, Jun Guo y Xin Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18935-18945.
- [22] Yuguo Wang, Naresh Shah y Gerald P. Huffman, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1429-1433.
- [23] Seyedeh Z. Mortazavi, Parviz Parvin, Ali Reyhani, Rasoul Malekfar y Soghra Mirershadi, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1397-1409.
- [24] Kornél Szőri, Robert Puskás, György Szöllősi, Imre Bertóti, János Szépvölgyi y Mihály Bartók, *Catalysis Letters* **2013**, *143*, 539-546.
- [25] Róbert Puskás, Ákos Kukovecz y Zoltán Kónya, *Adsorption* **2013**, *19*, 501-508.
- [26] Chang-Jun Liu, Yue Zhao, Yingzhi Li, Da-Shuai Zhang, Ze Chang y Xian-He Bu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 3-13.
- [27] D. K. Devi, S. V. Pratap, R. Haritha, K. S. Sivudu, P. Radhika y B. Sreedhar, *J Appl Polym Sci* **2011**, *121*, 1765-1773.
- [28] Wenya Xu, Xuzhen Wang, Quan Zhou, Bo Meng, Jiantao Zhao, Jieshan Qiu y Yury Gogotsi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14363-14368.
- [29] Xuan Xu, Yi Li, Yutong Gong, Pengfei Zhang, Haoran Li y Yong Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16987-16990.
-

- [30] Atiweena Krittayavathananon, Pattarachai Srimuk, Santamon Luanwuthi y Montree Sawangphruk, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 12272-12278.
- [31] Ramendra S. Dey y C. R. Raj, *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *62*, 357-364.
- [32] Hui-Hui Zhang, Bin Liu, Jing Wang, Ke Feng, Bin Chen, Chen-Ho Tung y Li-Zhu Wu, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6188-6192.
- [33] Huayu Qian, Huajie Huang y Xin Wang, *J. Power Sources* **2015**, *275*, 734-741.
- [34] Nanting Li, Shaochun Tang y Xiangkang Meng, *Journal of Materials Science & Technology* **2015**, *31*, 30-36.
- [35] Ruey-Shin Juang, Chien-Te Hsieh, Jin-Qiang Hsiao, Han-Tsung Hsiao, Dong-Ying Tzou y Mohammad M. Huq, *J. Power Sources* **2015**, *275*, 845-851.
- [36] Md A. Hoque, Fathy M. Hassan, Drew Higgins, Ja-Yeon Choi, Mark Pritzker, Shanna Knights, Siyu Ye y Zhongwei Chen, *Adv Mater* **2015**, *27*, 1229-1234.
- [37] Fumin Li, Xueqing Gao, Qi Xue, Shuni Li, Yu Chen y Jong-Min Lee, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 065603.
- [38] Nguyen D. Luong, Le H. Sinh, Leena-Sisko Johansson, Joseph Campell y Jukka Seppälä, *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 3183-3186.
- [39] Z. Yuan, M. C. Hanf, R. Stephan, F. Dulot, E. Denys, A. Florentin, W. Harbich y P. Wetzel, *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*, 82-86.
- [40] Liji Hong and Yanfei Hao and Yunyun Yang and Junhua Yuan and Li Niu, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 045604.
- [41] Niancai Cheng, Mohammad N. Banis, Jian Liu, Adam Riese, Xia Li, Ruying Li, Siyu Ye, Shanna Knights y Xueliang Sun, *Adv Mater* **2015**, *27*, 277-281.
- [42] Wenya Song, Zhongxin Chen, Chao Yang, Ziping Yang, Jiapo Tai, Yulong Nan y Hongbin Lu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1049-1057.
- [43] Xiao-Feng Yang, Aiqin Wang, Botao Qiao, Jun Li, Jingyue Liu y Tao Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740-1748.
- [44] Patricia Crespo, Patricia de la Presa, Pilar Marín, Marta Multigner, José M. Alonso, Guillermo Rivero, Félix Yndurain, José M. González-Calbet y Antonio Hernando, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, *25*, 484006.

- [45] Lei Zhao, Zhen-Bo Wang, Xu-Lei Sui y Ge-Ping Yin, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 637-643.
- [46] Zhi Q. Tian, San P. Jiang, Yong M. Liang y Pei K. Shen, *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 5343-5350.
- [47] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini y L. Giorgi, *J. Power Sources* **2002**, *105*, 13-19.
- [48] Yangchuan Xing, *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 19255-19259.
- [49] Marta Sevilla, C. Sanchís, Teresa Valdés-Solís, Emilia Morallón y Antonio B. Fuertes, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2234-2238.
- [50] Mahesh Waje, Wenzhen Li, Zhongwei Chen, Paul Larsen y Yushan Yan, *ECS Transactions* **2007**, *11*, 1227-1233.

I. ESPECTROS DE XPS

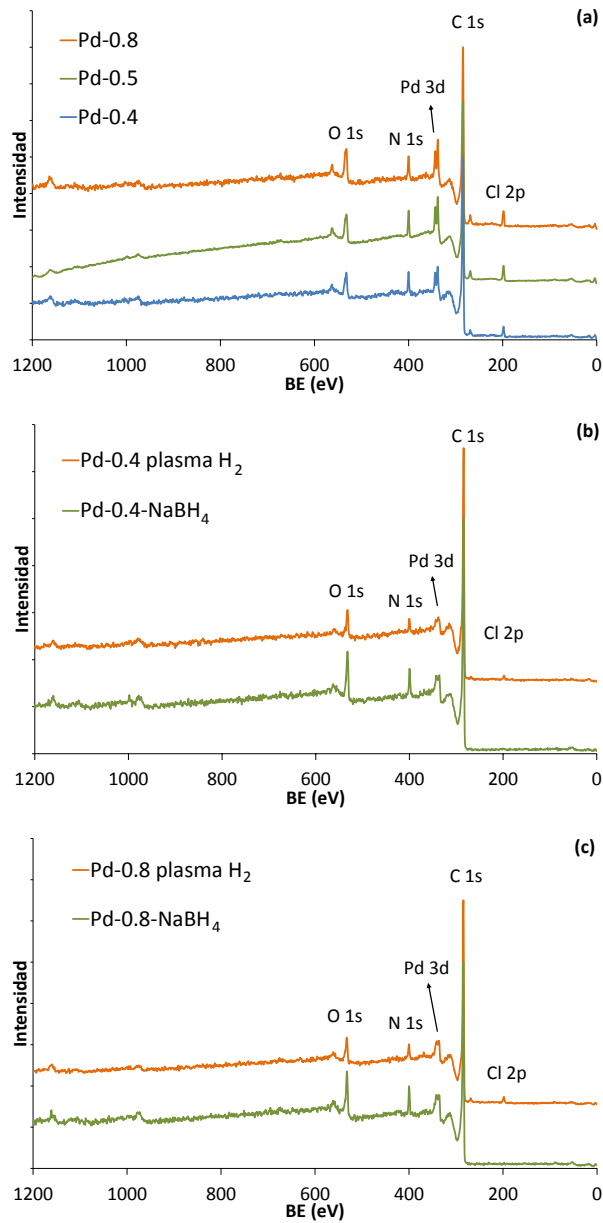


Figura 1. Espectros generales de XPS de (a) Pd-0.4, Pd-0.5 y Pd-0.8; y (b) Pd-0.4 y (c) Pd-0.8 reducidos mediante plasma de H₂ y NaBH₄.

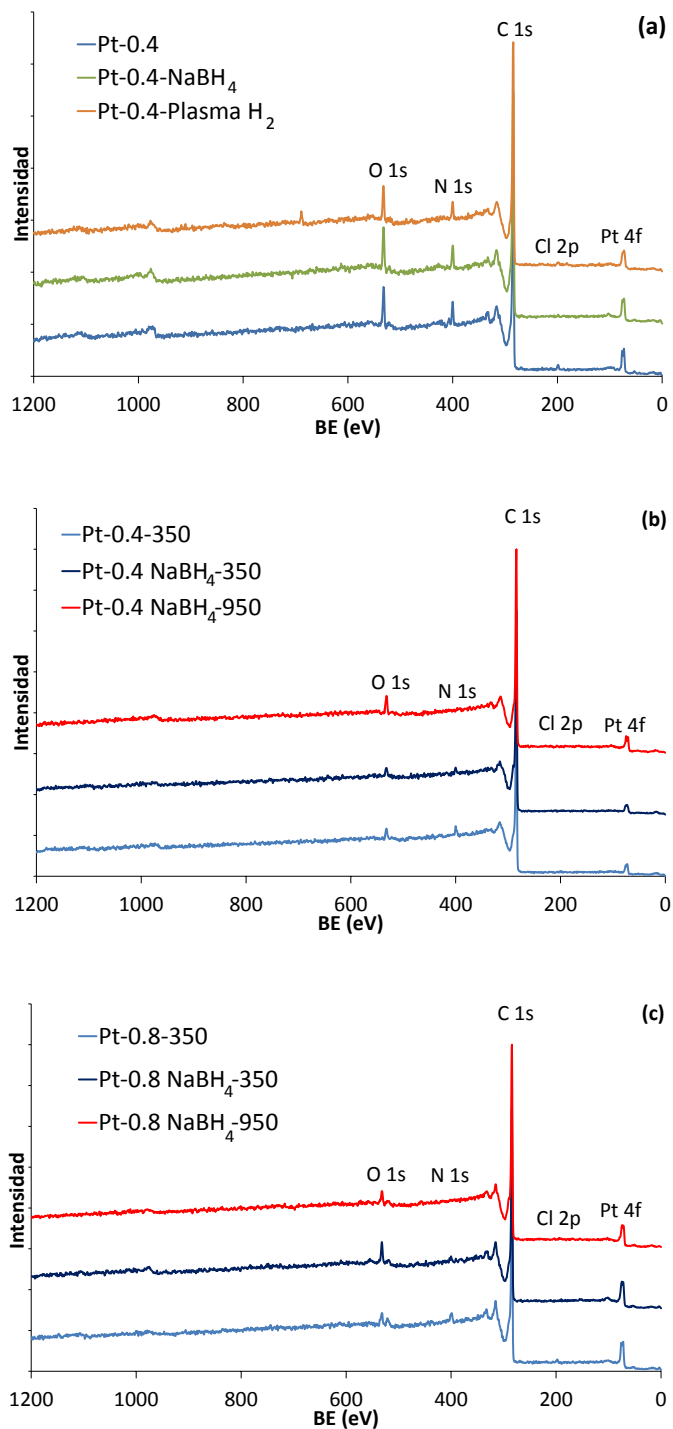


Figura 2. Espectros generales de XPS de las muestras (a) Pt-0.4, Pt-0.4-NaBH₄ y Pt-0.4-Plasma H₂, y de tratamientos térmicos para (b) Pt-0.4 y (c) Pt-0.8.

II. CONTENIDOS ATÓMICOS SUPERFICIALES

Tabla 1. Contenidos atómicos superficiales obtenidos mediante XPS de las muestras con paladio

Muestra	O	C	N	Pd	Cl
Pd-0.4	5.7	87.0	4.1	1.3	1.8
Pd-0.4-NaBH ₄	7.2	85.8	5.1	1.6	0.4
Pd-0.4-Plasma H ₂	3.8	92.2	2.3	1.0	0.7
Pd-0.5	6.4	83.6	5.1	2.0	2.8
Pd-0.5-NaBH ₄ (T _{amb})	6.0	88.6	4.1	1.4	0.0
Pd-0.5-NaBH ₄ (T=70)	4.1	91.6	3.2	1.2	0.0
Pd-0.5-Plasma H ₂ (0.5)	6.1	84.9	5.0	1.8	2.3
Pd-0.5-Plasma H ₂ (5)	5.2	88.7	3.1	1.3	1.6
Pd-0.5-Plasma H ₂ (15)	5.2	89.8	2.5	1.3	1.1
Pd-0.5-Plasma H ₂ (30)	7.2	89.1	1.6	1.2	0.8
Pd-0.8	7.2	82.9	5.2	2.2	2.6
Pd-0.8-NaBH ₄	7.0	86.7	4.6	1.7	0.0
Pd-0.8-Plasma H ₂	4.1	90.1	2.9	1.6	1.4

Tabla 2. Contenidos atómicos superficiales obtenidos mediante XPS de las muestras con platino

Muestra	O	C	N	Pt	Cl
Pt-0.4	5.2	88.8	4.5	0.9	0.7
Pt-0.4-350	1.8	95.4	2.4	0.4	0.0
Pt-0.4-NaBH ₄	5.6	89.2	4.4	0.8	0.0
Pt-0.4-NaBH ₄ -350	1.6	96.6	1.5	0.4	0.0
Pt-0.4-NaBH ₄ -950	3.1	96.2	0.0	0.7	0.0
Pt-0.4-Plasma H ₂	4.4	90.7	3.2	0.8	0.9
Pt-0.8	5.4	85.4	4.8	1.6	2.8
Pt-0.8-350	2.4	92.6	2.7	1.2	1.1
Pt-0.8-NaBH ₄	6.9	86.6	4.6	1.4	0.5
Pt-0.8-NaBH ₄ -350	3.7	93.7	1.3	1.3	0.0
Pt-0.8-NaBH ₄ -950	2.6	96.3	0.0	1.1	0.0
Pt-0.8-Plasma H ₂	4.3	89.3	4.4	1.3	0.7

III. ESPECTROS DE XPS EN LA ZONA DE BAJA ENERGÍA

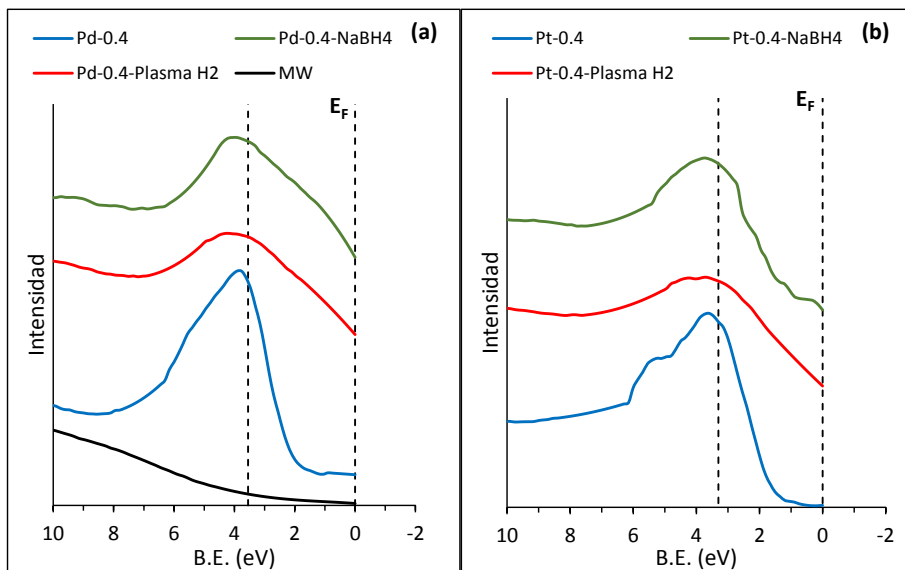


Figura 3. Espectros de XPS correspondientes a la zona de baja energía de ligadura de las muestras con un contenido de (a) $0.4 \text{ mmol Pd} \cdot \text{g}^{-1}$ y (b) $0.4 \text{ mmol Pt} \cdot \text{g}^{-1}$ sometidas a tratamientos de reducción (en (a) se incluye como referencia la muestra original MW).

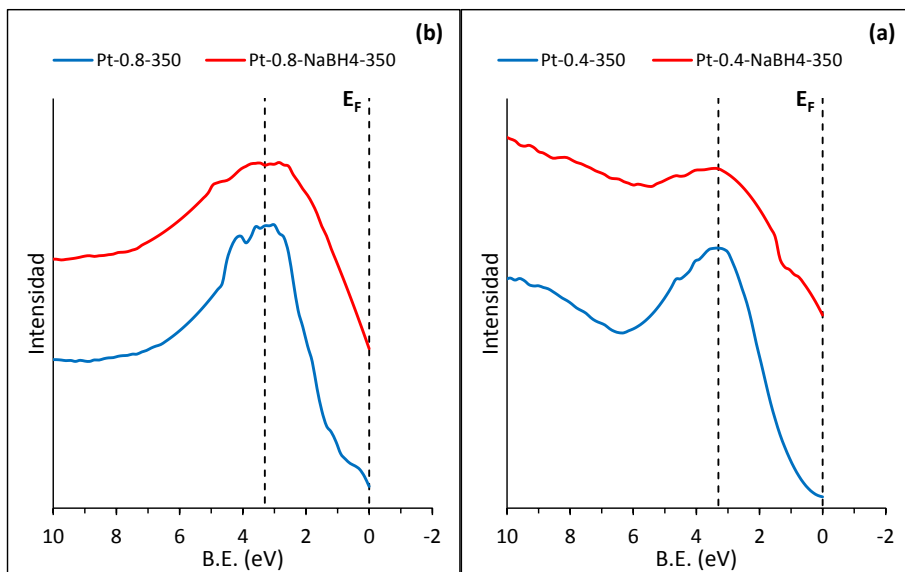


Figura 4. Espectros de XPS correspondientes a la zona de baja energía de las muestras (a) Pt-0.4 y (b) Pt-0.8 sometidas a tratamientos de reducción con etapa térmica

IV. ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUCIÓN DE Pd 3d y Pt 4f

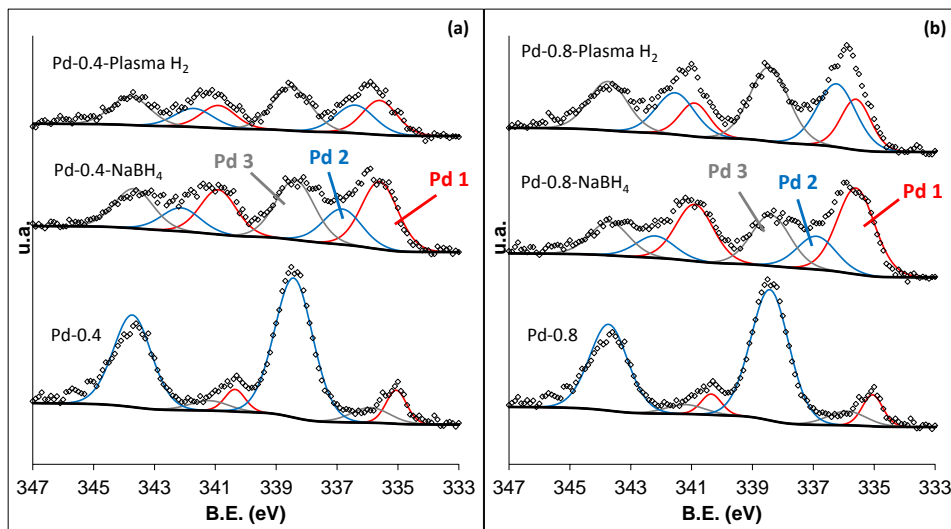


Figura 5. Espectros XPS de alta resolución de Pd 3d sobre las muestras de (a) 0.4 mmol Pd · g⁻¹ y (b) 0.8 mmol Pd · g⁻¹ así como las resultantes de los procesos de reducción elegidos

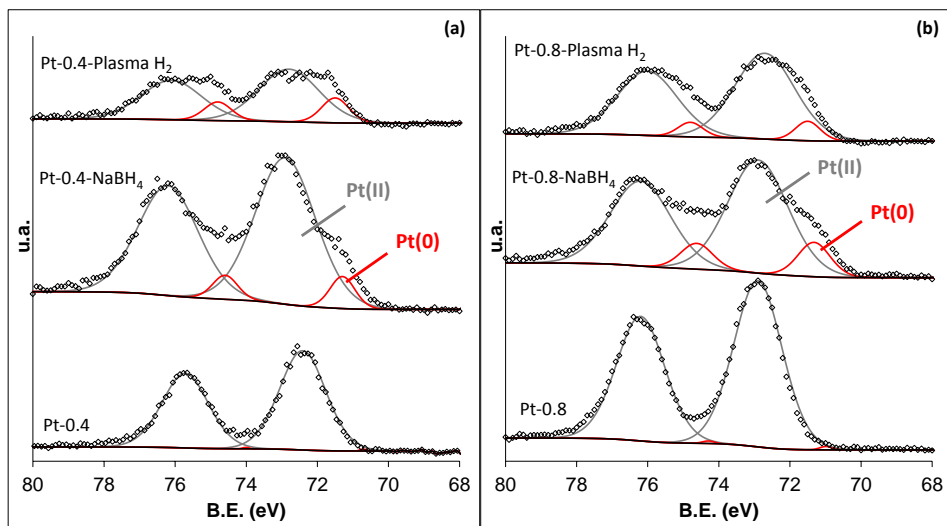


Figura 6. Espectros XPS de alta resolución de Pt 4f sobre las muestras de (a) 0.4 mmol Pt · g⁻¹ y (b) 0.8 mmol Pt · g⁻¹ así como las resultantes de los procesos de reducción elegidos

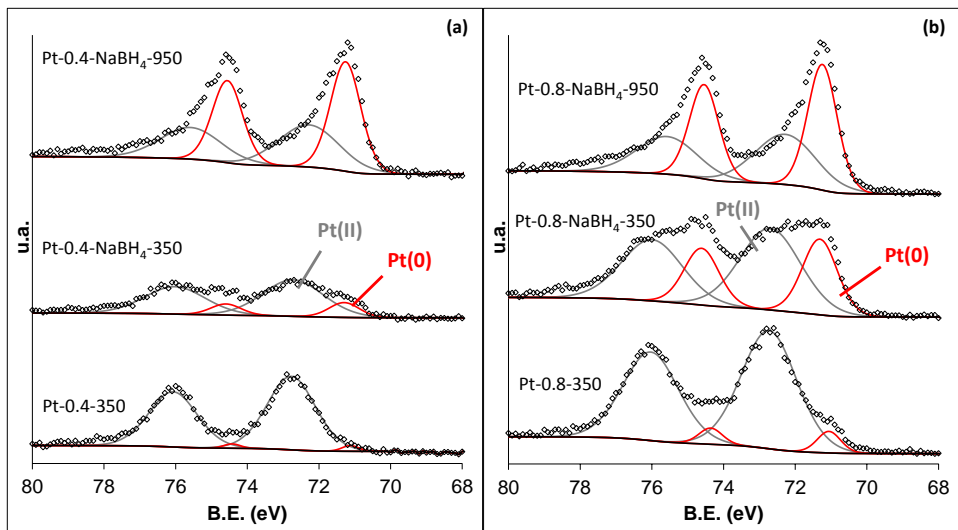


Figura 7. Espectros XPS de alta resolución de Pt 4f sobre las muestras de (a) 0.4 mmol · Pt g⁻¹ y (b) 0.8 mmol Pt · g⁻¹ sometidos a procesos de reducción con etapa térmica

V. VOLTAGRAMAS CÍCLICOS

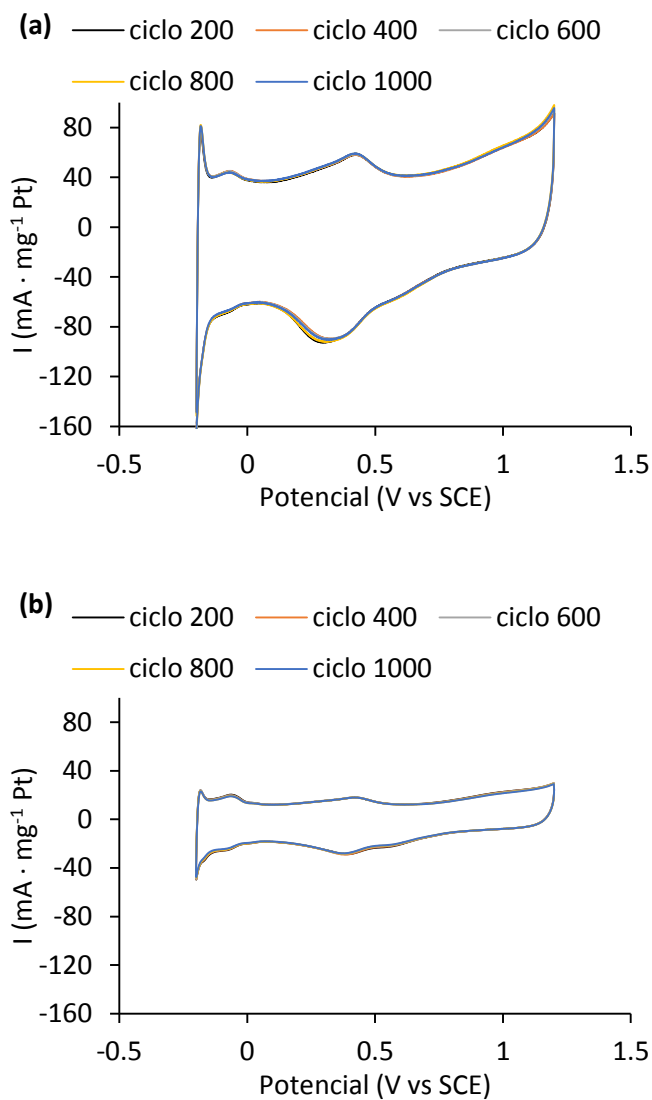


Figura 8. Voltagramas cíclicos de las muestras (a) Pt-0.4-Plasma H₂ y (b) Pt-0.8-Plasma H₂. Se representan las correspondientes a los ciclos 200, 400, 600, 800 y 1000.

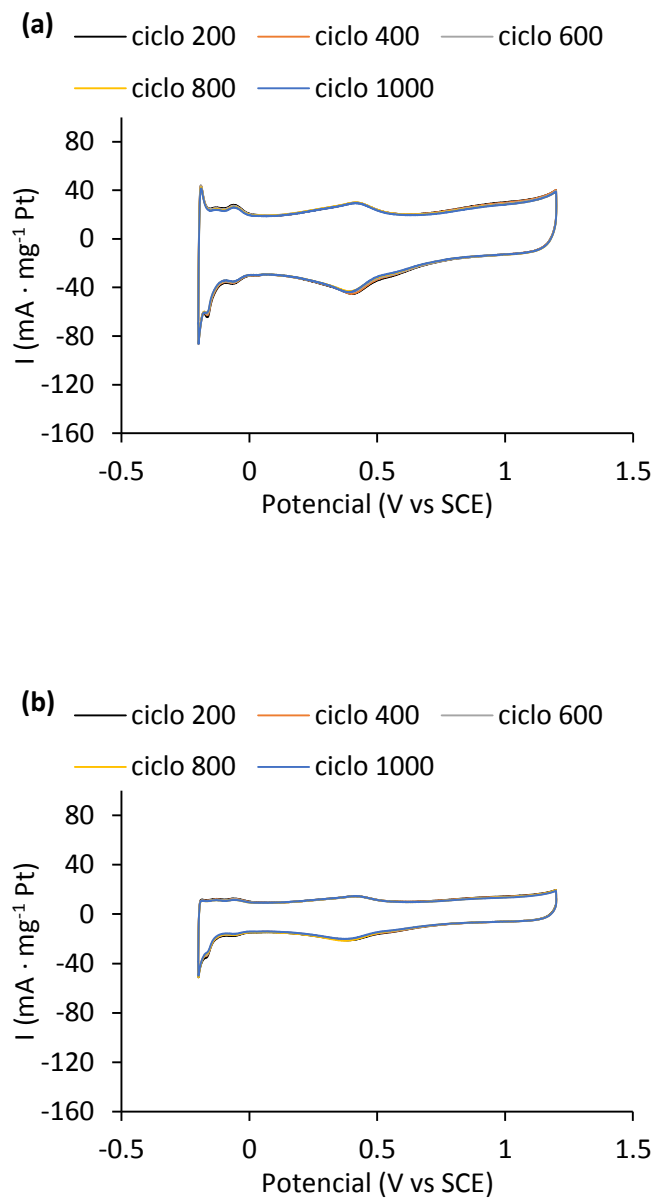


Figura 9. Voltagramas cíclicos de las muestras (a) Pt-0.4-NaBH₄ (b) Pt-0.8-NaBH₄. Se representan las correspondientes a los ciclos 200, 400, 600, 800 y 1000.

6. CONCLUSIONES

Los datos expuestos a lo largo de esta memoria permiten obtener las siguientes conclusiones:

- De los tres métodos de oxidación de los materiales carbonosos que se han empleado, el plasma frío de oxígeno es el más eficiente, si bien parte del oxígeno fijado es lábil.
 - Los grados de funcionalización con oxígeno del CB son mayores que los de los MWCNT debido a la mayor reactividad del primero.
 - Los procesos de ozonización fijan los grupos oxigenados en irregularidades y defectos de los materiales carbonosos mientras que el plasma de oxígeno lo hace además en las paredes de los nanotubos y en las láminas grafénicas del negro de carbono.
 - Las estructuras de los materiales carbonosos resultan escasamente alteradas por los procesos de oxidación.
 - El tratamiento de los materiales carbonosos a temperatura suave con disoluciones metanólicas de poliaminas permite la fijación de HBPEI en estos materiales.
 - Las cantidades de poliaminas fijadas en los materiales carbonosos oxidados dependen del contenido en oxígeno de estos materiales.
-

CONCLUSIONES

- Las cantidades de HBPEI fijadas en las muestras oxidadas mediante plasma son inferiores a lo esperable debido a la inestabilidad de parte de los grupos oxigenados fijados.
- El grado de funcionalización por unidad de superficie con HBPEI es mayor en CB que en MWCNT de acuerdo con la mayor reactividad del primero.
- La fijación de las poliaminas a los materiales carbonosos se produce principalmente a través de grupos imina e imida.
- Las características complejantes y ácido-base de las HBPEI se pueden describir adecuadamente tomando el fragmento de dietilentriamina como unidad elemental.
- Las características complejantes y ácido-base de las HBPEI se mantienen en los híbridos formados por los materiales de carbono y las poliaminas.
- Las capacidades de adsorción por los materiales híbridos de los iones metálicos están determinadas por las constantes de equilibrio de los complejos ion metálico-poliamina.
- Los grados de reducción de paladio son mayores que los de platino. Además estos grados son independientes del contenido en metal del híbrido.
- El procedimiento descrito en esta memoria permite obtener nanopartículas metálicas muy pequeñas ($\leq 1\text{nm}$) soportadas sobre MWCNT.

ANEXO I. APORTACIONES

I. PUBLICACIONES EN REVISTAS

- **Chem. Commun.** 51 (2015) 3907-3910: ATP dephosphorylation can be either enhanced or inhibited by pH-controlled interaction with a dendrimer molecule (C. Bazzicalupi, A. Bianchi, C. Giorgi, M. Savastano, F. Morales-Lara).
- **J. Phys. Chem. C** 117 (2013) 11647-11655: Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Ozone at Basic pH. Comparison with Oxygen Plasma and Ozone in Gas Phase (F. Morales-Lara, M.J. Pérez-Mendoza, D. Altmajer-Vaz, M. García-Román, M. Melguizo, F.J. López-Garzón, M. Domingo-García).

II. COMUNICACIONES A CONGRESOS

- **Annual World Conference on Carbon 2015.** Functionalization of Carbon Black with Hyperbranched Polyethyleneimine. Dresden (ALEMANIA). Comunicación oral aceptada (2015).
- **XIII Congreso Nacional de Materiales.** Effective preparation of MWCNT-supported, small-sized (<2.0nm) Pd and Pt nanoparticles. Barcelona. Comunicación oral (2014).
- **XII Reunión del Grupo Español del Carbón.** Preparación de materiales híbridos nanotubos de carbono/polietilenimina para la captura de iones metálicos. Madrid. Póster (2013).

PUBLICACIONES

- **Euromat 2013.** Comparing the multi-walled carbon nanotube functionalization produced by oxygen plasma and ozone in basic solutions and in gas phase. Sevilla. Póster (2013)
- **Annual World Conference on Carbon 2012.** Preparation of Hybrid Materials by Functionalization of Carbon Nanotubes with Poly(ethylene imine)s. Cracovia (POLONIA). Comunicación oral (2012).
- **XI Reunión del Grupo Español del Carbón.** Oxigenación de nanotubos de carbono y de un negro de carbón. Badajoz. Comunicación oral (2011).