

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología

Tesis Doctoral

# **Amino-funcionalización de óxido de grafeno (GO) y nanocompuestos GO/SiO<sub>2</sub>. Evaluación de captura de CO<sub>2</sub>.**

Marina González Barriuso

Dirigida por:

Dra. Carmen Blanco Delgado

Dr. Ángel Yedra Martínez



Escuela de Doctorado de la Universidad de Cantabria

**Santander 2020**



*Para Papá con mucho amor*



## Agradecimientos

---

Deseo expresar mi agradecimiento a la Universidad de Cantabria y el Centro Tecnológico de Componentes (CTC) por facilitarme la realización de la presente tesis como proyecto de desarrollo experimental N° 51.DI03.648. Agradecer en especial la concesión de la “Ayuda para el Desarrollo del Programa de Doctorados Industriales 2014 de la Universidad de Cantabria” asociada a dicho proyecto.

Agradecer a los directores de la tesis, la Doctora Carmen Blanco, Catedrática de Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, y al Doctor Ángel Yedra, Responsable del Área de Materiales Avanzados y Nanomateriales del Centro Tecnológico CTC, por todo el apoyo, la orientación y la paciencia recibida para la realización de la misma. Así mismo, agradecer a la Doctora Carmen Pesquera, tutora de la tesis, todas sus notas y sus consejos.

Agradecer al Grupo de Química Inorgánica, en especial a los Doctores Fernando González y Lorena González, del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la UC. A Carmen Manteca, Laura M. Soriano y Lucia Pérez del Área de Materiales Avanzados y Nanomateriales del CTC por todos los buenos ratos de laboratorio.

Gracias a Jorge, Tania, Belén, Carlos y Nerea. El que vosotros os animarais a vuestras propias aventuras de tesis me inspiró a sumergirme en la mía, y a la vez, me habéis hecho sentir que no estaba sola.

A las niñas del cole; Laura, Sara, Bea, Ana y Noelia que siempre están dispuestas a compartir una sonrisa y un café, y a preguntarme por una tesis que no entienden muy bien.

A Elena y a la abuela que me demuestran su cariño siempre que pueden.

Gracias a Blanca por estar siempre, aun cuando no está. A Nacho, por organizarme un despacho en casa nada más empezar la tesis, y a Julia, por transformar ese despacho en habitación infantil.

Gracias a mi madre, por poner su tiempo a disposición de su nieta, su hija y su yerno. Por participar de las conversaciones sobre grafeno, quimisorción, funcionalización, carbamato o cualquier otra gran palabra aquí escrita, durante la hora de comer.

Y, por último, gracias a mi padre. Papá, no hay palabras para expresar el esfuerzo y la preocupación que sé que ha supuesto esta aventura científica que por fin se acaba.



# Capítulo 1.

## Introducción

---

### Introducción

Las iniciativas de captura de CO<sub>2</sub> vienen potenciadas por la creciente preocupación sobre los efectos nocivos de la emisión de éste y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera y el papel que juegan en el cambio climático del planeta. Esta problemática se encuentra enmarcada dentro de las investigaciones sobre materiales para la captura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). En esta tesis se busca encontrar un material adsorbente y selectivo al CO<sub>2</sub> que mejore los existentes en la bibliografía, gracias al uso de materiales grafénicos y de sílice. Para ello, el capítulo, se encuentra dividido en tres secciones. En la primera sección se expone cuál es la problemática sobre la que se plantea dar solución, las posibles soluciones de mitigación de la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera a consecuencia del uso de combustibles fósiles: CCS (captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>) y CCC (captura y conversión de CO<sub>2</sub>); y los tipos de procesos y materiales que existen en la bibliografía para poder llevarlos a cabo. Por último, se presentan los materiales elegidos para este trabajo: sus características y las razones que han llevado a seleccionarlos para este fin. En la segunda sección, se resumen los objetivos de esta Tesis, y en la tercera sección se expone cual es la organización de esta tesis.

### Contenido

---

1.1 Antecedentes .....	8
1.1.1 Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub> (CCS) y captura de carbono y conversión (CCC) .....	9
1.1.2 Materiales silícicos mesoporosos .....	12
1.1.3 Materiales de grafeno .....	13
1.1.4 Composites de sílice mesoporosa y materiales de grafeno .....	15
1.2 Objetivos .....	16
1.3 Organización de la tesis .....	16
Referencias.....	17

---

## 1.1 Antecedentes

Los problemas energéticos y medioambientales son dos de los mayores retos a los que se enfrenta la sociedad actual. Los combustibles fósiles son armas de doble filo que requieren un delicado equilibrio entre beneficio y perjuicio. Por un lado, son fuentes de energía versátiles; donde el petróleo y el gas natural engloban el 90% de las necesidades energéticas actuales, haciendo posibles muchas actividades económicas y numerosas aplicaciones. Las ventajas de éstos son: su disponibilidad en distintos estados físicos (gas, líquido y sólido), su alta densidad energética y su portabilidad. Por otro lado, el alarmante aumento de los problemas del cambio climático se debe a las emisiones masivas de gases de efecto invernadero a la atmósfera debido al uso de éstos combustibles. Los gases de efecto invernadero más relevantes son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ) y el óxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [Martins 2017]. La combustión de un gramo de carbono de cualquier combustible fósil libera aproximadamente 3,5g de  $\text{CO}_2$  [Mikkelsen 2010]. Para conseguir frenar el constante aumento de la temperatura global del planeta entre 2,0-2,4°C anuales, la emisión mundial de  $\text{CO}_2$  se debe reducir en un 50-80% para el 2050 desde el año 2000 [Metz 2001].

La reducción de emisiones de  $\text{CO}_2$ , en particular para consumidores energéticos a gran escala, tiene cinco posibles frentes de actuación: la mejora de la eficiencia energética, el uso de energías renovables o energía nuclear, cambiar a combustibles con menor concentración de carbono (como por ejemplo usar gas natural en lugar de carbón), la gestión de la huella de carbono, el ecodiseño (optimización de productos y procesos) y la captura de  $\text{CO}_2$ . Para este último caso, tras la captura, purificación y compresión del  $\text{CO}_2$ , éste se envía para su almacenamiento físico a depósitos geológicos, para secuestro oceánico de  $\text{CO}_2$ , o para usos industriales limitados (por ejemplo; procesamiento de mineral y compañías de producción de refrescos). Esto es lo que se denomina CCS (del inglés *carbon capture and sequestration*). Sin embargo, estos sistemas de almacenamiento no son soluciones definitivas al problema.

Por ello, se propone la transformación química del  $\text{CO}_2$  como solución más realista. Esta propuesta de recuperar el  $\text{CO}_2$  para sintetizar productos útiles puede conseguir la reducción sustancial de las emisiones de este gas de efecto invernadero, y se conoce como captura de carbono y conversión (CCC, del inglés *carbon capture and conversion*) [Najafabadi 2015]. Los beneficios económicos de la producción de compuestos químicos valiosos a partir de  $\text{CO}_2$  promueven iniciativas científicas para avanzar en esta dirección.

En los últimos años se han desarrollado numerosos trabajos encaminados a la captura y retención de  $\text{CO}_2$  reversible. Es decir, el gas se captura y retiene para su posterior liberación y transformación, ya que en combinación con hidrógeno (o metano), el  $\text{CO}_2$  se puede convertir en combustibles de alta densidad perfectamente compatibles con las infraestructuras energéticas actuales.

En la actualidad existe un gran consenso a nivel mundial en que la nanotecnología nos llevará a una segunda revolución industrial en el siglo XXI. La nanotecnología abarca la ciencia, ingeniería y tecnología en la escala nanométrica. En general, el empleo de

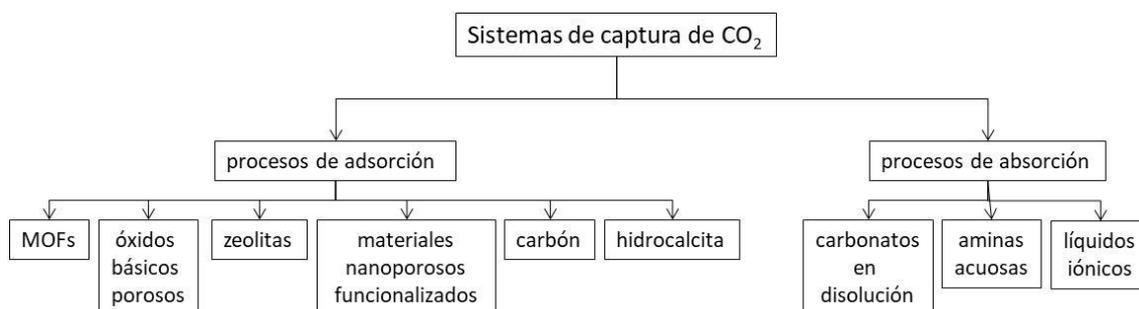
materiales nanoestructurados o nanoporosos, como adsorbentes, reduce potencialmente los costes asociados a la captura de CO<sub>2</sub>, como consecuencia principalmente de la elevada relación superficie/volumen que presentan, haciendo que los procesos de adsorción sean muy eficientes.

### 1.1.1 Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS) y captura de carbono y conversión (CCC)

La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS, del inglés *carbon capture and sequestration*) es una solución de mitigación a la emisión de este gas debido al uso de combustibles fósiles. Este sistema se encuentra ampliamente comentado en la bibliografía [Gambhir 2019, Silva 2019, Yan 2020, Wu, M. 2020, Rahman 2017]. La CCS es una alternativa muy prometedora para la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero.

Los procesos de CCS tienen tres componentes principales: captura de CO<sub>2</sub> producido por la combustión de combustibles fósiles, transporte del CO<sub>2</sub> a su lugar de almacenamiento, y almacenamiento de CO<sub>2</sub> en largos periodos de tiempo, en vez de ser emitido a la atmósfera.

Existen dos tipos de sistema de captura de CO<sub>2</sub>: captura mediante procesos de adsorción y captura mediante procesos de absorción, véase figura 1.1.



**Figura 1.1. Esquema sobre los diferentes sistemas de captura de CO<sub>2</sub>.**

La captura mediante procesos de adsorción consiste en el atrape o retención de las moléculas de CO<sub>2</sub> en la superficie de un sólido. Este fenómeno puede ser mediante fisisorción o quimisorción. En la fisisorción la retención del material se debe a fuerzas de Van der Waals mientras que, en la quimisorción se forma un enlace químico. Algunos de los materiales utilizados para este fin son los MOFs (estructuras organometálicas, del inglés *metal-organic framework*) [Ghanbari 2020], zeolitas [Wang 2017, Kumar 2020], carbón activo [Li 2017], hidrotalcita [Walspurger 2011, Miguel 2014] o materiales mesoporosos funcionalizados [Zhao, Y. 2019, Zhao P. 2019].

En contraposición con los procesos de adsorción, la absorción es un fenómeno de volumen. Se trata de una operación que consiste en separar mediante un disolvente líquido una mezcla de gases. Para la captura de CO<sub>2</sub> se conocen distintos disolventes: líquidos iónicos [Li 2019], aminas [Kalatjari 2019, Li 2020] o carbonatos [Borhani 2015, Behr 2013] en disolución acuosa. Por ejemplo, en centrales térmicas en las que se usan

procesos de absorción utilizan tres tecnologías diferentes: captura pre-combustión, captura postcombustión y la oxicomustión.

La captura pre-combustión se basa en la habilidad de gasificar cualquier tipo de combustible fósil con oxígeno o aire y/o vapor para producir un gas sintetizado (syngas) o un gas combustible compuesto de monóxido de carbono e hidrógeno. Después se añade vapor de agua y la mezcla se pasa por una serie de camas catalíticas tras las que el CO<sub>2</sub> puede ser separado produciéndose un gas combustible rico en hidrógeno. Este hidrógeno se puede enviar a una turbina para producir energía o se puede usar en celdas de hidrógeno como combustible en el transporte de vehículos.

En la captura post-combustión, el CO<sub>2</sub> se separa de la corriente de gases antes de que sean emitidos a la atmósfera. El método más comercial para ello es la depuración con aminas que está basado en el tratamiento de la corriente de gas mediante aminas. Este tratamiento se hace mediante soluciones acuosas aminadas [Gibbins 2008]. El CO<sub>2</sub> retirado mediante la disolución aminada se seca y se comprime para reducir su volumen antes de ser transportado a una instalación segura.

A pesar de que la energía necesaria en los sistemas de pre-combustión es, más o menos, del orden de la mitad de la requerida en los sistemas de post-combustión, los sistemas de pre-combustión requieren mayor cantidad de agua [Eldardiry 2018]. En ambos casos la cantidad de agua y energía requeridas son muy altas.

Por último, en la oxicomustión se usa oxígeno puro en la combustión en vez de aire, lo que produce una corriente de gas prácticamente compuesta de CO<sub>2</sub> y vapor de agua, que puede ser separada y limpiada con relativa facilidad durante el proceso de compresión.

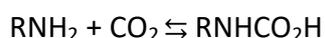
Después de ser capturado el CO<sub>2</sub> se comprime hasta transformarse en un fluido supercrítico para poder transportarlo a una localización adecuada para su almacenamiento a largo plazo. Para seleccionar estos lugares de almacenamiento se tienen en cuenta múltiples factores: volumen, pureza y porcentaje de CO<sub>2</sub>; distancia entre la fuente y el lugar de almacenamiento; existencia de aguas subterráneas; y seguridad de la localización [Eldardiry 2018]. Entre las distintas opciones que existen para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> se incluyen la inyección de CO<sub>2</sub> en el océano, o más comúnmente el uso de formaciones geológicas como reservorios naturales, en éstos casos el CO<sub>2</sub> debe ser inyectado a profundidades mayores de 1Km.

El almacenamiento a largo plazo de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> presenta varios retos medio ambientales a tener en cuenta. En el caso de la inyección de cantidades masivas de CO<sub>2</sub> en las profundidades de los océanos puede suponer un cambio en los ecosistemas marinos enorme, sin ir más lejos, puede suponer un cambio en el pH del agua o el desplazamiento de la solubilidad de otros gases en el agua necesarios para la vida en los océanos. En el caso de usos de reservorios geológicos habría que considerar la estabilidad de los mismos [Alcalde 2018], la posibilidad de filtraciones a aguas subterráneas o contaminación directa del suelo [Thomas 2018].

Es aquí, frente a éstos problemas, donde se postulan nuevas alternativas como la captura de carbono y conversión (CCC, del inglés *carbon capture and conversion*).

Donde el CO<sub>2</sub> es capturado y reconvertido en sustancias químicas útiles, proporcionándole un valor añadido. Los sistemas CCC buscan enlazar la captura de CO<sub>2</sub> con su posterior revalorización. Por ejemplo, su transformación en monóxido de carbono, metanol, ácido fórmico u otros hidrocarburos [Jhong 2013].

Además, dependiendo de la aplicación: centrales termoeléctricas, transporte, industria cementera, etc, se requieren distintos sistemas de captura de CO<sub>2</sub>. En el caso de las centrales térmicas ya se han explicado algunas posibilidades, pero éstas no son adaptables a todas las necesidades del mercado y tienen grandes desventajas, tal y como se ha ido comentando previamente, como su alto coste energético y la elevada cantidad de agua necesaria. De ahí, que exista una bibliografía especializada en procesos de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub> [Ünveren 2017, Najafabadi 2015, Chen 2014]. Comparados con los procesos de absorción basados en solventes líquidos, los procesos de adsorción son energéticamente más eficientes para la captura de CO<sub>2</sub> en flujos de gases [Chen 2014]. Sin embargo, la adsorción de CO<sub>2</sub> basada en adsorbentes sólidos como zeolitas, carbón activo y MOFs es únicamente aplicable a bajas temperaturas, ya que al aumentar la temperatura se produce un rápido descenso de sus capacidades de captura, y es poco selectiva al CO<sub>2</sub>. Mientras que los óxidos básicos porosos y la hidrotalcita son capaces de retener CO<sub>2</sub> a altas temperaturas pero, tienen un bajo rendimiento cíclico o requieren temperaturas altas para la desorción del CO<sub>2</sub>. El comportamiento y eficacia en la captura de CO<sub>2</sub> de estos sólidos se puede mejorar introduciendo un grupo funcional con afinidad a éste gas. Esta afinidad la puede aportar fácilmente los grupos amina que en presencia de CO<sub>2</sub> forman carbamatos. Estos materiales funcionalizados suelen combinar las ventajas de los soportes sólidos porosos y de los grupos amina: alta superficie específica, volumen de poro y alta afinidad por el CO<sub>2</sub>. La reacción de formación del carbamato se lleva a cabo en dos pasos: 1) la formación de zwitteriones entre los grupos amina y el CO<sub>2</sub>, 2) la formación de carbamatos. El esquema de reacción se indica a continuación:



En las tres últimas décadas el grupo de investigación de Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, en el que se ha realizado el trabajo de la presente Memoria, ha llevado a cabo el estudio, modificación y funcionalización de materiales silícicos, microestructurados y nanoestructurados, naturales o sintéticos y su aplicación como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores metálicos. Por otro lado, el CTC lleva años trabajando con materiales grafénicos en diferentes aplicaciones industriales. En las mismas, es necesario una selección y una adaptación del material grafénico mediante modificación química para obtener una mayor eficacia en las aplicaciones.

La presente tesis pretende profundizar en el uso de distintos materiales para la captura de CO<sub>2</sub>. Por un lado, se estudian dos materiales mesoporosos, concretamente los materiales silícicos MCM-41 (de las siglas en inglés *Mobil Composition of Matter No. 41* o *Mobil Crystalline Material No.41*) y SBA-15 (de las siglas en inglés *Santa Barbara Amorphous*). Además, se proponen materiales de grafeno, concretamente, óxido de grafeno para este mismo propósito. Por último, este trabajo propone la síntesis de composites de sílice mesoporosa y materiales grafénicos (óxido de grafeno

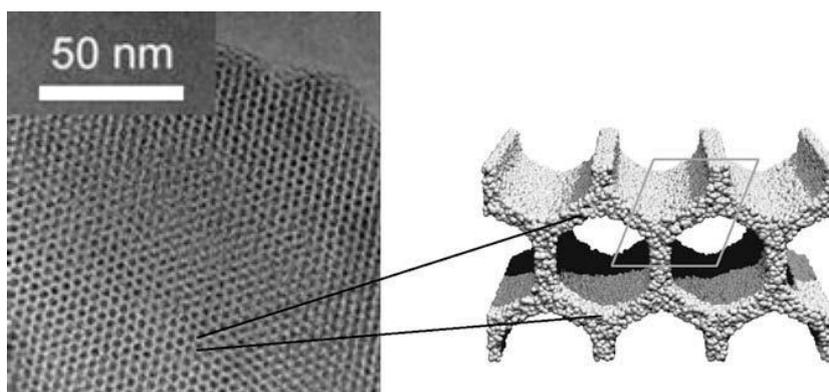
y óxido de grafeno reducido), combinando así los dos tipos de materiales estudiados previamente.

Todos estos materiales propuestos requieren un tratamiento previo de amino-funcionalización para otorgarles la capacidad de adsorber CO<sub>2</sub> selectivamente. Esta modificación superficial se lleva a cabo mediante reacciones químicas y ello es posible debido a la reactividad de las distintas superficies y su elevada relación superficie/volumen.

### 1.1.2 Materiales silícicos mesoporosos

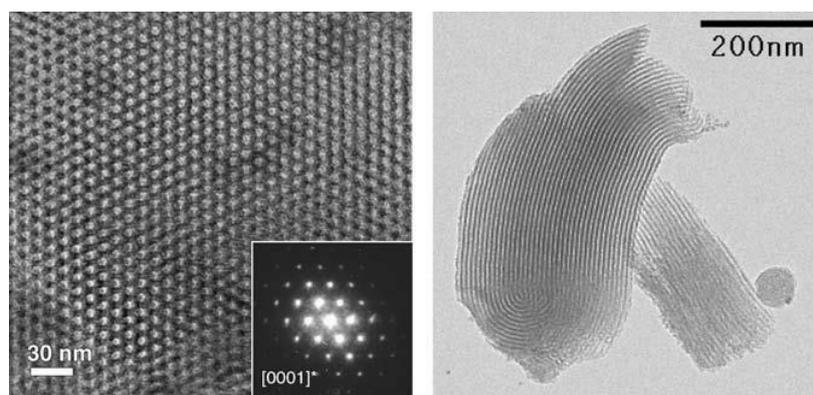
Los materiales silícicos mesoporosos son materiales sólidos compuestos por óxido de silicio cuyo tamaño de poros se encuentra entre 2 y 50nm. En el presente trabajo se estudia la funcionalización de dos tipos de sílice mesoporosa: MCM-41 y SBA-15.

El MCM-41 es una estructura formada por poros hexagonales de óxido de silicio, principalmente. Los poros son muy uniformes lo que deriva en una distribución de tamaño de poro estrecha. Estos poros pueden tener diámetros de entre 1,5 y 20nm [Meynen 2009]. Dichos poros son unidireccionales, con orientación longitudinal en el orden de los micrómetros, y se organizan en estructura de panal de abeja. Es decir, los poros tienen estructura hexagonal (grupo espacial de simetría: p6m), véase figura 1.2. Además, las paredes de los poros son bastante delgadas con espesores entre 1 y 1,5nm. Esta delgadez en sus paredes de poro deriva en una baja estabilidad química e hidrotermal. Todos estos parámetros son los causantes de que su superficie específica este por encima de los 1200m<sup>2</sup>/g [Meynen 2009].



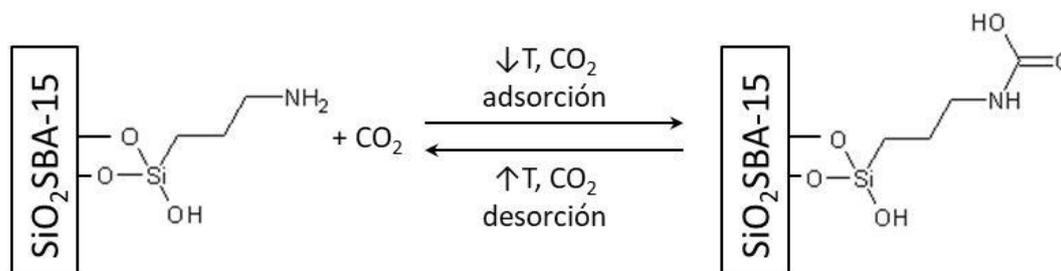
**Figura 1.2. Imagen de TEM de la estructura de panal de abeja del MCM-41 y la representación esquemática de la forma hexagonal de sus poros [Meynen 2009].**

El SBA-15 es una combinación de material micro- y mesoporoso de óxido de silicio cuyos poros tienen también estructura hexagonal. El tamaño de los mesoporos se encuentra en el rango de 4 a 14nm mientras que el de los microporos puede variar entre los 0,5 y los 3nm y depende de las condiciones de síntesis. Este material presenta paredes de poro gruesas de entre 3 y 6nm [Meynen 2009] y de naturaleza amorfa que son responsables de la alta estabilidad hidrotermal de este material en comparación con el MCM-41. Cuando la longitud de los poros es suficientemente larga se puede apreciar que son de naturaleza curva, tal y como se observa en la figura 1.3.



**Figura 1.3. Imagen de TEM y patrón de difracción del SBA-15 [Meynen 2009].**

Tal y como se ha comentado previamente, el rendimiento de la captura de  $\text{CO}_2$  de éstos materiales se mejora considerablemente introduciendo grupos amino en su superficie porosa. Ya que introduciendo este tipo de grupos funcionales se generan composites de adsorción selectiva al  $\text{CO}_2$ , ácido débil frente a un grupo básico. Este tipo de adsorción es lo que se denomina quimisorción. Esta quimisorción consiste en la reacción química reversible de las moléculas de  $\text{CO}_2$  con los grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ) para la formación de carbamatos (véase figura 1.4).



**Figura 1.4. Esquema de la reacción de quimisorción entre los grupos amino y las moléculas de  $\text{CO}_2$ .**

Estos grupos amino se pueden incorporar en un material mesoporoso mediante funcionalización directa, o tras la síntesis del material utilizando métodos de impregnación física o métodos químicos. Los materiales así modificados combinan las ventajas de la selectividad al  $\text{CO}_2$  con una alta relación superficie/volumen de forma que se mejoran la transferencia de masa, las cinéticas de adsorción y la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  reduciéndose las necesidades energéticas del proceso de regeneración del adsorbente [Chen 2014].

### 1.1.3 Materiales de grafeno

El grafeno es la estructura carbonosa más novedosa. Es una lámina de espesor atómico bidimensional (2D) que consiste en un teselado hexagonal plano (en forma de panal de abeja) formado por átomos de carbono en hibridación  $\text{sp}^2$  con una longitud de enlace carbono-carbono de 0,142nm. Este material ha demostrado una variedad de propiedades asombrosas que incluyen una alta movilidad electrónica a temperatura ambiente ( $250.000\text{cm}^2/\text{Vs}$ ), una conductividad térmica excepcional ( $5.000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y

muy buenas propiedades mecánicas con un módulo de Young de 1TPa [Singh 2011, Najafabadi 2015]. Sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas hacen de él un material único. Debido a estas propiedades se espera que el uso del grafeno se extienda a aplicaciones tan variadas como: sensores [Kamil 2019, Han 2018], fotodetectores [Cakmakyapan 2018, Lee 2018], dispositivos de emisión de luz [Kim 2018, Chen 2018], conductores transparentes [Micallef 2018], composites [Yarahmadi 2018, Jian 2018, Ding 2018], células solares [Karthick 2018, Bhopal 2018], energía [Wang, L. 2019], catalizadores [Youssef 2018, Upoma 2020] o aplicaciones optoelectrónicas [Sun 2018, Miyoshi 2018].

El primer gran hito del grafeno se produjo en 2004 cuando se consiguió aislar y caracterizar por primera vez una única lámina de este material. El método utilizado para ello fue un método de exfoliación mecánica, “el método scotch”. Este método consiste en el pelado repetitivo de la superficie de pequeños fragmentos de grafito pirolítico altamente orientado [Novoselov 2004]. Debido al desarrollo de estos estudios, en el año 2010 les fue entregado a sus investigadores principales, Andre Geim y Konstantín Novoselov, el premio Nobel de Física.

Actualmente, existen dos tipos de metodologías para producir grafeno: los métodos *top-down* y los métodos *bottom-up* [Singh 2011]. La metodología *top-down*, literalmente de arriba hacia abajo, en nanociencia consiste en reducir desde lo macro hasta lo nano. Mientras que la metodología *bottom-up*, también conocida como auto-ensamblado y literalmente de abajo hacia arriba, consiste en crear y montar de menor a mayor. Este último tipo de nanotecnología nos permite crear y controlar la materia de una forma muy precisa.

Un ejemplo de metodología *bottom-up* en la preparación de grafeno es la descomposición térmica de obleas de SiC bajo condiciones de ultra alto vacío. Otro ejemplo es el crecimiento epitaxial a través de la deposición química de vapor (CVD, del inglés *chemical vapor deposition*) sobre sustratos metálicos. Tanto el método de descomposición térmica de SiC, como el CVD son métodos de producción muy caros.

Dentro de las metodologías *top-down* podemos encontrar la exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, del inglés *highly oriented pyrolytic graphite*). Este método se encuentra muy extendido en los laboratorios de investigación básica para la obtención de láminas de grafeno perfectamente estructuradas. Sin embargo, no es una forma adecuada de conseguir grafeno en una producción en masa. Dentro de las metodologías *top-down*, existen otros métodos basados en reacciones químicas. Estos consisten en la exfoliación de grafito en disolventes. Esta exfoliación se consigue, por lo general, a través de la aplicación de técnicas de dispersión por ultrasonidos a derivados químicos del grafito, normalmente óxidos, y su posterior reducción. Los métodos químicos se están estableciendo como los más eficaces en relación a la producción industrial de grafeno debido a su relación cantidad-calidad-precio.

En el presente trabajo se pretende usar uno de estos métodos químicos, que consiste en la producción de óxido de grafeno a partir de distintos tipos de grafito [González-Barriuso 2015]. El grafito es un material barato que se encuentra en yacimientos

naturales, también se puede producir artificialmente y como un producto residual en algunos procesos industriales. Esto permite tener una fuente de materia prima para síntesis de grafeno siempre disponible y a buen precio. La forma más común de exfoliar grafito es el uso de fuertes agentes oxidantes para producir grafeno oxidado, un material carbonoso hidrofílico no conductor. El grafeno oxidado consiste en una lámina de grafeno funcionalizada con grupos hidroxilo (-OH), ácidos carboxílicos (-COOH), epóxidos (-O-), y/o carbonilos (-C=O). Este derivado del grafeno ya es empleado en numerosas aplicaciones donde no es preciso usar un grafeno prístino. Por ejemplo, es de gran utilidad en la formación de nanocomposites decorados con nanopartículas metálicas para conferir al material de nuevas funcionalidades como magnéticas [Chen 2020], catalíticas [Amir 2019], sensóricas [Zhang 2020], optoelectrónicas [Wang, J. 2019], supercondensadores [Hu 2019], y como nanorefuerzo en composites poliméricos [Velazquez-Meraz 2019]. En este trabajo se pretende utilizar este derivado con distintos grados de oxidación para su funcionalización con grupos amina, así como, para la preparación de composites de sílice/material grafénico y su uso en la captura de CO<sub>2</sub>.

### 1.1.4 Composites de sílice mesoporosa y materiales de grafeno

A pesar de todas las ventajas y diferentes propiedades de los materiales grafénicos, estos materiales tienden a aglomerarse fácilmente y son difíciles de dispersar en disolventes comunes debido a su fuerte tendencia al apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , la interacción hidrofóbica entre capas y las fuerzas de Van der Waals entre láminas de grafeno [Wu, X. 2020]. Por lo tanto, es habitual la necesidad de modificar estos materiales grafénicos para su uso en aplicaciones prácticas. Una de las formas de modificación de estos materiales es su integración con estructuras de sílice: composites tipo sándwich de sílice mesoporosa/grafeno [Wei 2017], composites híbridos de óxido de grafeno/nanopartículas de sílice amino-funcionalizadas [Czepa 2020], composites con estructura tipo sándwich de nanopartículas de sílice esféricas/óxido de grafeno [Agnello 2017, Maio 2016].

Para este trabajo se propone la introducción de los materiales de grafeno dentro de las estructuras mesoporosas de sílice y la posterior amino-funcionalización de éstos composites para su uso en captura de CO<sub>2</sub>. Los propios materiales de grafeno junto con los surfactantes utilizados durante las síntesis generan nuevas plantillas sobre las que hacer crecer las estructuras silíceas formándose nuevas mesoestructuras. Con ello se prevé mejorar la resistencia mecánica y el comportamiento frente a repetidos ciclos térmicos de los materiales silíceos amino-funcionalizados.

## 1.2 Objetivos

El objetivo general de la presente tesis es sintetizar materiales capaces de adsorber CO<sub>2</sub> de manera selectiva y que sean a su vez eficientes y reusables.

Para conseguir dicho objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar, caracterizar y aplicar sílice mesoporosa amino-funcionalizada como material de referencia en la captura de CO<sub>2</sub>.
- Sintetizar y caracterizar óxido de grafeno amino-funcionalizado y evaluar su capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.
- Sintetizar y caracterizar materiales compuestos amino-funcionalizados de óxido de grafeno/sílice mesoporosa, y evaluar su capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.

A su vez, dentro de esta tesis se plantean los siguientes objetivos de mercado:

- Posicionar y capacitar tanto a la UC como al CTC en el campo del grafeno, y en concreto en su aplicación en la captura de gases.
- Transferir el conocimiento generado durante el desarrollo de esta Tesis al tejido empresarial, el cual está mostrando interés por las posibilidades del grafeno.

## 1.3 Organización de la tesis

La presente tesis se estructura en seis capítulos. En cada capítulo se concretan los puntos a desarrollar comenzando con una breve introducción que explica el propósito del capítulo correspondiente y la organización del mismo. En el primero de ellos, se realiza una introducción de la problemática que se pretende resolver y de la metodología que se va a usar para este fin, además de concretar los objetivos del trabajo. En el segundo capítulo se explica cómo se ha llevado a cabo la labor experimental, tanto de la síntesis de los materiales a estudio, como de su caracterización y evaluación. En el tercer, cuarto y quinto capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados de la caracterización y evaluación de los materiales silícicos, materiales de grafeno y grafeno amino-funcionalizado, y, los composites de sílice/óxido de grafeno y sílice óxido de grafeno reducido con y sin amino-funcionalizar, respectivamente. Finalmente, el sexto capítulo recoge un breve resumen y las conclusiones generales más relevantes del trabajo realizado.

## Referencias

- [Agnello 2017] S. Agnello, A. Alessi, G. Buscarino, A. Piazza, A. Maio, L. Botta, R. Scaffaro. *J. Alloy. Compd.* 695 (2017) 2054-2064.
- [Alcalde 2018] J. Alcalde, S. Flude, M. Wilkinson, G. Johnson, K. Edlmann, C. E. Bond, V. Scott, S. M. V. Gilfillan, X. Ogaya, R. Stuart Haszeldine. *Nat. Commun.* 9 (2018) 2201.
- [Amir 2019] M. N. I. Amir, A. Halilu, N. M. Julkapli, A. Ma'amor. *J. Ind. Eng. Chem.* (2019) In press.
- [Behr 2013] P. Behr, A. Maun, A. Tunnat, K. Görner. *Energy Procedia* 37 (2013) 1554-1565.
- [Bhopal 2018] M. F. Bhopal, D. W. Lee, M. A. Rehman, Y. Seo, S. H. Lee. *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* 86 (2018) 146-150.
- [Borhani 2015] T. N. G. Borhani, V. Akbari, M. Afkhamipour, M. K. A. Hamid, Z. A. Manan. *Int. J. Greenh. Gas Con.* 41 (2015) 142-162.
- [Cakmakyapan 2018] S. Cakmakyapan, P. K. Lu, A. Navabi, M. Jarrahi. *Light-Sci. Appl.* 7 (2018) 20.
- [Chen 2014] C. Chen, J. Kim, W. S. Ahn. *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1919-1934.
- [Chen 2018] S. Chen, Q. Zhang, W. Shang, L. Liu, H. Yu, S. Zhang, L. Deng, M. Wang, M. Wang, X. Li, B. Mi, W. Huang. *Sci. Rep. UK* 8 (2018) 8155.
- [Chen 2020] W. Chen, Y. Tang, G. Zhao, D. Teng, H. Chai, Z. Feng, X. Dai. *J. Phys. Chem. Solids* 136 (2020) 109151.
- [Czepa 2020] W. Czepa, D. Pakulski, S. Witomska, V. Patroniak, A. Ciesielski, P. Samorì. *Carbon* 158 (2020) 193-201.
- [Ding 2018] J. H. Ding, H. R. Zhao, Y. Zheng, X. Zhao, H. B. Yu. *Carbon* 128 (2018) 197-206.
- [Eldardiry 2018] H. Eldardiry, E. Habib. *Energ. Sustain. Soc.* 8:6 (2018) 1-15.
- [Gambhir 2019] A. Gambhir, M. Tavoni. *One Earth* 4 (2019) 405-409.
- [Ghanbari 2020] T. Ghanbari, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud. *Sci. Total Environ.* 707 (2020) 135090.
- [Gibbins 2008] J. Gibbins, H. Chalmers. *Energy Policy* 36 (2008) 4317-4322.

- [González-Barriuso 2015] M. González-Barriuso, A. Yedra, C. Manteca-Martínez, P. Mantilla. *Mater. Res. Innovations* 19 (3) (2015) 192-195.
- [Han 2018] L. Han, K. Huang, S. Fan, W. Li, C. Meng, Y. Chen. *J. Nanofluids* 7 (2018) 1053-1058.
- [Hu 2019] R. Hu, J. Shang. *Appl. Surf. Sci.* 496 (2019) 143659.
- [Jhong 2013] H. R. Jhong, S. Ma, P. J. A. Kenis. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2 (2013) 191-199.
- [Jian 2018] Y. Jian, L. Ming. *Compos. Interface.* 25 (2018) 949-958.
- [Kalatjari 2019] H. R. Kalatjari, A. Haghtalab, M. R. J. Nasr, A. Heydarinasab. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 72 (2019) 103001.
- [Kamil 2019] Y. M. Kamil, M. H. A. Bakar, M.H. Yaacob, A. Syahir, H. N. Lim, M. A. Mahdi. *IEEE J. Select. Topics Quantum Elect.* 25 (2019) 7201008.
- [Karthick 2018] R. Karthick, A. Arulraj, M. Ramesh, M. Selvaraj. *J. Coll. Interf. Sci.* 530 (2018) 179-188.
- [Kim 2018] D. H. Kim, T. W. Kim. *Nano Energy* 51 (2018) 199-205.
- [Kumar 2020] S. Kumar, R. Bera, N. Das, J. Koh. *Carbohydr. Polym.* 232 (2020) 115808.
- [Lee 2018] W. Lee, Y. Liu, Y. Lee, B. K. Sharma, S. M. Shinde, S. D. Kim, K. Nan, Z. Yan, M. Han, Y. Huang, Y. Zhang, J. H. Ahn, J. A. Rogers. *Nat. Commun.* 9 (2018) 1417.
- [Li 2017] D. Li, J. Zhou, Z. Zhang, L. Li, Y. Tian, Y. Lu, Y. Qiao, J. Li, L. Wen. *Carbon* 114 (2017) 496-503.
- [Li 2019] L. Li, X. Huang, Q. Jiang, L. Xia, J. Wang, N. Ai. *Chin. J. Chem. Eng.* (2019) In press.
- [Li 2020] K. Li, P. H. M. Feron, T. W. Jones, K. Jiang, R. D. Bennett, A. F. Hollenkamp. *Fuel* 263 (2020) 116661.
- [Maio 2016] A. Maio, S. Agnello, R. Khatibi, L. Botta, A. Alessi, A. Piazza, G. Buscarino, A. Mezzi, G. Pantaleo, R. Scaffaro. *J. Alloy. Compd.* 664 (2016) 428-438.
- [Martins 2017] C.S.C. Martins, L. Nazaries, M. Delgado-Baquerizo, C. A. Macdonald, I. C. Anderson, S. E. Hobbie, R. T. Venterea, P. B. Reich, B. K. *Funct. Ecol.* 31 (2017) 2356-2368.

- [Metz 2001] Editor Metz, Bert. Climate change 2001: mitigation: contribution of Working Group III to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Vol. 3, Cambridge University Press (2001).
- [Meynen 2009] V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant. Micropor. Mesopor. Mat. 125 (2009) 170-223.
- [Micallef 2018] F. G. Micallef, P. K. Shrestha, D. Chu, K. McEwan, G. Rughoobur, T. Carey, N. Coburn, F. Torrisi, O. Txoperena, A. Zurutua. Thin Solid Films 660 (2018) 411-420.
- [Miguel 2014] C. V. Miguel, R. Trujillano, V. Rives, M. A. Vicente, A. F. P. Ferreira, A. E. Rodrigues, A. Mendes, I. M. Madeira. Sep. Purif. Technol. 127 (2014) 202-211.
- [Mikkelsen 2010] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs. Energy Environ. Sci. 3 (2010) 43-81.
- [Miyoshi 2018] Y. Miyoshi, Y. Fukazawa, Y. Amasaka, R. Reckmann, T. Yokoi, K. Ishida, K. Kawahara, H. Ago, H. Maki. Nat. Commun. 9 (2018) 1279.
- [Najafabadi 2015] A. T. Najafabadi. Renew. Sust. Energ. Rev. 41 (2015) 1515-1545.
- [Novoselov 2004] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Science 306 (2004) 666-669.
- [Pawlesa 2007] J. Pawlesa, A. Zukal, J. Cejka. Adsorption 13 (2007) 257-265.
- [Rahman 2017] F. A. Rahman, Md. M. A. Aziz, R. Saidur, W. A. W. A. Bakar, M. R. Hainin, R. Putrajaya, N. A. Hassana. Renew. Sust. Energ. Rev. 71 (2017) 112-126.
- [Silva 2019] S. Silva, I. Soares, C. Pinho. Energy Rep. (2019) In press.
- [Singh 2011] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal. Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 1178-1271.
- [Sun 2018] Y. L. Sun, D. Xie, M. X. Sun, C. J. Teng, L. Qian, R. S. Chen, L. Xiang, T. L. Ren. Sci. Rep. UK 8 (2018) 5107.
- [Thomas 2018] G. Thomas, N. Pidgeon, E. Roberts. Energ. Res.Soc. Sci. 46 (2018) 1-9.
- [Ünveren 2017] E. E. Ünveren, B. O. Monkul, S. Sarioglan, N. Karademir, E. Alper. Petroleum 3 (2017) 37-50.

- [Upoma 2020] B. P. Upoma, F. Mahnaz, W. R. Sajal, N. Zahan, Md. S. H. Firoz, Md. S. Azam. *J. Environ. Chem. Enginer.* 8 (2020) 103739.
- [Velazquez-Meraz 2019] O. Velazquez-Meraz, J. E. Ledezma-Sillas, C. Carreño-Gallardo, W. Yang, N. M. Chaudhari, H. A. Calderon, I. Rusakova, F. C. R. Hernandez, J. Herrera-Ramirez. *Composite Science and Technology* 184 (2019) 107836.
- [Walspurger 2011] S. Walspurger, S. de Munck, P. D. Cobden, W. G. Haije, R. W. van den Brink, O. V. Safonova. *Energy Procedia* (2011) 1162-1167.
- [Wang, L. 2019] L. Wang, Z. Wei, M. Mao, H. Wang, Y. Li, J. Ma. *Energ. Storage Mat.* 19 (2019) 434-454.
- [Wang, J. 2019] J. Wang, X. Mu, M. Sun, T. Mu. *Appl. Mater. Today* 16 (2019) 1-20.
- [Wang 2017] Y. Wang, T. Du, Y. Song, S. Che, X. Fang, L. Zhou. *Solid State Sci.* 73 (2017) 27-35.
- [Wei 2017] L. Wei, W. Lu, H. Wei, C. Chen, Z. Hou. *Micropor. Mesopor. Mat.* 241 (2017) 58-65.
- [Wu, M. 2020] M. Wu, Z. He, S. Fung, Y. Cao, D. Guan, Y. Peng, S. Y. Lee. *Sci. Total Environ.* (2020) In press.
- [Wu, X. 2020] X. Wu, J. Hu, J. Qi, Y. Hou, X. Wei. *Sep. Purif. Technol.* 239 (2020) 116511.
- [Yan 2020] L. Yan, Z. Wang, Y. Cao, B. He. *Renewable Energy* 147 (2020) 1188-1198.
- [Yarahmadi 2018] E. Yarahmadi, K. Didehban, M. Shabaniyan, M. R. Saeb. *Prog. Color. Colorant. Coating* 11 (2018) 55-62.
- [Youssef 2018] Z. Youssef, L. Colombeau, N. Yesmurzayeva, F. Baros, R. Vanderesse, T. Hamieh, J. Toufaily, C. Frochot, T. Roques-Carmes. *Dyes Pigments* 159 (2018) 49-71.
- [Zhang 2020] Z. Zhang, Z. Gao, R. Fang, H. Li, W. He, C. Du. *Ceram. Int.* 46 (2020) 2255-2260.
- [Zhao, P. 2019] P. Zhao, G. Zhang, Y. Xu, Y. Lv. *J. CO2 Util.* 34 (2019) 543-557.
- [Zhao, Y. 2019] Y. Zhao, F. Dong, W. Han, H. Zhao, Z. Tang. *Micropor. Mesopor. Mat.* 273 (2019) 1-9.

# Capítulo 2.

## Experimental

---

### Introducción

El propósito de este capítulo es explicar cómo se ha llevado a cabo la parte experimental del presente trabajo. Para ello, el capítulo, se divide en tres secciones. En la primera sección se recogen todos los reactivos y gases que se han utilizado tanto en la preparación como en la caracterización de los materiales objeto de estudio de la presente Tesis. La segunda sección se trata de una explicación detallada de las síntesis y funcionalizaciones de todos los materiales preparados para este trabajo. Por último, la tercera sección, es una descripción de las distintas técnicas y metodología de caracterización empleadas en los materiales preparados.

### Contenido

---

2.1 Reactivos y gases.....	23
2.2 Síntesis de materiales.....	24
2.2.1 Materiales silícicos .....	24
2.2.1.1 Síntesis de MCM-41 y SBA-15.....	24
2.2.1.2 Funcionalización de MCM-41 y SBA-15 .....	25
2.2.2 Materiales de grafeno .....	25
2.2.2.1 Síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido .....	25
2.2.2.2 Funcionalización de óxido de grafeno .....	28
2.2.3 Composites de sílice/óxido de grafeno.....	33
2.2.3.1 Síntesis de los composites de sílice/óxido de grafeno .....	33
2.2.3.2 Funcionalización de los composites de sílice/óxido de grafeno .....	34
2.3 Técnicas de caracterización empleadas.....	35
2.3.1 Caracterización de materiales .....	35
2.3.1.1 Espectroscopia infrarroja.....	35
2.3.1.2 Difracción de rayos X.....	37
2.3.1.3 Espectroscopia Raman .....	38

2.3.1.4 Microscopia de Fuerza Atómica .....	39
2.3.1.5 Análisis termogravimétrico.....	42
2.3.1.6 Calorimetría diferencial de barrido .....	44
2.3.1.7 Espectrometría de masas .....	45
2.3.1.8 Isotermas de adsorción .....	46
2.3.1.9 Microscopia electrónica de transmisión .....	48
2.3.1.10 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	49
2.3.2 Evaluación de la captura de CO <sub>2</sub> .....	50
2.3.2.1 Isotermas de CO <sub>2</sub> .....	50
2.3.2.2 Ciclos termogravimétricos .....	50
Referencias.....	52

---

## 2.1 Reactivos y gases

Los reactivos usados en la síntesis y funcionalización de los materiales objeto de estudio en la presente tesis, descritos en la sección 2.2 de este capítulo, se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

**Tabla 2.1. Reactivos utilizados en la síntesis y funcionalización de los materiales a estudio en el presente trabajo.**

<i>Material</i>	<i>Fórmula/ acrónimo</i>	<i>Suministrador</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Uso asociado</i>
1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida	EDC	Sigma-Aldrich	99	Molécula de funcionalización
3[2-(2-aminoetilamino)-etilamino]-propiltrimetoxisilano	AEAP	Fluka	98	Molécula de funcionalización
3-(2-aminoetilamino)-propiltrimetoxisilano	AEP	Fluka	98	Molécula de funcionalización
(3-aminopropil)trimetoxisilano	APTMS	Fluka	98	Molécula de funcionalización
Ácido clorhídrico	HCl	Panreac	37	Ácido
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	95-98	Ácido
Borohidruro de sodio	NaBH <sub>4</sub>	Sigma	99	Agente reductor
Bromuro de hexadecil-trimetilamonio	CTAB	Sigma	99	Agente surfactante
Copolímero tribloque comercial: Pluronic (P-123)	P-123	Sigma	-	Agente surfactante
Dodecilamina	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -NH <sub>2</sub>	Sigam	98	Base
Etanol absoluto	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Panreac	99,5	Disolvente
Grafito en copo	GFA	Sigma	-	Material de partida
Grafito en polvo de origen residual industrial	GPSI	Schunk Ibérica	-	Material de partida
Hidróxido de tetrametilamonio	TMAOH	Flucka	97	Base
Hidróxido sódico	NaOH	Merck	99	Base
Óxido de grafeno (av-GOx-70)	GOAV	Avanzare	-	Material de partida
Óxido de grafeno polvo	GOG	Graphenea	-	Material de partida
Permanganato potásico	KMnO <sub>4</sub>	Panreac	99	Agente oxidante
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Panreac	30-33	Agente oxidante
Polietilenimina	PEI	Aldrich	-	Polímero de funcionalización
Sílice pirógena	SiO <sub>2</sub>	Sigma	99,8	Material precursor
Solución de silicato sódico	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Merck	-	Material precursor
Tetraetil ortosilicato	TEOS	Sigma	98	Material precursor
Trimetilamina	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99	Base
Tolueno seco	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Panreac	99,995	Disolvente

Los gases empleados en las técnicas de caracterización, tanto en los análisis termogravimétricos (sección 2.3.1.5 y sección 2.3.2.2) como en las isotermas de

adsorción (sección 2.3.1.8 y sección 2.3.2.1), fueron en todos los casos suministrados por Air liquide (España). En la tabla 2.2 se indica que gases y la pureza de los mismos.

**Tabla 2.2. Gases utilizados en las técnicas de caracterización y la pureza de los mismos.**

<i>Gas</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Pureza (%)</i>
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	99,999
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	99,99
Aire	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	99,999

## 2.2 Síntesis de materiales

### 2.2.1 Materiales silícicos

#### 2.2.1.1 Síntesis de MCM-41 y SBA-15

Los materiales mesoporosos de sílice han sido preparados usando diferentes moléculas surfactantes como plantilla o molde y diferentes fuentes de silicio como precursores en medio acuoso. El MCM-41 ha sido obtenido usando sílice pirógena y disolución de silicato de sodio como fuentes de silicio, bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB) como plantilla e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) como medio básico. El SBA-15 ha sido obtenido usando tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, el copolímero tribloque Pluronic (P123) como plantilla y ácido clorhídrico (HCl) como medio ácido.

Síntesis de MCM-41: en un experimento típico 4,00g de sílice pirógena se mezclan con 50,000ml de agua desionizada mediante agitación magnética hasta formar un gel no muy espeso. Mediante pipeta automática se miden 2,750ml de la disolución de silicato sódico comercial y se añaden al gel manteniendo la agitación. De esta forma se obtiene un gel en el que están presentes las dos fuentes de silicio: sílice y silicato. Se añaden con la ayuda de una micropipeta 2,975ml de la disolución comercial de TMAOH y se tapa la mezcla. Se deja en agitación magnética durante una hora para que se forme una mezcla homogénea. En otro vaso de precipitados se disuelven 7,59g de CTAB en 20ml de agua desionizada. También se tapa y se deja envejecer mediante agitación magnética durante una hora. Transcurrido ese tiempo, las dos mezclas se añaden a un matraz de fondo redondo de 500ml. La mezcla final se somete a reflujo mediante agitación magnética constante durante 48h. Pasado este tiempo se deja enfriar, se filtra y se lava con agua desionizada al vacío. El sólido resultante se deja secar en estufa a 60°C durante la noche. Después de extraerlo de la estufa se pulveriza en un mortero de ágata y se introduce en una mufla hasta que alcance los 550°C con un incremento de temperatura de 2,5°C/minuto (3,5h de tiempo total de la rampa de calentamiento) y se mantiene durante 6h a 550°C. De esta forma se consigue la eliminación mediante calcinación de la materia orgánica que formaba la plantilla.

Síntesis de SBA-15: en un experimento típico se vierten 150ml de ácido clorhídrico 1,5M y 4ml del agente surfactante en un matraz de fondo redondo de dos bocas. El agente surfactante es un copolímero tribloque comercial, Pluronic P-123. Se mezclan

bajo agitación magnética a 60°C durante 2h con refrigerante. Transcurrido ese tiempo se añaden 8,5ml de TEOS y se mantiene bajo agitación magnética durante 24h a 60°C. La disolución obtenida se vierte en un reactor de teflón y se coloca en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se mete en estufa a 100°C durante 48h. Una vez terminado este tiempo se filtra y se lava al vacío. Por último, y al igual que en la síntesis de MCM-41, el sólido obtenido se introduce en una mufla hasta que alcance los 550°C con un incremento de temperatura de 2,5°C/minuto (3,5h de tiempo total de la rampa de calentamiento) y se mantiene durante 6h a 550°C. De esta forma se consigue la eliminación mediante calcinación de la materia orgánica que formaba la plantilla.

#### 2.2.1.2 Funcionalización de MCM-41 y SBA-15

La funcionalización de los materiales silícicos previamente preparados MCM-41 y SBA-15 se hicieron mediante dos métodos: reacción de sililación con (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) y por impregnación con polietilenimina (PEI).

En un experimento típico de sililación con APTMS, 1,0g de material mesoporoso (MCM-41 o SBA-15) pretratado a 150°C durante 2h, se dispersa en 50,0ml de tolueno seco. Seguidamente se añade una cantidad determinada de APTMS (4, 20, 40mmoles/g en el caso del SBA-15 y 5, 7,5, 10mmoles/g cuando el material de soporte es MCM-41). Después de esto, la suspensión se mantiene en agitación magnética y a reflujo durante 24h en atmósfera de nitrógeno. A continuación se filtra a vacío, se lava con tolueno y se seca a 60°C en estufa. Estos materiales han sido nombrados como MCM-41(x) o SBA-15(x) donde (x) representa los mmoles de APTMS por gramo de material silícico utilizados en la síntesis.

El método de impregnación con PEI se realizó con PEI de bajo peso molecular (800g/mol). Para ello, distintos porcentajes de este material orgánico fueron introducidos en los soportes silícicos porosos MCM-41 y SBA-15: 10,20, 40 y 60%. Se usó etanol como disolvente en una proporción 1:5. En un experimento típico, 1,0g del material mesoporoso (MCM-41 y SBA-15) pretratado a 150°C durante 2h, se dispersa en 5ml de etanol que se mezcló previamente con la cantidad apropiada de PEI. Todo ello se mantiene bajo agitación magnética durante 30minutos. El producto se seca en estufa a 60°C durante 24h. Estos materiales han sido nombrados como PEI-MCM 41(y) o PEI-SBA 15(y) donde (y) representa el porcentaje de PEI incorporado en la muestra.

### 2.2.2 Materiales de grafeno

#### 2.2.2.1 Síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

La síntesis de óxido de grafeno se basa en la oxidación de grafito y su posterior exfoliación. El óxido de grafeno obtenido se reduce para dar lugar al óxido de grafeno reducido. En este trabajo se han partido de dos tipos de grafito diferentes: grafito en copos (*flake* en inglés) altamente orientado (GFA) y un grafito en polvo de origen residual industrial (GPSI).

La preparación del óxido de grafito se ha llevado a cabo mediante un método Hummers' [Hummers 1958] modificado. En una síntesis típica, 2,0g de grafito (GFA o GPSI) se añaden a un matraz con 100ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. Después, se añaden gradualmente 8,0g de permanganato potásico ( $KMnO_4$ ). La reacción se mantiene 1h en agitación a una temperatura por debajo de  $10^\circ C$ . A continuación, se mantiene la reacción bajo agitación a  $35^\circ C$  durante 2h. Después se diluye la mezcla con 100ml de agua desionizada. Por último, se añaden 20ml de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 33% (v/v) para reducir el  $KMnO_4$  residual. Esto produce efervescencia y un cambio de color a amarillo.

Una vez finalizada la reacción de oxidación se procede a filtrar con una disolución de ácido clorhídrico (HCl) al 25% y lavar con agua hasta pH 7. Después, se seca el sólido en estufa a  $60^\circ C$  durante 12h obteniéndose así óxido de grafito.

El óxido de grafito o grafito oxidado es altamente hidrofílico y puede exfoliarse en agua, lo que lleva a dispersiones estables de láminas de óxido de grafito. Para proceder a ello, en un experimento típico se pesan 0,02g del grafito oxidado en un vaso de precipitados y se añaden 30,0ml de agua destilada (se han empleado estas cantidades de materia prima para facilitar su manejo a escala de laboratorio). Se introduce la punta del homogeneizador por ultrasonidos en el vaso de precipitados y se pone en marcha, consiguiendo así las láminas de óxido de grafito aisladas en disolución acuosa.

El homogeneizador de ultrasonidos utilizado ha sido un Sonopuls HD 3200 de Bandelin Electronic con una punta plana de titanio TT13 y de potencia máxima del piezoeléctrico 200W.

Se han llevado a cabo distintas pruebas fijando el tiempo (10 minutos) y la concentración de muestra (0,67mg/ml) y variando el porcentaje de amplitud de la señal de ultrasonidos del equipo (10, 20, 30 y 40%). Con esto se consigue variar la potencia de ultrasonidos ya que es directamente proporcional al cuadrado de la amplitud de la señal. Fijándose como óptimo el 20% de amplitud. Véase figura 2.1.

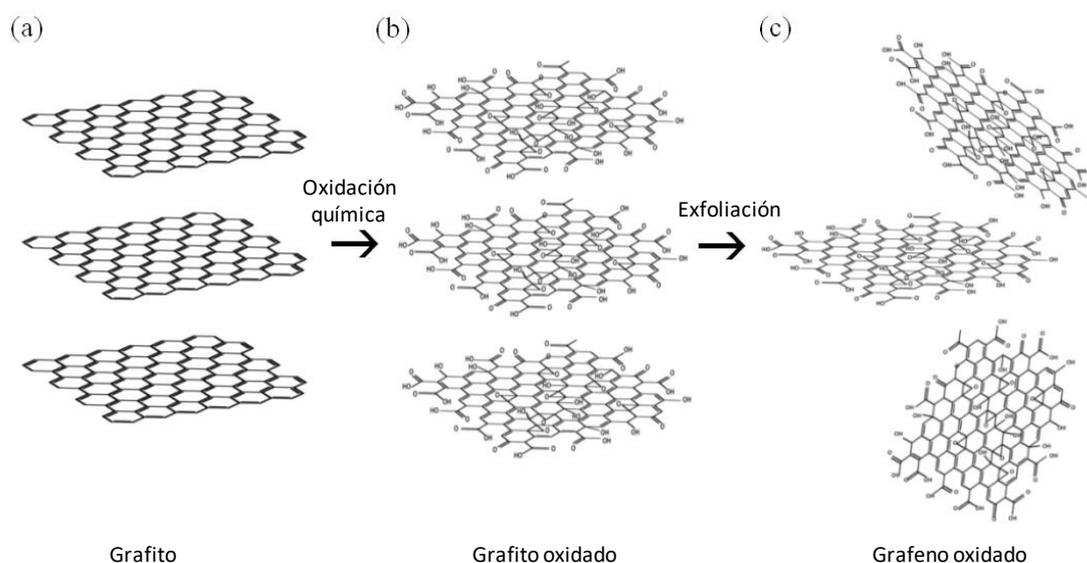


**Figura 2.1. Imagen con cuatro muestras de grafeno oxidado a partir de GPSI en agua a la misma concentración tras la exfoliación del grafito oxidado con variaciones en el porcentaje de amplitud de señal del equipo de ultrasonidos. De izquierda a derecha 10, 20, 30 y 40% de amplitud.**

La formación de coloides estables de grafeno oxidado en agua no sólo se atribuye a su compatibilidad con el agua sino también a las repulsiones electrostáticas. Ya que se

han conseguido grados de exfoliación similares del grafito oxidado en N,N-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), N-metil-2-pyrrolidina (NMP) y etilenglicol [Paredes 2008].

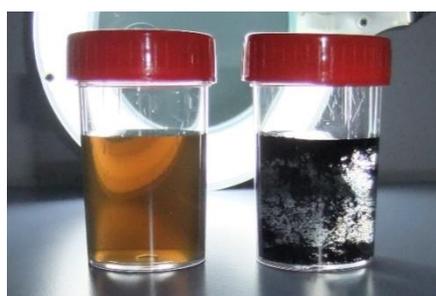
En la figura 2.2 se muestra un esquema donde se resumen los procesos de oxidación del grafito y exfoliación por ultrasonidos llevados a cabo.



**Figura 2.2. Esquema del proceso de transformación del grafito (a) en grafeno oxidado (c) pasando por una etapa intermedia de grafito oxidado (b).**

Al concluir esta etapa de la síntesis se obtienen dos tipos de óxido de grafeno debido a la distinta naturaleza de los grafitos de partida: el óxido de grafeno procedente del GFA, al que de ahora en adelante se denominará como GFAO, y el óxido de grafeno procedente del GPSI, al que se denominará como GPSIO.

La reducción del grafeno oxidado se ha llevado a cabo químicamente utilizando borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor. Para ello en una síntesis típica se mezclan 20,0ml de una disolución de 0,67mg/ml de grafeno oxidado con 0,2g de  $\text{NaBH}_4$  a temperatura ambiente. Después se mantiene la reacción en un baño de vapor de agua.



**Figura 2.3. En la imagen a la izquierda se ve una muestra de GFAO en disolución acuosa, a la derecha se ve una muestra de GFAO reducida con  $\text{NaBH}_4$ .**

En la figura 2.3 (derecha) se observa la agregación de óxido de grafeno reducido tras la reducción debido a la baja estabilidad de las láminas de grafeno en disolución acuosa como consecuencia de las interacciones de Van der Waals [Leigh 2007, Vinodgopal 2012].

Al concluir esta etapa de la síntesis se obtienen dos tipos de óxido de grafeno reducido debido a la distinta naturaleza de los grafitos de partida. El óxido de grafeno reducido procedente del GFA, al que de ahora en adelante se denominará como GFAOR, y el óxido de grafeno reducido procedente del GPSI, al que se denominará como GPSIOR.

### 2.2.2.2 Funcionalización de óxido de grafeno

La funcionalización del óxido de grafeno se ha llevado a cabo mediante dos procedimientos: reacciones de sililación y reacciones de amidación y/o aminación. En el primer procedimiento la reacción de sililación se ha realizado con distintos metoxisilanos: (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS), 3-(2-aminoetilamino)-propiltrimetoxisilano (AEP), y 3[2-(2-aminoetilamino)-etilamino]-propiltrimetoxisilano (AEAP). En el segundo procedimiento las reacciones de amidación y/o aminación se han realizado con polietilenimina (PEI). Además, se ha intentado mejorar la eficiencia de la amino-funcionalización mediante amidación y/o aminación transformando previamente la superficie del óxido del grafeno usando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC).

Para ello se han utilizado dos óxidos de grafeno comerciales de casas diferentes: óxido de grafeno de Avanzare (av-GOx-70) y el óxido de grafeno en polvo de Graphenea. El uso de estos productos comerciales se argumenta basándose en los análisis realizados en el capítulo 4 en las secciones 4.1.4, 4.1.5, 4.1.6 y 4.1.7. A estos productos los denominaremos GOAV y GOG respectivamente. Debido a que estos óxidos de grafeno se distribuyen en polvo todas las síntesis requieren un paso de dispersión y rotura de agregados de las nanopartículas en el disolvente destino. Esto se lleva a cabo, en todos los casos, mediante un homogeneizador de ultrasonidos Sonopuls HD 3200 de Bandelin Electronic con una punta de titanio MS73 y de potencia máxima del piezoeléctrico 200W al 50% de amplitud durante 20 minutos.

#### Funcionalización con APTMS:

En el uso de la molécula de APTMS para la amino-funcionalización de óxido de grafeno se han seguido dos métodos de síntesis diferentes que a partir de ahora se van a denominar: método en tolueno y método en etanol/agua. Sobre la base de los resultados obtenidos, véase capítulo 4 sección 4.2.1, el método etanol/agua presenta una mayor eficiencia y, por tanto, se prepararon rutas alternativas con el mismo mediante una epoxidación o una carboxilación previa con el fin de optimizarlo.

#### - Método en tolueno:

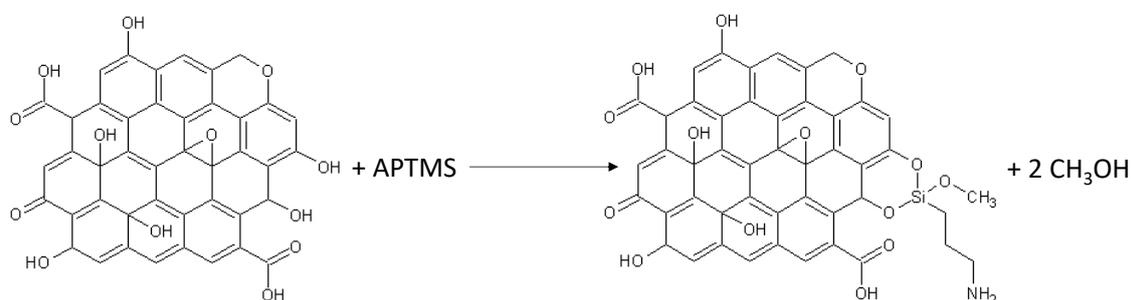
En un experimento típico, 0,3g de óxido de grafeno en 40ml de tolueno anhidro se someten a ultrasonidos, para romper los agregados de óxido de grafeno. A continuación, se añade el APTMS (200 ó 600 $\mu$ L) con ayuda de una micropipeta. Se deja bajo agitación magnética a reflujo durante 12h. Finalizado ese tiempo

se filtra y se lava con tolueno anhidro al vacío. Y se deja secar en estufa durante 24h. Las muestras sintetizadas mediante este procedimiento se denominarán GO-APTMS.T200 y GO-APTMS.T600.

- Método en etanol/agua:

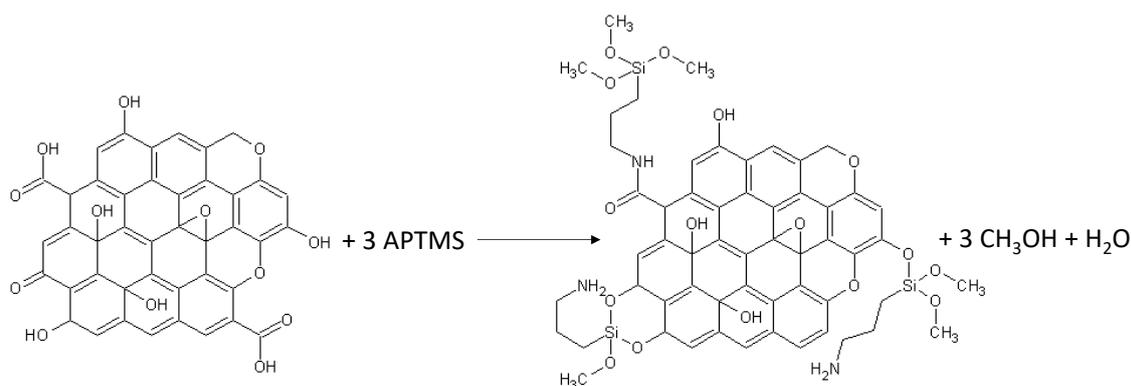
En un experimento típico, 0,3g de óxido de grafeno en 40ml de etanol y 2ml de agua se someten a ultrasonidos, para romper los agregados de óxido de grafeno. A continuación, se añade el APTMS (200 ó 600 $\mu$ L) con ayuda de una micropipeta. Se deja bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 3h. Finalizado ese tiempo se filtra y se lava con agua al vacío. Después se deja secar en estufa durante 24h. Las muestras sintetizadas mediante este procedimiento se denominarán GO-APTMS.E200, GOG-APTMS.E200 y GO-APTMS.E600.

La reacción de sililación que se pretende llevar a cabo con ambos métodos consiste en la condensación de los grupos hidroxilo de la superficie del óxido de grafeno con el silano del APTMS liberando metanol (figura 2.4).



**Figura 2.4. Ejemplo de reacción de sililación entre una lámina de óxido de grafeno y una molécula de APTMS.**

Esta reacción compite a su vez con reacciones de amidación y aminación. En el caso de las reacciones de amidación se produce una reacción de condensación entre los grupos carboxílicos de los bordes de las láminas del óxido de grafeno (o de los bordes de los defectos de las láminas de óxido de grafeno) con la amina primaria del APTMS, generándose un enlace amida entre el óxido de grafeno y el APTMS y una molécula libre de agua. Mientras que la reacción de aminación se puede producir por apertura de los grupos epóxido de la superficie de óxido de grafeno mediante las aminas primarias del APTMS, formándose un grupo alcohol y una amina secundaria. Incluso, pueden producirse ambas reacciones (sililación y amidación o sililación y aminación) por molécula de APTMS debido a los grados de libertad de los enlaces de esta molécula y del largo de su cadena, véase figura 2.5.



**Figura 2.5. Ejemplo de reacción de sililación entre una lámina de óxido de grafeno y tres moléculas de APTMS en distintos puntos de la misma así como, una amidación entre uno de los grupos amina de una de las tres moléculas de APTMS y un grupo ácido carboxílico del óxido de grafeno.**

#### Funcionalización con AEP:

En el uso de la molécula de AEP para la amino-funcionalización de óxido de grafeno se ha seguido el método en etanol/agua utilizado en la amino-funcionalización de óxido de grafeno con APTMS ya que éste funciona aparentemente mejor que el método en tolueno, como se demuestra en el capítulo 4 sección 4.2.1.

Al igual que en la amino-funcionalización con APTMS, en la amino-funcionalización con AEP las reacciones que tienen lugar son reacciones de sililación, amidación y aminación. De la misma forma que en el caso anterior estas reacciones compiten entre ellas.

En un experimento típico, se pesan en un matraz redondo 0,4g de óxido de grafeno y se ponen en contacto con 80ml de etanol y 4ml de agua desionizada. Esta muestra se exfolia usando un homogeneizador de ultrasonidos. Después se añaden 400µL de AEP con una micropipeta y se deja bajo agitación magnética durante 3h a temperatura ambiente. Una vez terminado este tiempo las muestras se lavan mediante centrifugación repetidas veces durante 60 minutos a 5000rpm. Por último, se liofiliza la muestra durante 24h para su secado. La muestra así sintetizada se denominará GO-AEP.

#### Funcionalización con AEAP:

En el uso de la molécula de AEAP para la amino-funcionalización de óxido de grafeno se ha seguido el método en etanol/agua al igual que en el caso de la funcionalización mediante APTMS y AEP. De la misma manera que en esos dos casos, las reacciones que compiten entre sí en este caso son la sililación, la amidación y la aminación.

En un experimento típico, se pesa en un matraz redondo 0,4g de óxido de grafeno y se ponen en contacto con 80ml de etanol y 4ml de agua desionizada. Esta muestra se exfolia usando un homogeneizador de ultrasonidos. Después se añaden 400µL de AEAP con una micropipeta y se deja bajo agitación magnética durante 3h a temperatura ambiente. Una vez terminado este tiempo las muestras se lavan

mediante centrifugación repetidas veces durante 60 minutos a 5000rpm. Por último, se liofiliza la muestra durante 24h para su secado. La muestra así sintetizada se denominará GO-AEAP.

### Funcionalización con PEI:

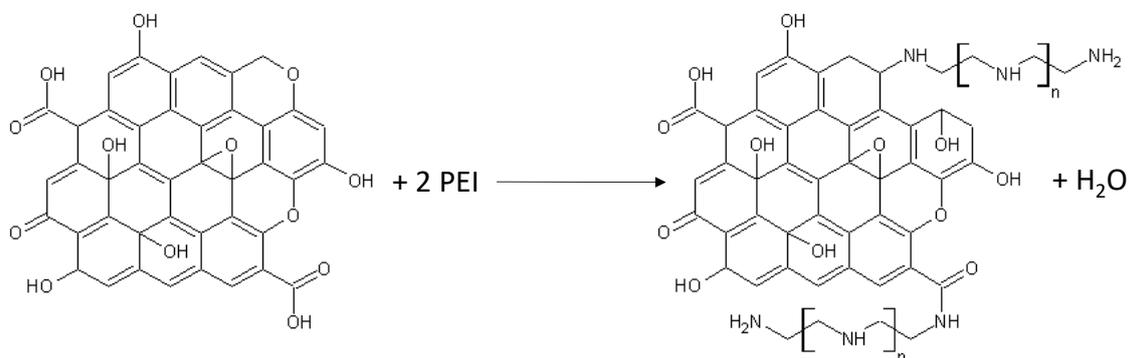
En la amino-funcionalización con PEI las reacciones que tienen lugar son reacciones de amidación y aminación. De la misma forma que en el caso anterior, estas reacciones compiten entre ellas. Además, debido a los grados de libertad de los enlaces de C-C y C-N de este polímero y a la longitud de sus cadenas, estas reacciones pueden producirse varias veces en una misma cadena del polímero con la misma lámina de óxido de grafeno o con una lámina adyacente.

La funcionalización con PEI se ha llevado a cabo mediante dos métodos diferentes que se describen a continuación:

#### - Método de reacción química en etanol/agua:

En un experimento típico, se exfolian 0,150g de óxido de grafeno en 100ml de agua desionizada usando un homogeneizador de ultrasonidos. Después, a esta disolución se le añade otra disolución que contiene PEI (1,500g de PEI en 100ml de etanol y 300μL de trimetilamina). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación magnética a reflujo 5 días. Transcurrido este tiempo se filtra y se introduce la muestra en la estufa a 65°C durante 24h para eliminar el agua. Las muestras así sintetizadas se denominarán GO-PEI.IB (utilizando PEI de bajo peso molecular, 800 g/mol) y GO-PEI.IA (utilizando PEI de alto peso molecular).

Las reacciones que tienen lugar durante esta amino-funcionalización son: amidaciones y aminaciones mediante apertura de un grupo epóxido. En la figura 2.6 se muestra un ejemplo en el que se ilustran ambos tipos de reacción.



**Figura 2.6. Ejemplo de una reacción de amidación y otra de aminación sobre una lámina de óxido de grafeno con PEI.**

-Método de reacción química en agua:

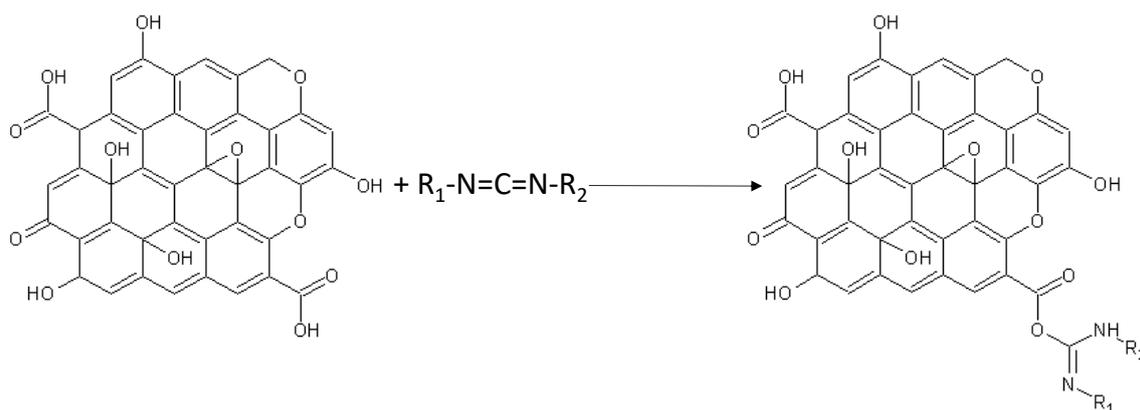
- En ausencia de EDC:

En un experimento típico, se exfolian 0,2g de óxido de grafeno en 40ml de agua desionizada usando un homogeneizador de ultrasonidos. A esta disolución se le añade otra disolución acuosa que contiene PEI (0,1g de PEI por cada ml de agua desionizada). Esta disolución de PEI se añade a la disolución de óxido de grafeno en una proporción 1:1. La mezcla resultante se deja bajo agitación magnética a 80°C durante 2h. Transcurrido ese tiempo se lava con agua y se filtra a vacío hasta pH neutro. Después se introduce la muestra en la estufa a 65°C durante 24h. La muestra así sintetizada se denominará GO-PEI.Q.

Las reacciones que se producen en este caso son las mismas que en el método de reacción química en etanol/agua. En la figura 2.6 se muestra un ejemplo de las mismas.

- En presencia de EDC:

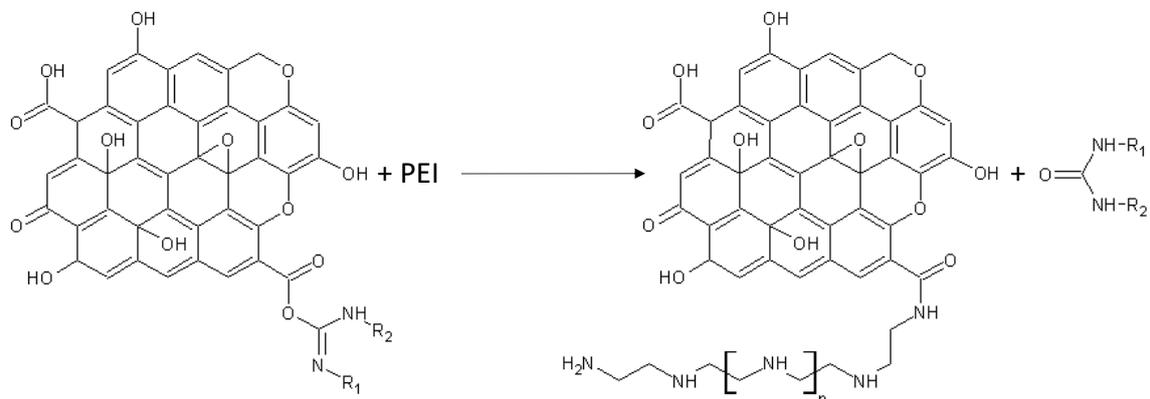
El EDC es una molécula que se utiliza en las reacciones de amidación para aumentar el rendimiento de las mismas, de forma que se genera un nuevo grupo que sustituye a los ácidos carboxílicos haciéndolos más reactivos, véase figura 2.7. Una vez generado ese nuevo grupo, véase figura 2.8, un grupo amina reacciona con él liberando una molécula con un grupo carbamida y formando un enlace amida.



**Figura 2.7. Activación de los ácidos carboxílicos de una lámina de óxido de grafeno con EDC (R1-N=C=N-R2).**

En un experimento típico, se exfolian 0,15g de óxido de grafeno en 150ml de agua desionizada, en un matraz de fondo redondo de 500ml, usando un homogeneizador de ultrasonidos. Se añaden 75ml de una disolución acuosa a 0,02g/ml de PEI y 14ml de una disolución acuosa a 0,02g/ml de EDC previamente preparadas. Esta mezcla se mantiene bajo agitación magnética durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se añaden 42ml más de la disolución acuosa de EDC y se mantienen bajo

agitación magnética a temperatura ambiente durante 20,5h. Después la muestra se filtra y se lava con 1L de disolución al 10% de cloruro sódico (NaCl) y al 10% de urea al vacío. Seguidamente se vuelve a lavar con 1L de agua desionizada. Finalmente se seca en estufa a 60°C durante 12h. La muestra así sintetizada se denominará GO-PEI.Q.EDC.



**Figura 2.8.** Ejemplo de una reacción de amidación de PEI con un grupo ácido carboxílico activado mediante EDC en una lámina de óxido de grafeno.

### 2.2.3 Composites de sílice/óxido de grafeno

#### 2.2.3.1 Síntesis de los composites de sílice/óxido de grafeno

Los materiales mixtos de sílice/óxido de grafeno han sido preparados de dos formas diferentes. Por un lado, se ha reproducido la síntesis de MCM-41 en presencia de óxido de grafeno, y, por otro lado, se ha desarrollado otro tipo de material silícico a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) en presencia de óxido de grafeno. En ambos casos el óxido de grafeno utilizado ha sido GOG que ha sido previamente tratado con bromuro de hexadecil-trimetil-amonio (CTAB).

En un experimento típico, el pretratamiento del óxido de grafeno consiste en que 3,0g de CTAB se ponen en contacto con 0,3g de óxido de grafeno y 60ml de una disolución de hidróxido sódico (NaOH) 0,1M. Dicha mezcla se deja bajo agitación de ultrasonidos usando un homogeneizador de ultrasonidos Sonopuls HD 3200 de Bandelin Electronic con una punta de titanio MS73 y de potencia máxima del piezoeléctrico 200W al 25% de amplitud durante 15 minutos. A continuación, se mantiene bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 3 días. Después se lava mediante centrifugación, se seca en estufa a 50°C durante 24h y se tritura en mortero de ágata. El material así sintetizado se denominará GO-CTAB.

Síntesis de MCM-41 en presencia de óxido de grafeno: en un experimento típico, 2,0g de sílice pirógena se mezcla con 25,0ml de agua desionizada mediante agitación magnética hasta formar un gel no muy espeso. Mediante pipeta automática se miden 1,375ml de la disolución de silicato sódico comercial y se añaden al gel manteniendo la agitación. Se añaden con la ayuda de una micropipeta 1,488ml de la disolución comercial de TMAOH y se tapa. Se deja en agitación magnética durante una hora para que se forme una mezcla homogénea. En otro vaso de precipitados se disuelven

3,797g de CTAB en 10ml de agua desionizada y se añaden 10ml de agua con 0,2g de GO-CTAB. También se tapa y se deja envejecer mediante agitación magnética durante una hora. Transcurrido ese tiempo, las dos mezclas se añaden a un matraz de fondo redondo de 500ml. La mezcla final se somete a reflujo mediante agitación magnética constante durante 48h. Pasado ese tiempo se deja enfriar y se filtra y se lava con agua desionizada a vacío. El sólido resultante se deja secar en estufa a 50°C durante la noche. Tras extraerlo de la estufa se pulveriza en un mortero de ágata. El material así sintetizado se denominará GO-CTAB-MCM-41.

Síntesis de otro tipo de material silícico en presencia de óxido de grafeno: en un experimento típico, 0,2g de GO-CTAB, 69ml de agua desionizada y 0,72g de dodecilamina se añaden en ese orden a un matraz de fondo redondo de dos bocas. Se dejan bajo agitación magnética a 45°C durante 2h con refrigerante. Transcurrido este tiempo se añaden 8,5ml de TEOS y se deja, de nuevo, bajo agitación magnética a 45°C durante 4h con refrigerante. Por último, se lava mediante centrifugación y se seca en estufa a 50°C durante 24h. Una vez extraído de la estufa se pulveriza en un mortero de ágata. El material así sintetizado se denominará GO-CTAB-SiO<sub>2</sub>.

En ambos casos se procede a la eliminación de los surfactantes que se usan como plantilla para el crecimiento de los materiales silícicos porosos. Para ello se utilizan dos métodos distintos: eliminación mediante lavados con etanol o calcinación.

La eliminación mediante lavados con etanol consiste en añadir a un matraz de fondo redondo 2,5g de cualquiera de los productos sólidos de estas síntesis y 100ml de etanol. Todo esto se mantiene bajo agitación magnética a reflujo durante 3 días. Después se lava mediante centrifugación dos veces y se seca en estufa a 50°C durante 24h. Finalmente, el sólido resultante se pulveriza en un mortero de ágata. Los materiales así sintetizados se denominarán GO-MCM-41 y GO-SiO<sub>2</sub>.

La calcinación consiste en someter al sólido a una temperatura de 380°C durante 30 minutos. Los materiales así sintetizados se denominarán rGO-MCM-41 y rGO-SiO<sub>2</sub>.

#### 2.2.3.2 Funcionalización de los composites de sílice/óxido de grafeno

Los composites de sílice/óxido de grafeno han sido funcionalizados con (3-aminopropil) trimetoxisilano (APTMS) de forma paralela a las funcionalizaciones de materiales silícicos (MCM-41 y SBA-15) y del óxido de grafeno.

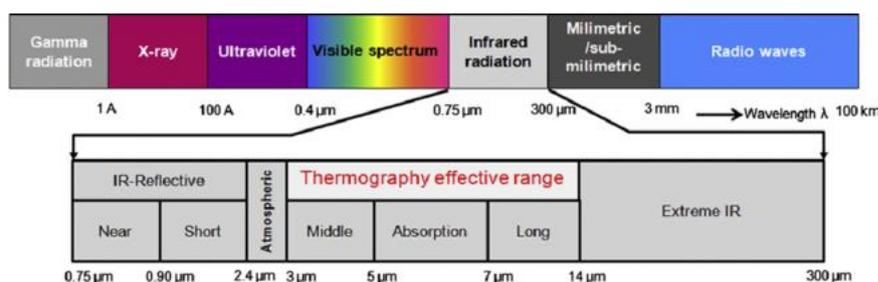
En un experimento típico de funcionalización con APTMS 0,5g de compuesto sílice/óxido de grafeno se dispersa en 25,0ml de tolueno seco. Después se añaden 5mmoles/g de APTMS. A continuación, la suspensión se mantiene en agitación magnética y a reflujo durante 24h en atmósfera de nitrógeno. Por último, se filtra a vacío, se lava con tolueno y se seca a 60°C en estufa durante 24h. Los materiales así sintetizados se denominarán GO-MCM-41-APTMS, GO-SiO<sub>2</sub>-APTMS, rGO-MCM-41-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS.

## 2.3 Técnicas de caracterización empleadas

### 2.3.1 Caracterización de materiales

#### 2.3.1.1 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación con la materia, que nos permite determinar grupos funcionales existentes en las muestras. La radiación electromagnética es una amplia gama de diferentes contenidos energéticos y comprende valores que van desde los rayos cósmicos ( $10^{14}$  cal/mol) hasta la radiofrecuencia ( $10^{-6}$  cal/mol), véase figura 2.9.



**Figura 2.9. Esquema de las regiones de la radiación electromagnética [Abbas 2012].**

Prácticamente cualquier compuesto con enlaces covalentes, sean orgánicos o inorgánicos, absorbe en varias frecuencias de radiación electromagnética en la región del infrarrojo (IR). Esta región se encuentra entre longitudes de onda mayores que las correspondientes a la luz visible y menores que las asociadas a las microondas. En el caso de la espectroscopia IR, la zona de interés dentro de la radiación infrarroja se encuentra entre  $2,5\mu\text{m}$  y  $25\mu\text{m}$  [Pavia 2015].

Toda onda electromagnética está constituida por una onda eléctrica y una onda magnética. Cada onda electromagnética posee un valor de energía ( $E$ ), así como de frecuencia ( $\nu$ ), longitud de onda ( $\lambda$ ) y un número de ondas ( $\bar{\nu}$ ); los que se relacionan entre sí a través de las siguientes expresiones:

$$E = h\nu \quad (1)$$

$$\nu = c/\lambda \quad (2)$$

$$E = h(c/\lambda) \quad (3)$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad (4)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $h$  la constante de Planck. Tanto la figura 2.9 como la ecuación 2 muestran que la longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia. También se observa junto con la ecuación 1 que la energía es directamente proporcional a la frecuencia. Además, en la ecuación 4 podemos ver que la radiación también se puede expresar en número de ondas en vez de en longitud de onda.

La espectroscopia IR es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro. Como en cualquier otro tipo de absorción energética, las moléculas son excitadas a un estado energético mayor cuando absorben la radiación infrarroja. La absorción de la radiación infrarroja es, como en cualquier otro proceso de absorción, un proceso cuantitativo [Skoog 2001].

La absorción de la radiación infrarroja corresponde a los cambios energéticos del orden de 8 a 40KJ/mol [Pavia 2015]. La radiación en este rango energético es equivalente al rango de las frecuencias de los cambios de estado de energía entre distintos estados vibracionales y rotacionales de la mayoría de las moléculas covalentes [Skoog 2001]. En estos procesos de absorción, estas frecuencias de la radiación infrarroja que encajan con las de las frecuencias de vibración naturales de la molécula en cuestión son absorbidas, y la energía absorbida sirve para incrementar la amplitud del modo vibracional de los enlaces de la molécula. Sin embargo, no todos los enlaces de una molécula son capaces de absorber en el infrarrojo. Tan solo aquellos enlaces que tengan un momento dipolar que cambie en función del tiempo [Pavia 2015]. Los enlaces simétricos no absorben la radiación infrarroja. El enlace debe presentar un dipolo eléctrico que cambie a la misma frecuencia que la radiación a la que es sometido para que se produzca la transferencia energética. El dipolo eléctrico cambiante del enlace puede entonces acoplarse con el campo magnético cambiante de la radiación magnética a la que está siendo sometido. Como en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es la representación gráfica de los valores de longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) o de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) ante los valores de porcentaje de transmitancia (%T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el porcentaje de transmitancia, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción.

Los espectros de IR de este trabajo se han realizado en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier JASCO modelo FT/IR -4200LE. La fuente de luz de este equipo es de cerámica de alta intensidad refrigerada por aire, con un rango de frecuencia de  $7800\text{-}350\text{cm}^{-1}$ . El equipo es capaz de medir en el intervalo de número de ondas de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$  y un número de barridos de 264. Este equipo se encuentra en el Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria.

Para poder realizar dichos espectros de IR primero se requiere una preparación de la muestra previa. Las muestras se preparan realizando pastillas del material a analizar con bromuro potásico (KBr). El KBr es un material transparente a la radiación IR. Para obtener las pastillas de las dimensiones del porta-muestras del equipo de IR se hace uso de la matriz de un troquel y se aplica una presión de 5Tn durante 5 minutos con la ayuda de una prensa hidráulica.

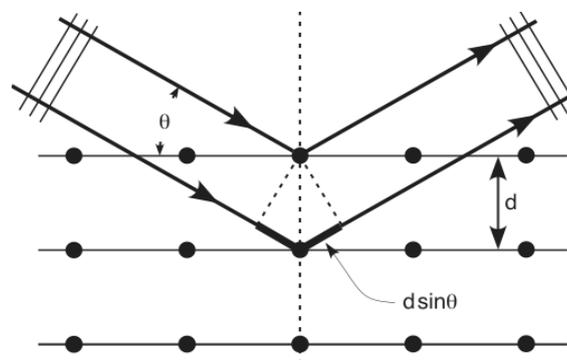
2.3.1.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se trata de una técnica bien establecida para la caracterización estructural de materiales cristalinos y amorfos. El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es capaz de suministrar información de los compuestos presentes en una muestra sólida tanto cualitativa como cuantitativamente [Skoog 2001].

Su fundamento está basado en la difusión de las ondas electromagnéticas (rayos X) por la nube electrónica de los átomos [Klug 1974]. Según la teoría elemental de la difracción aplicada a sólidos, cualquier objeto expuesto a la radiación se convierte en un centro de emisión de ondas con la misma frecuencia de la radiación incidente. En el caso de un sólido, el haz difractado se produce en unas determinadas condiciones geométricas, descritas por la ley de Bragg (ecuación 5). Esto ocurre cuando la longitud de onda es comparable a la distancia típica entre átomos. La radiación X tiene una longitud de onda del mismo orden ( $\approx 1\text{Å}$ ) que las distancias interatómicas en los sólidos y se observan máximos en la intensidad difractada para ciertas direcciones que satisfacen la ley de Bragg [Klug 1974]:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \vartheta \quad (5)$$

Siendo n el orden de reflexión o diferencia de caminos en términos de números de longitudes de onda entre ondas dispersadas por los planos atómicos consecutivos (generalmente  $n=1$ ),  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  la distancia entre planos atómicos consecutivos pertenecientes a la familia (hkl) y  $\theta$  el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión [Yedra 2004]. Las letras hkl corresponden a los índices de Miller. Estos índices son un sistema de notación usados en cristalografía para definir planos y direcciones en la red de Bravais [Klug 1974]. Los planos se escriben como (hkl) donde cada índice representa un plano ortogonal a la dirección (h,k,l) dentro de la red recíproca. En la figura 2.10 se muestra un diagrama sobre la aplicación de la ley de Bragg en difracción de rayos X.



**Figura 2.10. Difracción de los rayos X cuando inciden sobre una superficie con varios planos separados una distancia d [Simon 2013].**

La caracterización de las muestras fue realizada por el método de polvo. En este método se coloca la muestra directamente sobre el porta-muestras de silicio, el cual no da señal permitiendo obtener espectros con muy poca cantidad de muestra.

Las medidas fueron realizadas en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria. El equipo empleado es de la marca Bruker, modelo D8 Advance, con una línea de radiación correspondiente a Cu-K $\alpha$   $\lambda = 1,54\text{\AA}$ . El rango de medida de los espectros fue entre 2°-50°, con un paso de 0,05° y un tiempo por paso de 5 segundos.

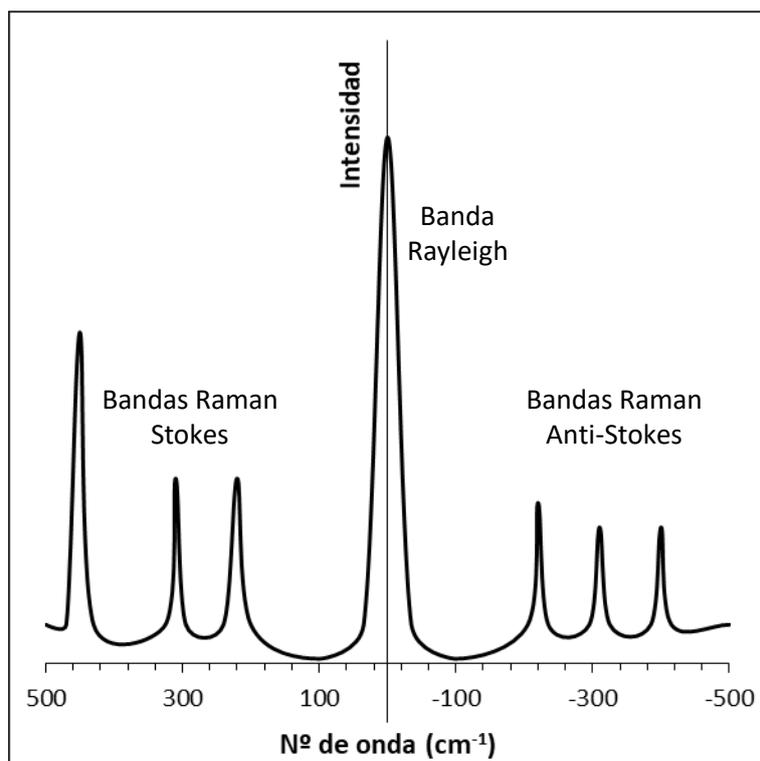
### 2.3.1.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural del material a analizar permitiendo así su identificación. Esta técnica opera en el rango de energía vibracional del espectro electromagnético. Se trata de una técnica de análisis no-destruktiva ya que se realiza directamente sobre el material a analizar sin realizar ningún tipo de preparación especial ni tampoco se produce alteración alguna en la superficie del material. Esta técnica se basa en el efecto Raman [Pérez 2005, Domingo 2007].

El efecto Raman, en honor a su descubridor Chandrasekhara Raman, se basa en la dispersión inelástica de un fotón. Cuando la luz es dispersada por un átomo o por una molécula la mayor parte de los fotones son dispersados elásticamente, esto se denomina dispersión Rayleigh. Es decir, mantienen la misma energía y la misma longitud de onda después de la interacción. Sin embargo, hay un pequeño grupo de fotones que son dispersados ópticamente a frecuencias diferentes de los fotones incidentes, intercambiando energía con la molécula. Esto último se conoce como dispersión Raman [Díaz 1980].

En la dispersión Raman se pueden producir dos fenómenos: Raman Stokes, donde el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, y Raman anti-Stokes, donde el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente [Pérez 2005, Díaz 1980]

Cada material tendrá unos valores de frecuencia de vibración característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda al que se produce. En la Figura 2.11 se representa este espectro, donde se observa que está formado por una banda principal (Rayleigh) y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y Raman anti-Stokes [Pérez 2005].



**Figura 2.11. Bandas Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.**

A temperatura ambiente, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía (según la estadística de Maxwell-Boltzman). Es decir, es mayor la probabilidad de que el estado de la molécula se encuentre en el estado fundamental en lugar del excitado. Esto implica que la intensidad Raman Stokes será superior a la anti-Stokes [Turrel 1996]. Esta diferencia en intensidades es la razón por la que normalmente se trabaja solo con la banda Stokes.

La espectroscopia Raman ha sido empleada con éxito en la investigación estructural de una gran cantidad de materiales carbonosos desde la década de 1970, jugando un papel muy importante en la caracterización estructural e identificación de estos sólidos.

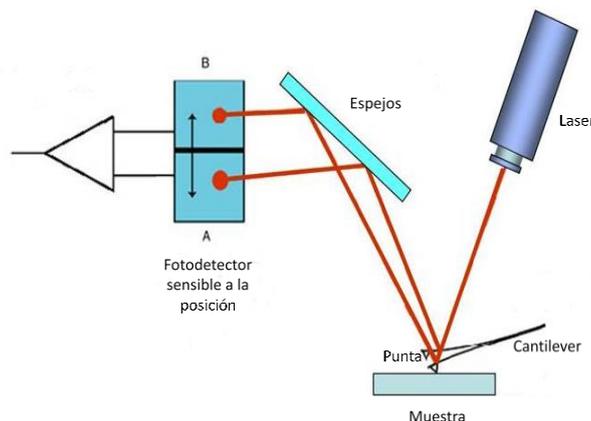
Las medidas para este trabajo fueron realizadas en el Instituto Tecnológico del Plástico, AIMPLAS. El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro RAMAN Horiba Xplora con una fuente de excitación láser de longitud de onda de 532nm. Y el método de preparación de la muestra ha sido por evaporación de la muestra sobre el portaobjetos.

#### 2.3.1.4 Microscopia de Fuerza Atómica

El desarrollo del microscopio de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*) es uno de los avances tecnológicos más excitantes y prometedores de las últimas décadas. Esto queda reflejado en la gran cantidad de estudios que existen sobre el tema en la literatura. A pesar de tener una historia relativamente corta en comparación con las microscopías más tradicionales (por ejemplo, la microscopía electrónica de barrido (SEM)), el AFM se ha establecido como una

poderosa herramienta en los campos de la química, la física, y más recientemente, de la biología. Este interés se debe a la versatilidad de la técnica y a las ventajas que tiene sobre otras técnicas de microscopía permitiendo el análisis morfológico de nanopartículas. Esta técnica proporciona alta resolución espacial sub-nanométrica tanto en muestras conductoras como aislantes permitiendo la recogida de información en vacío, al aire o en ambientes acuosos, con una preparación mínima de las muestras [Watson 2008].

El instrumento AFM se basa en medir las fuerzas que actúan entre una punta afilada y la superficie de la muestra. Para ello es esencial una técnica de perfil de fuerzas tridimensional. En la figura 2.12 se muestra una representación esquemática de los elementos principales de un AFM. La punta afilada está situada en uno de los extremos de un elemento sensible a las fuerzas que actúan entre esta punta y la superficie de la muestra, el cantiléver. La muestra y el vórtice de la punta se sitúan muy próximos entre sí, mientras la punta hace un barrido sobre la superficie de la muestra. Dependiendo de la rigidez del cantiléver, el sistema puede percibir fuerzas entre la punta y la muestra del orden de  $10^{-6}$  hasta  $10^{-12}$ N. La deflexión del cantiléver, y así la fuerza producida, se monitoriza mediante un sistema de detección. El sistema de detección más comúnmente usado es un sistema de deflexión óptica usando un haz láser y un fotodetector sensible a la posición. El haz láser es reflejado por la cabeza del cantiléver, justo encima de donde se sitúa la punta. Y el haz reflejado se dirige directamente al fotodetector a través de un espejo. Las variaciones en la posición de la señal óptica en el fotodetector se usan para monitorizar los cambios angulares del cantiléver que resultan de la flexión, el pandeo y la torsión del mismo. Los cambios en los ángulos pueden ser relacionados directamente con la fuerza necesaria para inducir dichos cambios.

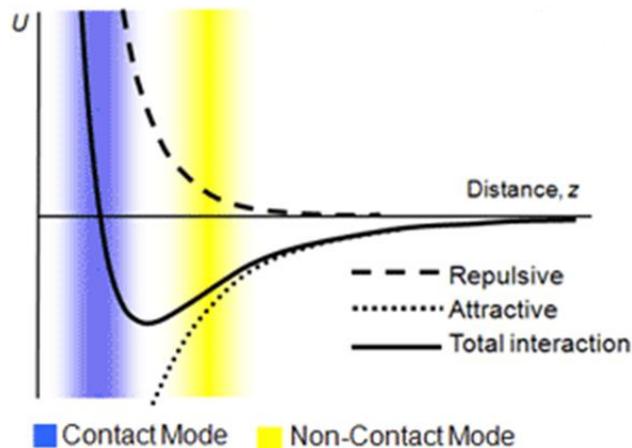


**Figura 2.12. Representación esquemática de los elementos principales de un AFM.**

El AFM puede operar en tres modos diferentes: modo contacto, no-contacto y *tapping*. Estos modos de operación vienen determinados por las fuerzas de interacción predominantes entre la punta y la muestra.

Existen dos tipos de fuerzas predominantes, la fuerza de repulsión eléctrica estática y la fuerza atractiva entre los átomos separados entre sí por una distancia corta. Las fuerzas de repulsión eléctrica estática ( $F_{ión}$ ) entre los núcleos de los iones y las fuerzas

atractivas eléctricas estáticas ( $F_{el}$ ) entre los electrones de valencia y los núcleos de los iones. Cuando la distancia entre los átomos del final de la punta y los átomos de la superficie de la muestra es suficientemente pequeña, las fuerzas de repulsión entre ambas se convierten en predominantes, y la fuerza cambia debido a que los cambios en esta distancia se hacen cada vez mayores. Por lo tanto, las medidas topográficas en modo contacto se toman utilizando un sistema de respuesta sensible a las Interacciones Repulsivas Culombianas que existen entre los núcleos atómicos cuando la distancia entre la punta y la muestra es muy pequeña (véase figura 2.13). Con el AFM en modo contacto la punta está en “contacto suave” con la superficie de la muestra, y el estudio de la topografía de la muestra está conducido por las fuerzas repulsivas que son ejercidas verticalmente entre la muestra y la punta. Aunque la fuerza interatómica de repulsión en este caso es muy pequeña, del orden de 1-10nN, la constante elástica del cantiléver es también suficientemente pequeña (menor de 1N/m), permitiendo así al cantiléver reaccionar sensiblemente a estos estímulos. Para producir una imagen de la topografía superficial, el z-piezoeléctrico (que forma parte del cantiléver) mantendrá la misma deflexión del cantiléver manteniendo constante la distancia entre la punta y la muestra.

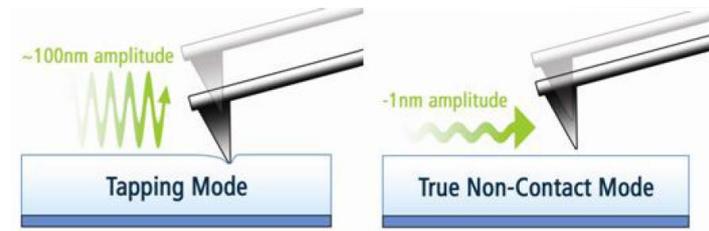


**Figura 2.13. Curva de potencial. Fuerza inter-atómica frente a distancia [ParkSystems 2010].**

Sin embargo, cuando la distancia entre la punta y los átomos de la muestra es relativamente grande, la fuerza atractiva  $F_{el}$  se vuelve predominante. Los núcleos de los iones se convierten en dipolos eléctricos debido a los electrones de valencia en los demás átomos, y la fuerza inducida mediante la interacción dipolo-dipolo es la fuerza de Van der Waals. Las medidas topográficas en no-contacto utilizan estas fuerzas atómicas atractivas a una distancia relativamente grande entre la punta y la superficie de la muestra (véase figura 2.13) y con amplitudes de oscilación de alrededor de 1nm.

En modo *tapping* el cantiléver es excitado externamente a una frecuencia constante cercana a su resonancia. La amplitud de oscilación y la fase sirven como canales de observación experimentales durante la aproximación de la punta a la muestra. Durante un ciclo de oscilación con amplitudes de 10-100nm la interacción entre la punta y la muestra varía entre una amplia distribución de fuerzas, incluyendo las fuerzas de atracción y repulsión. Al final se medirá una convolución de las curvas fuerza-distancia

con la trayectoria de la oscilación. Esto complica la interpretación de las medidas en el modo *tapping* apreciablemente [Bhushan 2004]. En la figura 2.14 se muestra un esquema en el que se compara el funcionamiento del modo *tapping* con el del modo no-contacto.



**Figura 2.14. Esquema sobre el funcionamiento del modo *tapping* frente al no-contacto [ParkSystems 2010].**

Para este trabajo se ha usado el microscopio de fuerza atómica (AFM) de Park Systems XE-100 en modo no-contacto situado en las instalaciones de la Fundación Centro Tecnológico de Componentes (CTC). Las muestras han sido preparadas sobre un sustrato de mica. Para ello se ha depositado sobre dicho sustrato una gota de la muestra en disolución acuosa y se ha dejado secar a 60°C en estufa.

#### 2.3.1.5 Análisis termogravimétrico

La técnica de análisis térmico gravimétrico (TG) es una de las técnicas de análisis térmico que consiste en determinar la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura y/o del tiempo. Comúnmente se usan tres modos diferentes [Wendlandt 1986]:

- a) Termogravimetría isotérmica: se registran los cambios de masa de la muestra en función del tiempo a una temperatura constante.
- b) Termogravimetría quasi-isotérmica: se registran los cambios de masa de la muestra. Esta se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo dichos cambios.
- c) Termogravimetría dinámica: se registran los cambios de masa de la muestra. Esta se calienta en un ambiente donde la temperatura varía de una forma predeterminada, preferiblemente de forma lineal.

Las curvas de cambio de masa frente a temperatura resultantes se denominan de distintas formas: curva de termólisis, curva de pirólisis, termograma, curva termogravimétrica, termogravigráfico, curva de análisis termogravimétrico, etc. Estas curvas proveen de información sobre la estabilidad térmica y la composición de cualquier compuesto intermedio que pueda ser formado durante el proceso, y la composición del residuo si se forma alguno. Para conseguir información útil de este procedimiento la muestra debe evolucionar a compuestos volátiles. Excepto en los cambios de masa, mucha de la información obtenida es de naturaleza empírica y depende de los parámetros del instrumental y de la muestra. Así que es difícil hacer

comparaciones valiosas entre datos de TG de diferentes termobalanzas en diferentes laboratorios.

En cualquier reacción no-isotérmica de un solo estado se seleccionan dos temperaturas como características:  $T_i$ , la temperatura inicial o temperatura de descomposición procesal, que es la temperatura a la que los cambios de masa acumulativos llegan a una magnitud que la termobalanza detecta; y  $T_f$ , la temperatura final, que es la temperatura a la que los cambios de masa acumulativos llegan a su valor máximo, correspondiente a una reacción completa.

La estabilidad térmica se define como la habilidad de una sustancia de mantener sus propiedades durante su calentamiento. Desde un punto de vista práctico, la estabilidad térmica debe considerarse en términos del ambiente impuesto sobre el material. La termogravimetría es una técnica útil para estudiar la capacidad de una sustancia para mantener su masa bajo una amplia variedad de condiciones.

Como toda técnica instrumental, existen distintos factores que afectan la naturaleza, precisión, y exactitud de los resultados experimentales. La termogravimetría probablemente tenga un mayor número de variables debido a la naturaleza dinámica de los cambios de temperatura de la muestra. Básicamente, los factores que pueden influir en las curvas de cambio de masa de una muestra pueden ser factores instrumentales (velocidad de calentamiento del horno, velocidad de recogida de datos, atmósfera del horno, geometría del porta muestras y del horno, sensibilidad del mecanismo de recogida de datos y composición del porta muestras) y las características de la muestra (cantidad de muestra, solubilidad de los gases producidos en la muestra, tamaño de partícula, calor de la reacción, empaquetado de la muestra, naturaleza de la muestra y conductividad térmica) [Wendlandt 1986].

Para esta tesis se ha usado el equipo TG-DSC termogravimétrico SETARAM, cuyo rango de temperatura de trabajo abarca desde temperatura ambiente hasta 1500°C. Se trata de un equipo modular con la posibilidad de usar simultáneamente diferentes tipos de técnicas basadas en el análisis térmico: análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Sus principales características son:

- Velocidades de calentamiento entre 0 y 99,99°C/min.
- Sensibilidad de 0,1µg.
- Realiza medidas en un régimen dinámico de flujo de gases.
- Consta de sistema de vacío primario.
- Diferentes tipos de atmósferas durante el análisis: atmósferas inertes ( $N_2$ , Ar o He) y atmósferas reactivas ( $O_2$ ,  $CO_2$  o aire).

Para esta técnica analítica no se requiere una preparación previa de la muestra. Únicamente pesar una pequeña cantidad de esta en un crisol de platino, cantidades de aproximadamente 10µg. Se ha trabajado con un rango de temperaturas de entre 20°C

a 1000°C en aire a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto y flujo de aire de 20cm<sup>3</sup>/minuto.

Dicho equipo se encuentra en el Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria.

#### 2.3.1.6 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría de barrido diferencial (DSC, del inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica que mide las diferencias en la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento, generalmente a velocidad constante. Las variaciones de calor de la muestra se deben a reacciones o transiciones entálpicas exotérmicas o endotérmicas, como aquellas causadas por cambios de fase, fusión, evaporización, sublimación y ebullición, reacciones de deshidratación, disociación o descomposición, reacciones de oxidación y reducción, y otras reacciones químicas. Generalmente, las transiciones de fase, deshidrataciones, reducciones, y algunas reacciones de descomposición producen efectos endotérmicos, mientras que las cristalizaciones, oxidaciones, y algunas reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos.

El número, la forma, y la posición de varios picos endotérmicos y exotérmicos en referencia a la temperatura pueden ser usados como medios para la identificación cualitativa de una sustancia bajo investigación. También, puesto que el área bajo el pico es proporcional a la variación de calor producido, esta técnica es útil para la determinación semicuantitativa o, en algunos casos, cuantitativa del calor de reacción. Ya que el calor de reacción es proporcional a la cantidad de sustancia reactiva, la DSC puede usarse para evaluar cuantitativamente la cantidad de sustancia presente si el calor de reacción se conoce. De esta forma, la técnica encuentra mayor uso en la identificación cualitativa y determinación semicuantitativa de compuestos orgánicos e inorgánicos, arcillas, metales, minerales, grasas y aceites, materiales poliméricos, carbones y pizarras, maderas, y otras sustancias. Se puede usar para la identificación de componentes reactivos de una mezcla, y el calor de reacción involucrado en un cambio físico o químico.

Al igual que en el TG, la DSC es una técnica de temperatura dinámica que tienen una gran cantidad de variables que pueden afectar a las curvas experimentales resultantes. Estos factores, que son similares al TG, son más numerosos en el DSC y pueden tener un mayor efecto en las curvas. Básicamente, los factores que pueden influir en las curvas de cambio de masa de una muestra pueden ser factores instrumentales (velocidad de calentamiento del horno, velocidad y respuesta en la recogida de datos, atmósfera del horno, geometría del porta muestras y del horno, naturaleza y localización del termopar en la muestra y composición del porta muestras) y las características de la muestra (cantidad de muestra, tamaño de partícula, capacidad térmica, densidad de empaquetado de la muestra, grado de cristalización, naturaleza de la muestra y conductividad térmica) [Wendlandt 1986].

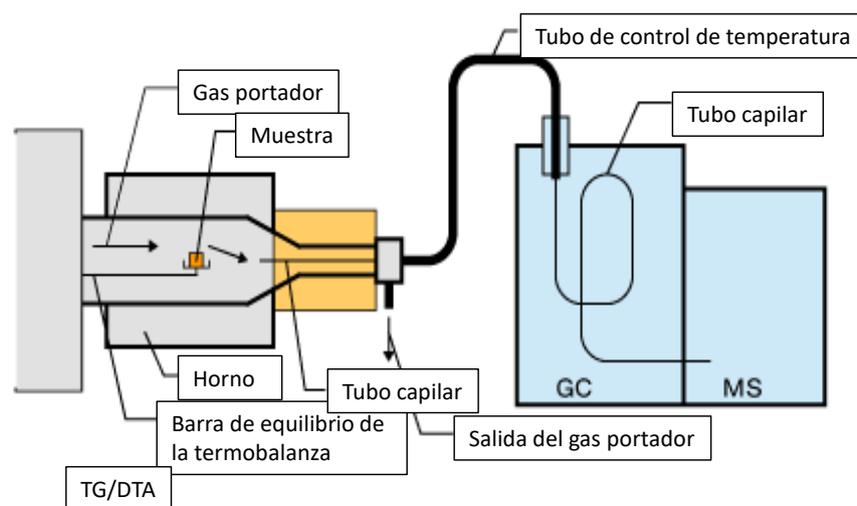
Para este trabajo se ha usado el equipo TG-DSC termogravimétrico SETARAM, se trata del mismo equipo usado para los análisis TG. Los análisis de DSC se han llevado a cabo paralelamente a los de TG. De forma que la preparación de muestra y los parámetros del equipo durante los ensayos han sido los mismos en ambas técnicas de caracterización.

### 2.3.1.7 Espectrometría de masas

En su forma más simple, el espectrofotómetro de masas realiza tres funciones esenciales. En la primera función, las moléculas objetivo del bombardeo mediante una corriente de electrones de alta energía, son aceleradas en un campo eléctrico convirtiendo algunas de esas moléculas en iones. En la segunda función, los iones acelerados son separados de acuerdo con las proporciones de su masa/carga. Y en la función final, los iones que tienen una determinada relación masa/carga son detectados por un dispositivo capaz de contar el número de iones de una determinada masa [Pavia 2015].

Se debe transformar suficiente cantidad de muestra a su estado gaseoso para obtener esta corriente de moléculas que deben entrar en la cámara de ionización. Con los gases, por supuesto, las sustancias ya están vaporizadas, así que se puede usar un sistema de entrada más simple. La muestra se introduce en un reservorio posterior, desde el que las moléculas de vapor van pasando a la cámara de ionización, que se encuentra a bajas presiones.

El equipo detecta las diferentes sustancias formadas en estado gaseoso emitidas del equipo de análisis térmico mediante una interfase calefactada a 150°C. Estos gases se han formado durante el calentamiento progresivo de las muestras a analizar en el equipo TG-DSC Setaram anteriormente comentado (figuras 2.15 y 2.16).



**Figura 2.15. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masas acoplado a la salida de una termobalanza [Kinoshita 1998].**



**Figura 2.16.** Imagen de espectrómetro de masas utilizado en este trabajo.

Para esta tesis se ha usado un aparato THERMOSTAR GSD 301 T que trabaja con el software QUADSTARTM 422. El mismo se encuentra acoplado a un equipo de análisis térmico (TG-DSC) de forma que se pueden seguir las masas de los gases que salen de él durante un experimento. Para ello existe una interfase capilar calefactada a 150°C que une un equipo con otro. La presión normal de trabajo varía entre  $1 \cdot 10^{-6}$  a  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar y el detector utilizado es tipo Faraday. De esta forma detecta las diferentes sustancias que salen del equipo TG-DSC mediante dicha fase calefactada. Estas sustancias, en estado gaseoso, son el resultado del calentamiento progresivo de las muestras a analizar en el TG-DSC SETARAM descrito en los apartados anteriores.

#### 2.3.1.8 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción representan la cantidad de gas adsorbente fisisorbido o quimisorbido por la superficie de la muestra sólida frente a la presión relativa del gas.

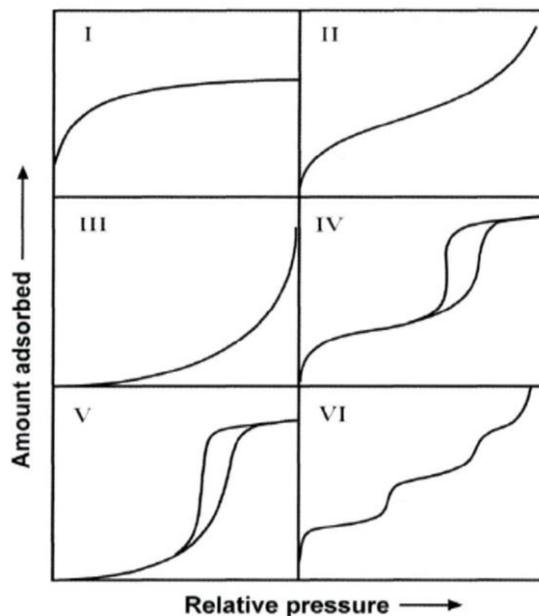
La Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC, del inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*) propone clasificar los poros mediante su anchura interna [Sing 1985]. La anchura interna de los poros se define como el diámetro en el caso de un poro cilíndrico y como la distancia entre paredes interiores opuestas del poro en el caso de un poro abierto. Los poros se clasifican en:

- Microporos, poros de anchura interna menor de 2nm.
- Mesoporos, poros de anchura interna entre 2 y 50nm.
- Macroporos, poros de anchura interna mayor de 50nm.

El comportamiento de adsorción en los macroporos es distinto del de los microporos y mesoporos. Los macroporos son tan amplios que se pueden considerar prácticamente como superficies planas. Mientras que el comportamiento de adsorción de los microporos está dominado prácticamente por las interacciones entre las moléculas del fluido y las paredes de los poros. Además, la adsorción en los microporos es diferente de los fenómenos de adsorción producidos en los mesoporos. El comportamiento de adsorción en los mesoporos no depende únicamente en la atracción fluido-pared, que puede llevar a la condensación capilar. La condensación en los poros es un fenómeno

donde el gas se condensa en una fase tipo líquido a presiones menores que la presión de saturación ( $P_0$ ) del fluido.

La IUPAC propone una clasificación de las isothermas según su forma, véase figura 2.17. Las isothermas reversible tipo I son cóncavas al eje  $P/P_0$  y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite. Las isothermas de adsorción tipo I se obtienen cuando la adsorción se limita a unas pocas capas moleculares. Esta condición se produce cuando el fenómeno de adsorción es una quimisorción, donde la aproximación asintótica a una limitada cantidad indica que todos los puntos de anclaje de la superficie están ocupados. En el caso de las fisorciones, las isothermas tipo I coinciden con superficies microporosas [Lowell 2004].



**Figura 2.17. Clasificación de las isothermas de adsorción según IUPAC [Sing 1985].**

Las isothermas tipo II son casos de superficies sin poros o macroporosas, donde se produce una adsorción monocapa-multicapa sin restricciones. El punto de inflexión o la rodilla de la isoterma, indica la fase en que la monocapa está completa y comienza la adsorción multicapa [Lowell 2004].

Las isothermas reversibles tipo III son convexas al eje  $P/P_0$ . Esto indica que las interacciones atractivas entre el adsorbato y el adsorbente son débiles y que dichas interacciones juegan un papel importante [Lowell 2004].

Las isothermas tipo IV son típicas en materiales mesoporosos (tamaños de poro comprendidos entre 2 y 50nm). Lo más característico en este tipo de isothermas es el ciclo de histéresis que se asocia a la producción de condensación en los poros [Lowell 2004].

Las isothermas tipo V también presentan condensación en los poros e histéresis. Sin embargo, en contraste con las de tipo IV la parte inicial de la isoterma está relacionada con las isothermas de adsorción tipo III, indicando interacciones atractivas relativamente débiles entre adsorbente y adsorbato [Lowell 2004].

Por último, las isothermas tipo VI son un caso especial, representan paso a paso la adsorción multicapa sobre una superficie no porosa uniforme [Lowell 2004].

Para este trabajo se ha usado el equipo volumétrico de adsorción/desorción de gases marca Micromeritics ASAP-2000 cuyas principales características son:

- Rango de presiones de 0 a 950mmHg
- Relación de presión ( $P/P_0$ ) mínima de 0,00007
- Vacío de  $5 \cdot 10^{-4}$  mmHg
- Temperaturas de trabajo entre temperatura ambiente y 350°C
- Gas adsorbato:  $N_2$ .

Todas las muestras analizadas con esta técnica son desgasificadas previamente. Dicha desgasificación se lleva a cabo a 110°C hasta llegar a una presión final del orden de  $10^{-5}$  mmHg.

Dicho equipo se encuentra en el Departamento de Química e Ingeniería de procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria.

#### 2.3.1.9 Microscopia electrónica de transmisión

La microscopia electrónica de transmisión (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica utilizada para la caracterización estructural de materiales a nivel local.

Esta técnica se basa en la descripción de Louis de Broglie de la longitud de onda, que fue inspirada por la descripción de la radiación electromagnética del fotón realizada por Einstein, donde propuso que su longitud de onda viene dada por:

$$\lambda = h/p = h/(mv) \quad (6)$$

donde  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js es la constante de Planck;  $p$ ,  $m$  y  $v$  representan el momento, la masa y la velocidad del electrón, respectivamente. Cuando los electrones son emitidos en vacío desde un filamento caliente y acelerados a través de una diferencia de potencial de 50V,  $v$  es prácticamente  $4,2 \cdot 10^6$  m/s y  $\lambda$  es prácticamente 0,17nm [Egerton 2016]. Como ésta longitud de onda es comparable a las dimensiones atómicas, estos electrones “lentos” son fuertemente difractados de la formación de átomos en la superficie de un cristal.

Cuando este haz de electrones interacciona con la muestra se producen procesos elásticos e inelásticos. En los procesos elásticos los electrones incidentes se dispersan sin que pierdan energía, mientras que en los procesos inelásticos los electrones ceden parte de dicha energía a los electrones internos del material [Faraldos 2019]. El hecho de que los electrones tengan carga permite que después de ésta difracción los electrones dispersados sean focalizados para la formación de una imagen, primera imagen intermedia.

Esta primera imagen intermedia se ve afectada por una serie de aberraciones: esféricas, cromáticas y astigmatismo. Esta imagen luego se ve aumentada para llegar a hacerla visible en la pantalla fluorescente, lo que luego permite que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital [Faraldos 2019].

El equipo utilizado para realizar este trabajo ha sido el microscopio de transmisión electrónica Jeol Jem 2100 de 200KV perteneciente a los Servicios de Microscopia Electrónica de Transmisión (SERMET) de la Universidad de Cantabria. Las muestras han sido preparadas por depósito y evaporación de las muestras dispersas en etanol, o bien tras corte por ultramicrotomo. En el primer caso las muestras han sido suspendidas en etanol y depositadas sobre una rejilla de cobre cubierta con formvar de 400mallas (o Mesh). Mientras que las muestras preparadas por corte de ultramicrotomo, tras inclusión de resina se cortaron en rodajas de 20nm de espesor con cuchillo de diamante artificial en un ultramicrotomo Ultracut-UCT de Leica situado en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Coruña. Este corte repetido proporcionó muestras de sección transversal de 4nm de las muestras. Las secciones transversales de las muestras se colocaron sobre una rejilla de cobre y se observaron en el TEM. Además, el equipo dispone de espectrometría de rayos X dispersiva de energía (EDS), para la determinación puntual de análisis químicos.

#### 2.3.1.10 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotones emitidos por rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica analítica ampliamente usada para investigar la composición química de la superficie de los sólidos.

El análisis de superficies mediante XPS implica la irradiación al vacío del sólido a estudio con rayos-X suaves monoenergéticos y la clasificación de los electrones emitidos por energía. El espectro obtenido representa el número de electrones emitidos en un intervalo energético frente a la energía de enlace. Cada elemento tiene un espectro elemental único, y los picos espectrales de una mezcla son aproximadamente la suma de los picos elementales de los constituyentes individuales. Puesto que el camino libre medio de los electrones es muy pequeño, los electrones detectados se originan únicamente en las capas atómicas exteriores. También se pueden obtener datos cuantitativos en función de las alturas de los picos o de las áreas. Las identificaciones de los estados químicos generalmente se pueden hacer a partir de la posición exacta y las separaciones de los picos, como también a partir de los contornos de los espectros.

Normalmente se usan rayos-X  $MgK_{\alpha}$  (1253,6eV) o rayos-X  $AlK_{\alpha}$  (1436,6eV). Estos fotones tienen un poder de penetración en el sólido débil, del orden de 1 a 10 $\mu$ m [Wagner 1979]. Interaccionan con los átomos de la superficie mediante el efecto fotoeléctrico, causando la emisión de electrones. Estos electrones emitidos tienen una energía cinética (KE) descrita por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (7)$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $BE$  es la energía de enlace del orbital atómico del que se origina el electrón, y  $\phi_s$  es la función de trabajo del espectrómetro.

Para la presente tesis se ha usado el analizador electrónico hemisférico SPEC Phoibos 100 MCD5 operando a energía constante y usando una fuente de rayos X de  $MgK_\alpha$  y un cañón de proyección de electrones para compensar los efectos de cargas de las muestras. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo mediante un secado de las mismas a vacío. Este equipo se encuentra en las Instalaciones de los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo.

### 2.3.2 Evaluación de la captura de $CO_2$

#### 2.3.2.1 Isotermas de $CO_2$

Las isotermas de adsorción representan la cantidad de adsorbente retenido por la superficie de la muestra frente a la presión del gas adsorbente en cada momento, tal y como se ha descrito en el punto 2.3.1.8 Isotermas de adsorción. En el caso de las isotermas de  $CO_2$  el adsorbente es este gas y la adsorción se entiende como el incremento de la concentración del gas adsorbato en la interfase de la superficie de las distintas muestras generadas en esta investigación, interacción del adsorbato con los materiales, en un intervalo de presiones entre 0 y 1 atmósferas y a la temperatura de  $25^\circ C$ . De esta forma se puede evaluar la capacidad de los materiales para la captura  $CO_2$ .

Para este trabajo se ha usado el equipo volumétrico de adsorción/desorción de gases marca Micromeritics ASAP-2000 cuyas principales características son:

- Rango de presiones de 0 a 800 mmHg
- Vacío de  $5 \cdot 10^{-4}$  mmHg
- Temperatura de trabajo: temperatura ambiente
- Gas adsorbato:  $CO_2$ .

Todas las muestras analizadas con esta técnica son desgasificadas previamente. Dicha desgasificación se lleva a cabo a  $110^\circ C$  hasta llegar a una presión final del orden de  $10^{-5}$  mmHg.

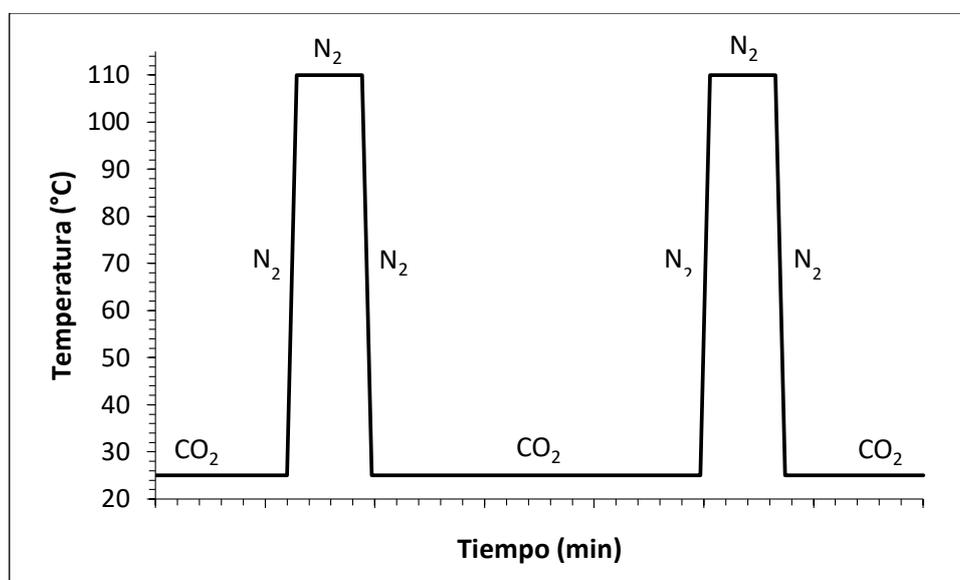
Dicho equipo se encuentra en el Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria.

#### 2.3.2.2 Ciclos termogravimétricos

Los ciclos termogravimétricos (TG) consisten en analizar la adsorción/desorción de  $CO_2$  (adsorbente) de las muestras generadas en esta investigación (adsorbato) de forma cíclica con la ayuda de una termobalanza SETARAM previamente descrita en la sección 2.3.1.5 de este capítulo donde el flujo de gas, la temperatura y la duración de cada ciclo ha sido optimizado previamente. Para ello, la humedad y el  $CO_2$  que pudieran

tener la muestra son eliminados previamente haciendo pasar  $N_2$  gas. El  $N_2$  gas se deja pasar a un caudal de  $50\text{cm}^3/\text{minuto}$  mientras la muestra se somete a un ciclo de calentamiento-enfriamiento consistente en una rampa de subida de temperatura ambiente hasta los  $110^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , manteniéndose una 1h a  $110^\circ\text{C}$  y una rampa de enfriamiento a  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  hasta  $25^\circ\text{C}$ .

Después de esta fase de limpieza de la superficie de la muestra, se incorpora en la termobalanza una corriente de gas  $N_2/\text{CO}_2$  en proporción 4:1 (20% de  $\text{CO}_2$ ), siguiéndose el incremento de masa durante 5 horas, mediante el TG, evaluándose de esta forma la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  por parte de la muestra. Posteriormente, se cambia el gas a  $N_2$  y se establece una rampa de calentamiento hasta  $110^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , para proceder a la desorción del  $\text{CO}_2$  capturado por la muestra, a continuación de una etapa de 1 hora a  $110^\circ\text{C}$  se enfría a temperatura ambiente. Estos ciclos de adsorción-desorción de  $\text{CO}_2$  en la termobalanza son repetidos hasta seis veces. Nos permitirán así evaluar la estabilidad de la muestra frente a n ciclos de adsorción /desorción (figura 2.18).



**Figura 2.18. Esquema de la realización de los ciclos de TG.**

En los casos en los que el número de ciclos realizados es alto (15, 25 y 30 ciclos) las muestras se han tratado de forma diferente. Primero se ha realizado la repetición de dichos ciclos en un microreactor de lecho fijo, con los mismos pasos previamente explicados, flujo de  $N_2/\text{CO}_2$  (20%) durante 5 horas, posterior tratamiento térmico hasta  $10^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $N_2$ , una etapa isoterma de 1 hora en atmósfera de  $N_2$  y enfriamiento hasta temperatura ambiente en atmósfera de  $N_2$ , para posteriormente repetir el proceso 15, 25 o 50 veces.

Después de retirar las muestras del microreactor se analizan cuantitativamente en la termobalanza. Para ello se siguen los pasos descritos anteriormente, un primer ciclo en atmósfera de  $N_2$  para limpiar el material y un ciclo completo con flujo de  $N_2/\text{CO}_2$  (20%) para determinar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  tras los 15, 25, 50 ciclos a los que se ha sometido la muestra en el microreactor de lecho fijo.

## Referencias

- [Abbas 2012] A. K. Abbas, K. Heimann, V. Blazek, S. Leonhardt, T. Orlikowsky. *Infrared Phys. Technol.*, 55 (2012) 538-548.
- [Bhushan 2004] B. Bhushan, H. Fuchs, S. Hosaka (eds). *Applied Scanning Probe Methods*; Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2004).
- [Díaz 1980] M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner. *Química Física I*; Ed. Alhambra, Madrid (1980).
- [Domingo 2007] C. Domingo, G. Santoro. *Opt. Pura Apl.* 40(2) (2007) 175-186.
- [Egerton 2016] R. F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*; 2ª ed., Ed. Springer, N. York (2016).
- [Faraldos 2019] M. Faraldos, C. Goberna (eds). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*; Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas; 2ª ed. (rev. y aum., 1ª reimp.), Madrid (2019).
- [Hummers 1958] Jr. W. S. Hummers, R. E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [Kinoshita 1998] R. Kinoshita, Y. Ichimura, J. Onodera, N. Niimura, Y. Nakayama, T. Higuchi. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 46 (1998) 365-373.
- [Klug 1974] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*; 2ªed., Ed. John Wiley & Sons, N. York (1974).
- [Leigh 2007] D. F. Leigh, C. Norenberg, D. Cattaneo, J. H. G. Owen, K. Porfyraakis, A. L. Bassi, A. Ardavan, G. A. D. Briggs. *Surf. Sci.* 601 (2007) 2750-2755.
- [Lowell 2004] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommess. *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*; Ed. Springer, N. York (2004).
- [Paredes 2008] J. L. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón. *Langmuir* 24 (2008) 10560-10564.
- [ParkSystems 2010] Manual AFM ParckSystems XE-100 (2010).
- [Pavia 2015] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. V. Vyvyan. *Introduction to spectroscopy*; 5ª ed., Ed. Cengage Learning, Stamford (2015).
- [Pérez 2005] R. Pérez Ruego. Universidad Politécnica de Cataluña. Tesis Doctoral: *Procesado y Optimización de Espectros Raman*

*mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos* (2005).

- [Simon 2013] S. H. Simon. *The Oxford solid state basics*; Ed. Oxford University Press, Oxford (2013).
- [Sing 1985] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [Skoog 2001] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*; 5ª ed., Ed. McGrawHill, Madrid (2001).
- [Turrel 1996] G. Turrel, J. Corset (eds). *Raman microscopy developments and applications*; Ed. Academic Press, Londres (1996).
- [Vinodgopal 2012] K. Vinodgopal, B. Neppolian, N. Salleh, I. V. Lightcap, F. Grieser, M. Ashokkumar, T. T. Ding, P. V. Kamat. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 409 (2012) 81-87.
- [Wagner 1979] C. D. Wagner, W.M. Riggs, L. E. Davis, J.F. Moulder, G. E. Muilenbergv (eds). *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*; Ed. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie (1979).
- [Watson 2008] G. S. Watson, J. A. Watson. *Quantitative Measurements of Nano Forces using Atomic Force Microscopy (AFM)*; Ed. VDM Verlag Dr. Müller, Riga (2008).
- [Wendlandt 1986] W. Wm. Wendlandt. *Thermal Analysis*; 3ª ed., Ed. Jhon Wiley & Sons Wiley-Interscience, N. York (1986).
- [Yedra 2004] A. Yedra Martínez. Universidad de Cantabria. Tesis Doctoral: *Efectos de interfase en nanopartículas magnéticas con estructura núcleo/corteza sintetizadas por reducción química* (2004).



# Capítulo 3.

## Caracterización de materiales silícicos

---

### Introducción

El propósito de este capítulo es presentar, analizar y discutir los resultados de la caracterización y de la evaluación de la captura de CO<sub>2</sub> de los materiales silícicos preparados para el presente trabajo: MCM-41; SBA-15; así como estos materiales amino-funcionalizados con (3-aminopropil)trimetoxisilano denominado APTMS y polietilenimina denominado PEI. Para ello el capítulo se divide en dos secciones: la primera de ellas corresponde a las técnicas de caracterización empleadas, y la última recoge las conclusiones relativas a la caracterización llevada a cabo.

### Contenido

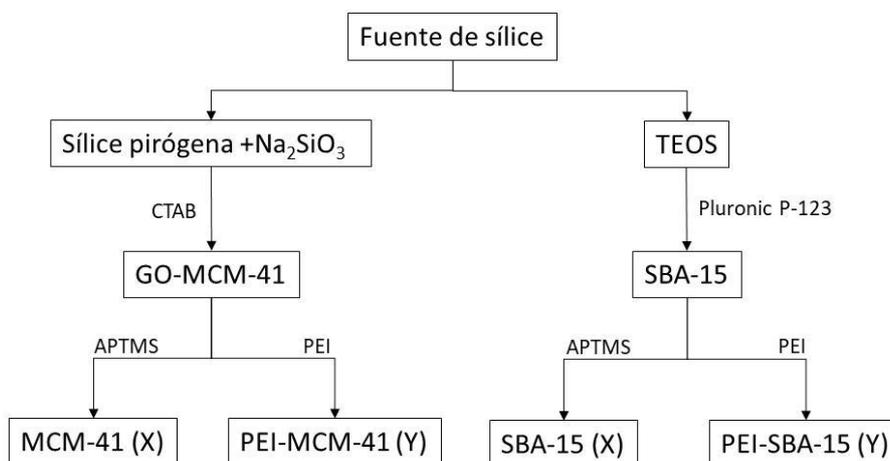
---

3.1 Materiales silícicos .....	56
3.1.1 Espectroscopia IR .....	56
3.1.2 Análisis térmicos.....	64
3.1.3 Isotermas de adsorción .....	73
3.1.3.1 Isotermas de N <sub>2</sub> .....	73
3.1.4 Evaluación de la captura de CO <sub>2</sub> .....	78
3.1.4.1 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	78
3.1.4.2 Ciclos de regeneración en TG .....	84
3.2 Conclusiones .....	87
Referencias.....	89

---

### 3.1 Materiales silícicos

Los materiales mesoporosos de sílice sintetizados para esta tesis se dividen en dos tipos, tal y como se describe en el capítulo 2 sección 2.2.1 de esta memoria: MCM-41 y SBA-15. Cada uno de ellos se prepara a partir de una fuente de sílice diferente. Después de su síntesis se procede a su amino-funcionalización. Esta funcionalización se realiza a través de dos reactivos, APTMS o PEI. En la figura 3.1 se muestra de forma esquemática los distintos pasos de la preparación de los materiales silícicos y las muestras generadas durante los mismos.



**Figura 3.1. Esquema de las muestras generadas durante las síntesis de los materiales silícicos amino-funcionalizados.**

#### 3.1.1 Espectroscopia IR

La espectroscopia IR es una técnica de caracterización que nos indica los enlaces químicos presentes en los materiales y los grupos funcionales presentes en la superficie de los mismos. Por tanto, proporciona información sobre las propiedades superficiales y estructurales de los materiales.

#### **Espectros de absorción de IR de MCM-41 y SBA-15:**

En la figura 3.2 se recogen los espectros de absorción IR (porcentaje de transmitancia frente a número de ondas) del material MCM-41 y del SBA-15.

Como se indicó en la sección 1.1.2 del capítulo 1, el MCM-41 y SBA-15 son materiales silícicos formados por una red de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , donde los átomos de oxígeno se encuentran en los vértices del tetraedro quedando compartidos entre tetraedros. Los oxígenos de los tetraedros que forman la superficie del material forman grupos silanoles (Si-OH). En la región  $3700\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ , estos grupos dan lugar a una banda ancha cuyo máximo está cercano a  $3440\text{cm}^{-1}$ . Esta banda se atribuye a las vibraciones de tensión o valencia de estos grupos -OH [Wang 2015], y suele encontrarse solapada, de ahí su anchura, con la banda -OH del agua adsorbida por la superficie del material debido a la humedad ambiente. La banda presente sobre  $1615\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de deformación de estos mismos grupos lo que corrobora la presencia de

agua molecular. En la región  $2900\text{-}2800\text{cm}^{-1}$  de los espectros MCM-41 y SBA-15 se observan impurezas de materia orgánica (región de bandas correspondientes a las vibraciones de valencia de los enlaces C-H de los grupos -CH. Las bandas correspondientes al enlace Si-O, bien del Si-O-Si o del Si-O-H, que se atribuyen a los modos de vibración de tensión asimétrica y simétrica son las que se encuentran alrededor de  $1200$ ,  $1090$ ,  $960$  y  $795\text{cm}^{-1}$  [Mavrogiorgou 2016, Wang 2015, Tari 2016, Mathew 2016, Popova 2016, Rezaei 2015] y son las bandas de mayor intensidad del espectro. Mientras que la que se encuentra sobre los  $460\text{cm}^{-1}$  está asociada a los modos de vibración de deformación de estos mismos enlaces. En la tabla 3.1 se encuentra una relación de todas las bandas presentes en los espectros de absorción IR de estos materiales.

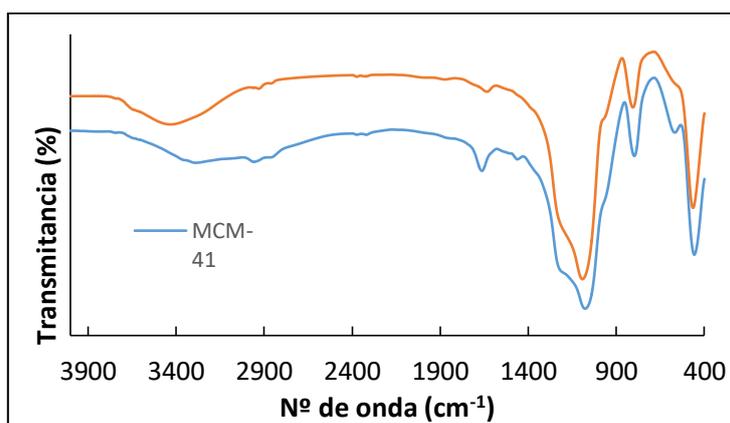


Figura 3.2. Espectro IR de MCM-41 (azul) y SBA-15 (naranja).

Tabla 3.1. Números de onda y grupos funcionales de las bandas IR presentes en las muestras MCM-41 y SBA-15.

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3700-3300	Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de los grupos Si-O externos (Si-O-H). Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de OH <sup>-</sup> de las moléculas de agua adsorbida.
1615	Modo de vibración de deformación ( <i>bending</i> ) de los OH <sup>-</sup> de moléculas de agua adsorbida.
2900-2800	Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de los enlaces C-H pertenecientes a los grupos -CH <sub>2</sub> - y -CH <sub>3</sub> .
1200	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) asimétricos de los enlaces Si-O externos (Si-O-H).
1090	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) asimétricos de los enlaces Si-O internos (Si-O-Si).
960	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) simétrica Si-O del grupo Si-OH.
795	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) simétrica de los enlaces Si-O internos (Si-O-Si).
460	Modo de deformación o flexión ( <i>bending</i> ) de los enlaces Si-O internos (Si-O-Si).

### Espectros de absorción IR de APTMS y PEI:

En la figura 3.3 se recoge el espectro de absorción IR de la molécula (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS),  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Se trata de una molécula con un silicio de átomo central cuyo grupo puntual es un tetraedro ( $T_d$ ). Las ramas de este tetraedro están formadas por tres grupos metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ) y una cadena hidrogenada de tres átomos de carbono acabada en una amina primaria ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Por lo tanto, lo primero que se observa en su espectro IR es una banda ancha centrada sobre los  $3345\text{cm}^{-1}$ , con dos pequeños hombros sobre  $3350$  y  $3290\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace simple N-H de esta amina primaria [Bellamy 1975]. Su anchura indica la interacción por puentes de hidrógeno inter-molecular. En la región  $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$  se encuentran cuatro bandas con máximos sobre  $2970$ ,  $2930$ ,  $2880$  y  $2840\text{cm}^{-1}$  se corresponden con los modos de vibración de tensión de los enlaces C-H de los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$  [Pavia 2015]. La banda cuyo máximo se encuentra en torno a  $1565$  se atribuye a los modos de deformación o flexión en el plano del enlace N-H [Bellamy 1975, Simon 1970]. Desplazándonos hacia menores números de onda, se observa una banda ancha e intensa sobre  $1085\text{cm}^{-1}$  (con dos máximos a  $1100$  y  $1030\text{cm}^{-1}$ ) que se corresponde al solapamiento de dos bandas, una atribuida a los modos de vibración de tensión de los enlaces Si-O-C y otra a los modos de vibración de tensión del enlace C-N [Simon 1970, Pavia 2015]. Continuando con el desplazamiento hacia menores números de onda, se observa una banda ancha e intensa sobre  $810\text{cm}^{-1}$  asignada a los modos de deformación fuera del plano del enlace N-H de una amina primaria. Por último, encontramos la banda a  $696$  y la banda a  $483\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión del enlace Si-C asimétrica y simétrica respectivamente [Bellamy 1975]. En la tabla 3.2 se encuentra una relación de las bandas fundamentales del espectro de absorción IR de esta molécula.

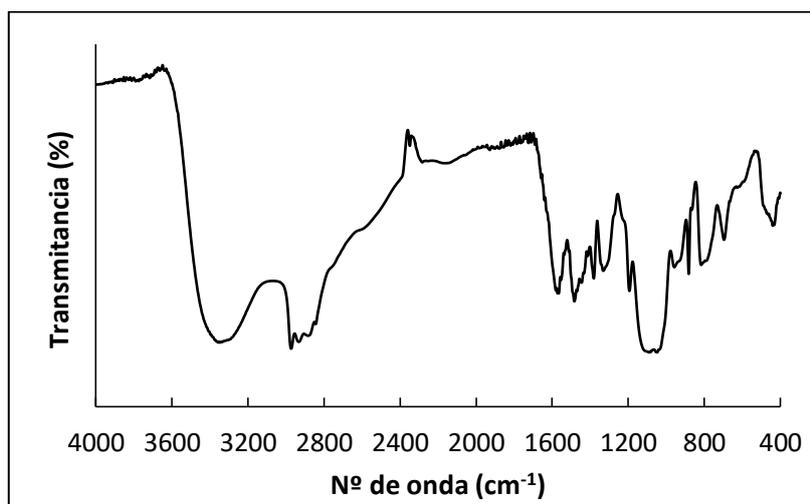
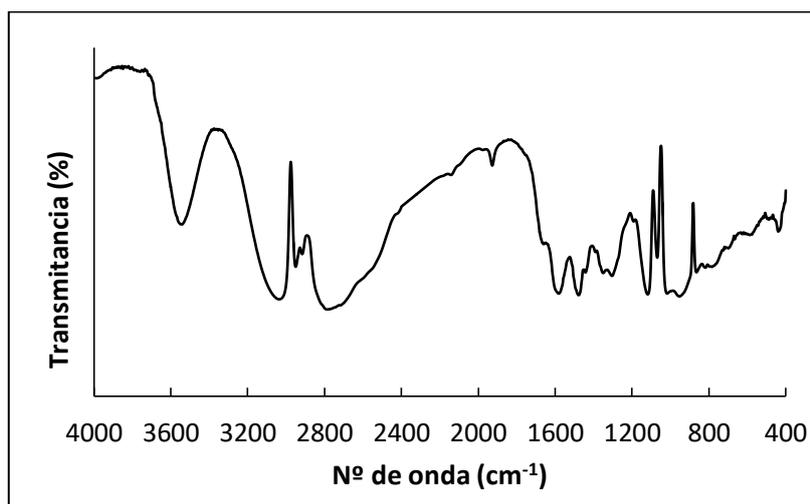


Figura 3.3. Espectro IR de APTMS diluido en etanol, realizado en un portamuestras de líquidos.

**Tabla 3.2. Números de onda y grupos funcionales de las bandas IR presentes en la molécula APTMS.**

<b>Nº de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
3345	Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace N-H de una amina primaria, $-\text{NH}_2$ .
3000-2800	Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de los enlaces C-H pertenecientes a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ .
1565	Modo de deformación o flexión ( <i>bending</i> ) en el plano de los enlaces N-H.
1085	Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de los enlaces Si-O (Si-O-C). Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace C-N.
810	Modo de deformación o flexión ( <i>bending</i> ) fuera del plano de los enlaces N-H.
696	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) asimétrica del enlace Si-C.
483	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) simétrica del enlace Si-C.

En la figura 3.4 se puede ver el espectro de absorción IR del polímero polietilenimina (PEI). Se trata de un polímero cuyo monómero se compone de dos carbonos alifáticos y una amina,  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{NH]}-$ . El PEI lineal consta de aminas secundarias, mientras que el PEI reticulado tiene tanto aminas secundarias, como primarias y terciarias.



**Figura 3.4. Espectro IR de PEI diluido en etanol, realizado en un portamuestras de líquidos.**

En este espectro de absorción de la figura 3.4 se observan dos bandas intensas, una a  $3535\text{cm}^{-1}$  que se asigna al modo de vibración de tensión asimétrica del enlace N-H de los grupos amina primaria y otra a  $3025\text{cm}^{-1}$ , de mayor intensidad, que corresponde a los modos de vibración de tensión del enlace N-H de los grupos amina secundaria solapados con los modos de vibración simétricos del enlace N-H de los grupos amino

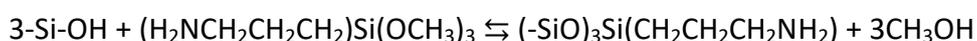
primarios [Wang 2013]. En la región  $3000-2700\text{cm}^{-1}$  se encuentra una banda con doblete, con máximos a  $2945$  y  $2915\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de vibración de tensión de los enlaces C-H pertenecientes a los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$ . Las vibraciones del modo de deformación del enlace N-H están representadas por una banda intensa y ancha cuyo máximo se encuentra a  $1580\text{cm}^{-1}$  [Wang 2013]. En la región de la “huella digital” del espectro aparece la banda a  $1470\text{cm}^{-1}$  que se asigna al modo de deformación en el plano del enlace C-H perteneciente a los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$ . La banda a  $1110\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración del enlace C-C y la banda a  $1065\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de deformación fuera del plano de los enlaces C-H pertenecientes a los grupos  $-\text{CH}_2-$ . Desplazándonos hacia menores números de onda, se encuentra la banda hacia  $940\text{cm}^{-1}$  asignada al modo de vibración de tensión del enlace C-N. Por último, a  $770\text{cm}^{-1}$  aparece la banda atribuida al modo de deformación fuera del plano del enlace N-H. En la tabla 3.3 se recoge una relación de las bandas fundamentales del espectro de absorción IR de este polímero.

**Tabla 3.3. Números de onda y grupos funcionales de las bandas IR presentes en el polímero PEI.**

<b>Nº de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
3535-3025	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace N-H de los grupos amina primarios y secundarios.
3000-2900	Modos de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de los enlaces C-H pertenecientes al grupo $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ .
1580	Modo de deformación ( <i>bending</i> ) en el plano del enlace N-H.
1470	Modo de deformación ( <i>bending</i> ) en el plano de los enlaces C-H pertenecientes al grupo $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ .
1110	Modo de vibración del enlace C-C.
1065	Modo de deformación ( <i>bending</i> ) fuera del plano de los enlaces C-H pertenecientes al grupo $-\text{CH}_2-$ .
940	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace C-N.
770	Modo de deformación ( <i>bending</i> ) fuera del plano del enlace N-H.

**Espectros de absorción IR de MCM-41 amino-funcionalizado:**

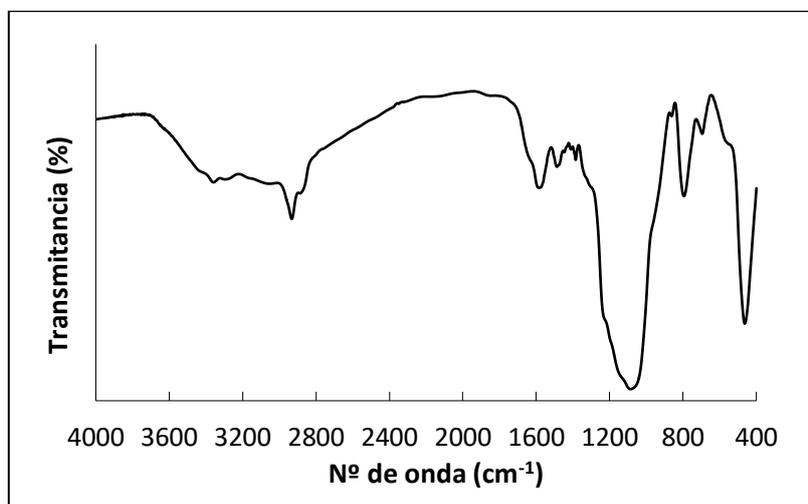
Los materiales amino-funcionalizados con APTMS son materiales silícicos sobre los que se ha pretendido llevar a cabo una reacción de sililación con dicha molécula. Es decir, los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo de su superficie se enlazan con los átomos de silicio de la molécula APTMS formando un enlace covalente y liberando una molécula de metanol:



En la figura 3.5 se puede ver el espectro de absorción IR de uno de los materiales de MCM-41 amino-funcionalizado con APTMS. En él se pueden observar las bandas características de la estructura silícica del material de partida [Popova 2016, Wang

2015, Tari 2016] previamente descritas en esta sección del capítulo, véase tabla 3.1, mostrando importantes modificaciones como que en la región de las vibraciones de valencia de los grupos hidroxilos de los silanoles el máximo se encuentra desplazado por la aparición de otros máximos, a menores números de onda ( $3360$  y  $3304\text{cm}^{-1}$ ) [Mello 2011], que están relacionados con la banda de tensión del grupo amino primario procedente de la molécula de APTMS. Además, también están representadas las bandas características de los enlaces  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$  a  $2926$  y  $2870\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos de vibración de tensión asimétrica y simétrica respectivamente de estos grupos de la cadena alquílica presentes en el APTMS. También se aprecia la banda a  $1550\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de deformación en el plano del grupo  $-\text{NH}_2$ . A menores número de ondas se detecta un hombro a  $1325\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de flexión del enlace C-N. Por último, se destaca la banda con el máximo a  $1060\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del grupo Si-O-C, y la banda atribuida al enlace Si-C a  $780\text{cm}^{-1}$ . A su vez cabe destacar que el material mantiene su red silícica tras la modificación mediante APTMS. Ya que se mantienen las bandas características de dicha red:  $1090$ ,  $960$ ,  $795$  y  $460\text{cm}^{-1}$ .

En resumen, considerando los cambios en las bandas correspondientes a los grupos Si-O-H y la aparición de nuevas bandas como las correspondientes a los grupos amino, podemos afirmar que la reacción de sililación buscada tiene lugar. Y a su vez cabe destacar que el material mantiene su red tras la modificación con APTMS.

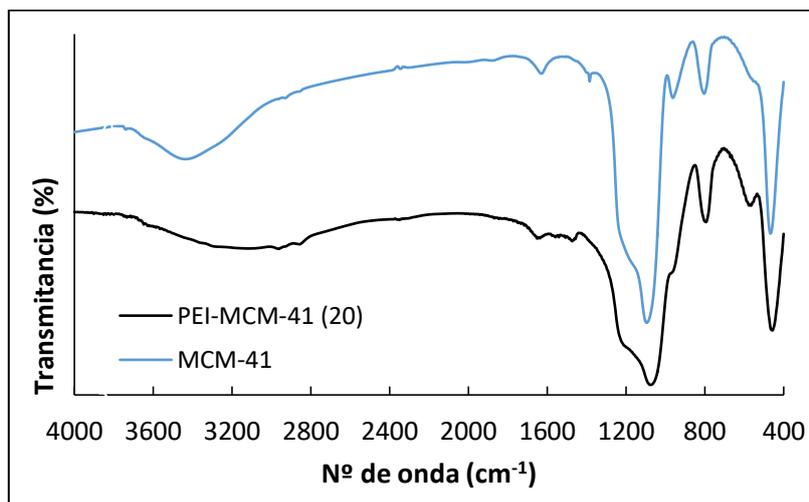


**Figura 3.5. Espectro IR del material MCM-41 amino-funcionalizado con 10mmol de APTMS por gramo.**

Esto mismo se aprecia en todos los espectros de los materiales de MCM-41 amino-funcionalizados con APTMS preparados para este estudio.

En la figura 3.6 se recoge el espectro de absorción IR correspondiente a la amino-funcionalización del MCM-41 al 20% de PEI, PEI-MCM-41 (20) y el espectro del material de partida, MCM-41. En ella se puede observar como el espectro de la muestra amino-funcionalizada con PEI muestra las bandas características del MCM-41. Lo que confirma que la amino-funcionalización se produce mediante impregnación del material poroso con PEI y no mediante un enlace químico con los silanoles de la

superficie. No obstante, en el análisis del espectro se observa un leve desplazamiento hacia menores números de onda del máximo de la banda de tensión de  $\text{OH}^-$ , debido a la aparición de las vibraciones de valencia de los grupos amino  $\text{N-H}$  y  $\text{-NH}_2$ . Además, aparecen nuevas bandas con máximos hacia  $2955$  y  $2840\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos  $\text{-CH}_2\text{-}$ . Se pueden apreciar también las bandas de deformación sobre  $1645$  y  $1540\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a los enlaces  $\text{N-H}$  de las aminas primarias y secundarias del polímero PEI utilizado. Estas bandas pueden estar solapadas con las bandas en el rango de la "huella digital" correspondientes a la vibración de los enlaces  $\text{C-H}$  y las del esqueleto  $\text{C-C}$  de la molécula PEI.



**Figura 3.6. Espectro IR del material MCM-41 amino-funcionalizado al 20% de PEI.**

En resumen, considerando que las bandas características de la estructura de MCM-41 se mantienen en la muestra amino-funcionalizada con PEI, véase tabla 1, y la aparición de las bandas correspondientes tanto a los grupos  $\text{-CH}_2\text{-}$  como a las aminas primarias y secundarias ( $\text{-NH}_2$  y  $\text{-NH-}$ ) pertenecientes al polímero PEI, podemos afirmar que la muestra ha sido funcionalizada y a su vez la matriz silícica del material se mantiene.

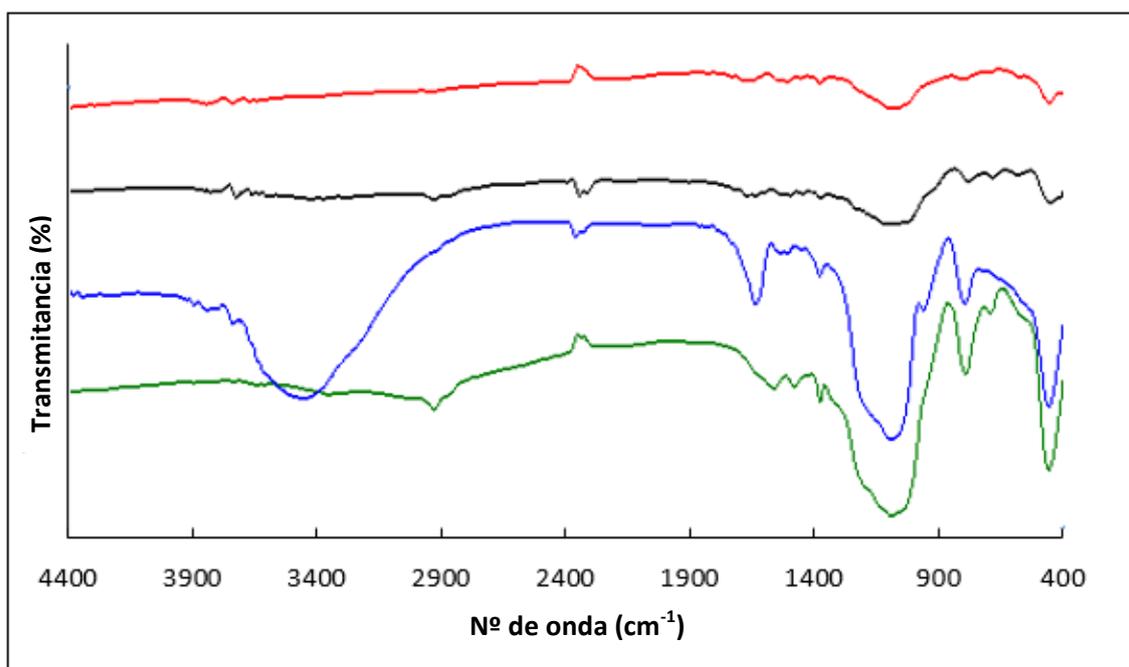
#### **Espectros de absorción IR de SBA-15 amino-funcionalizado:**

En la figura 3.7 se recogen todos los espectros correspondientes a la amino-funcionalización del SBA-15 con APTMS incluyendo también el espectro del material SBA-15 de partida.

Del examen de los espectros de la figura 3.7 podemos apreciar que la banda ancha sobre  $3450\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de los grupos silanoles externos, prácticamente desaparece. Lo que ya indica que efectivamente se ha producido la reacción de sililación pretendida de forma importante entre los grupos hidroxilos de la superficie del SBA-15 y las moléculas de APTMS. Además, aparecen nuevas bandas con máximos a  $2945$  y  $2850\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos  $\text{-CH}_2\text{-}$  de la cadena alquílica presentes en la molécula de APTMS, también se puede apreciar la banda a  $1597\text{cm}^{-1}$  que se atribuye al modo de deformación en el plano del enlace  $\text{N-H}$  del grupo  $\text{-NH}_2$ , así como otras bandas con el

máximo sobre  $684\text{-}694\text{cm}^{-1}$  que se corresponden a la vibración de deformación fuera del plano del enlace N-H. Por último, se aprecia un hombro hacia  $1325\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de flexión del enlace C-N, una banda con el máximo a  $1060\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del grupo Si-O-C, y la banda atribuida al enlace Si-C a  $780\text{cm}^{-1}$ . Todo ello viene a corroborar lo indicado más arriba de que efectivamente se ha producido la reacción deseada.

En resumen, considerando la desaparición de la banda correspondiente a los grupos Si-O-H, silanoles, y la aparición de nuevas bandas como las correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_2-$ , N-H,  $-\text{NH}_2$ , Si-O-C y Si-C podemos afirmar que la reacción de sililación buscada tiene lugar y que el material mantiene su red silícica tras la funcionalización con APTMS.

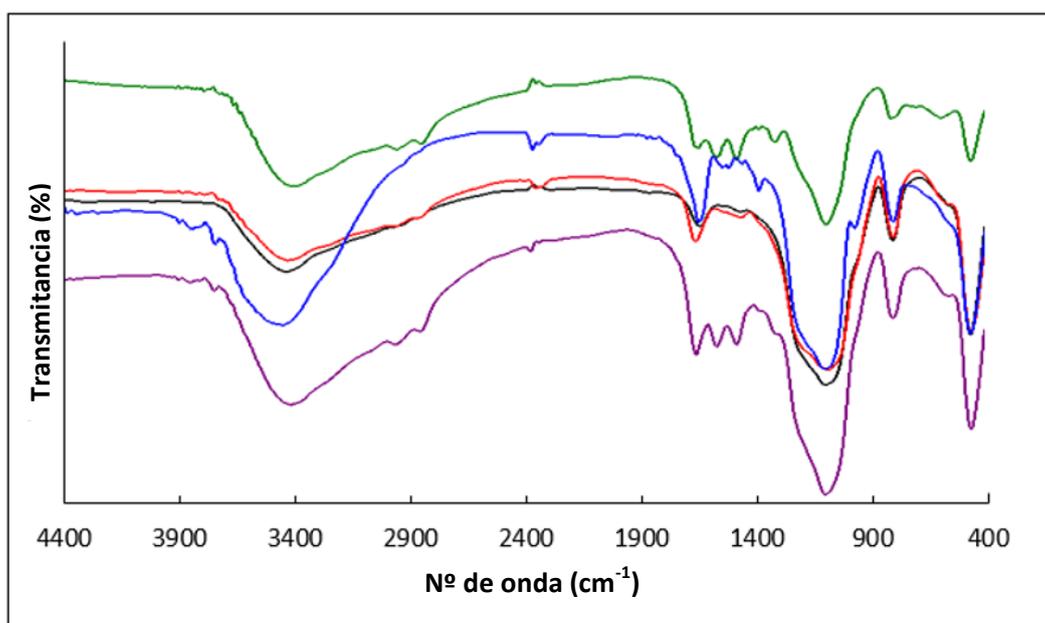


**Figura 3.7. Espectros IR de las muestras de SBA-15 (azul), y SBA-15 funcionalizado con 4mmol de APTMS por gramo (verde), 20mmol de APTMS por gramo (rojo) y 40mmol de APTMS por gramo (negro).**

En la figura 3.8 se representan todos los espectros correspondientes a la amino-funcionalización del SBA-15 con PEI incluyendo también el espectro del material SBA-15 de partida. En este caso se puede observar cómo todos los espectros de las muestras amino-funcionalizadas con PEI poseen las bandas características del SBA-15 [Rezaei 2015]. Esto es lo que confirma que la amino-funcionalización se produce mediante impregnación del material poroso con PEI y no mediante un enlace químico con los silanoles de su superficie. No obstante, del análisis de los espectros se observa el desplazamiento hacia menores números de onda el máximo de la banda de tensión de  $\text{OH}^-$ , debido a la aparición de las vibraciones de valencia de los grupos amino N-H y  $-\text{NH}_2$ . Además, aparecen nuevas bandas con máximos a  $2960$  y  $2840\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos  $-\text{CH}_2-$ . Se puede apreciar también la banda de deformación en el plano sobre  $1597\text{cm}^{-1}$  que

se atribuye al grupo  $-NH_2$  y  $-NH-$ ; las correspondientes bandas de deformación de los grupos amino fuera del plano se dibujan como pequeños hombros englobados en la banda fuerte del Si-O de los tetraedros de sílice del material. Señalar además, la aparición de bandas en el rango de la "huella digital"  $1600-1350\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración del enlace C-H y del esqueleto C-C de la molécula PEI. Estas bandas aumentan en definición a medida que se aumenta la concentración de PEI en cada una de las muestras.

En resumen, considerando que las bandas características de la estructura de SBA-15 se mantiene en todas las muestras de SBA-15 amino-funcionalizadas con PEI, véase tabla 3.1, y la aparición de las bandas correspondientes tanto a los grupos  $-CH_2-$  como a las aminas primarias y secundarias ( $-NH_2$  y N-H) pertenecientes al polímero PEI, podemos afirmar que todas las muestras han sido funcionalizadas. Y, a su vez, la matriz silícica del material se mantiene.



**Figura 3.8. Espectros IR de las muestras SBA-15 (azul), SBA-15 funcionalizado al 10% de PEI (gris), al 20% de PEI (rojo), al 40% de PEI (malva) y al 60% de PEI (verde).**

### 3.1.2 Análisis térmicos

Los análisis térmicos de sólidos aportan información sobre la estabilidad térmica y la incorporación de los grupos amino-funcionalizados en las muestras. Dicha estabilidad se puede apreciar a través de su pérdida de masa durante el aumento progresivo de temperatura (TG). Estas pérdidas de masa están asociadas a reacciones químicas del material de carácter exotérmico o endotérmico (DSC).

#### **Caracterización térmica, TG y DSC, del material MCM-41:**

En la figura 3.9 se recogen las curvas correspondientes a la pérdida de masa de una muestra de material MCM-41 frente a la temperatura, así como, sus correspondientes flujos de calor. En primer lugar, se observa una pérdida brusca de masa (2,35%) entre

la temperatura ambiente y los 150°C aproximadamente, que corresponde a un pico endotérmico con un mínimo a 70°C. Esto se debe a la pérdida de agua superficial adsorbida por la muestra. Seguidamente, en la curva del TG, se observa una suave disminución de la curva según aumenta la temperatura hasta el final del experimento (2,00%). Esta suave disminución de la curva se produce debido a las reacciones de hidrólisis de los grupos hidroxilo de la superficie del material al someterlo al tratamiento térmico.

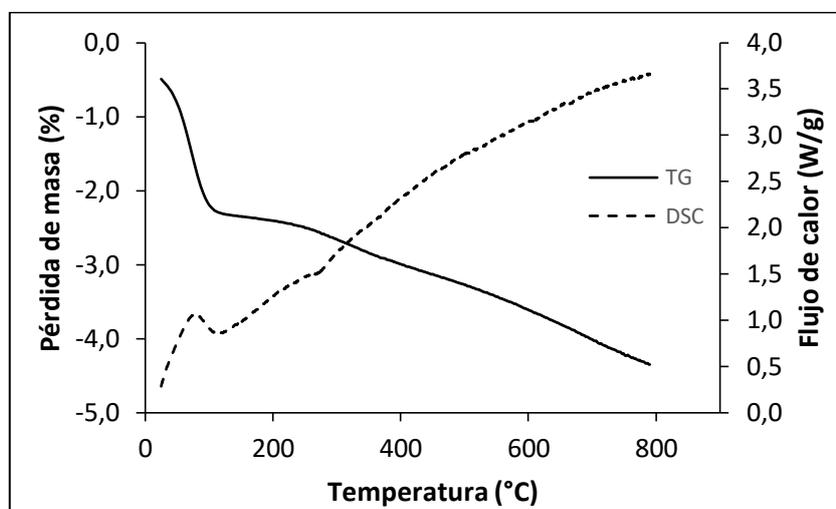


Figura 3.9. Análisis térmico del material MCM-41: curva de TG (-) y curva DSC (---).

Caracterización térmica, TG y DSC, de las muestras MCM-41 amino-funcionalizadas tanto con APTMS como con PEI:

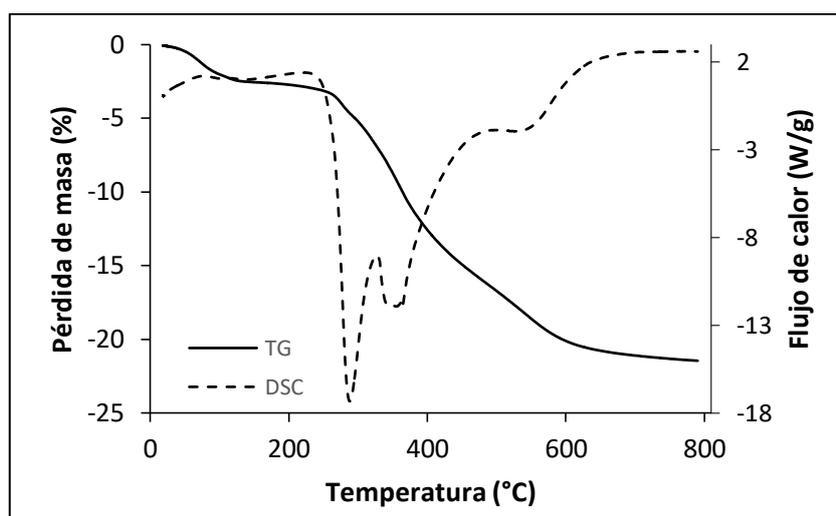


Figura 3.10. Análisis térmico del material MCM-41 amino-funcionalizado con 7,5mmol de APTMS por gramo: curva de TG (-) y curva DSC (---).

Primero se describen los resultados de la caracterización de las muestras amino-funcionalizadas con APTMS. En la figura 3.10 se encuentra representada la curva de la pérdida de masa de la muestra de MCM-41 amino-funcionalizada con 7,5mmol de APTMS en función de la temperatura (TG) y su respectiva curva correspondiente a los

flujos de calor, exotérmicos y/o endotérmicos de dicha muestra (DSC). En primer lugar, se observa un pico endotérmico cuyo máximo tiene lugar a 71°C asociado a una pérdida de masa de agua superficial absorbida por la misma (1,55%). Seguidamente al ir aumentando la temperatura se observan tres picos exotérmicos consecutivos con mínimos a 285, 339 y 520°C debido a la descomposición de la materia orgánica de la muestra procedente de las moléculas de APTMS que se han incorporado a la superficie del MCM-41 produciéndose un porcentaje de pérdida de masa de un 19,90%.

Los diagramas recogidos en la figura 3.11 ponen de manifiesto que las curvas de TG de las tres muestras de material MCM-41 amino-funcionalizadas con APTMS tienen comportamientos similares, pero con porcentajes de pérdida de masa diferentes. En la tabla 3.4 se recogen los porcentajes de agua superficial y materia orgánica incorporada en el proceso de funcionalización de cada una de las tres muestras. Observándose un incremento creciente en la funcionalización del MCM-41 según se aumenta la concentración de APTMS en el proceso de sililación.

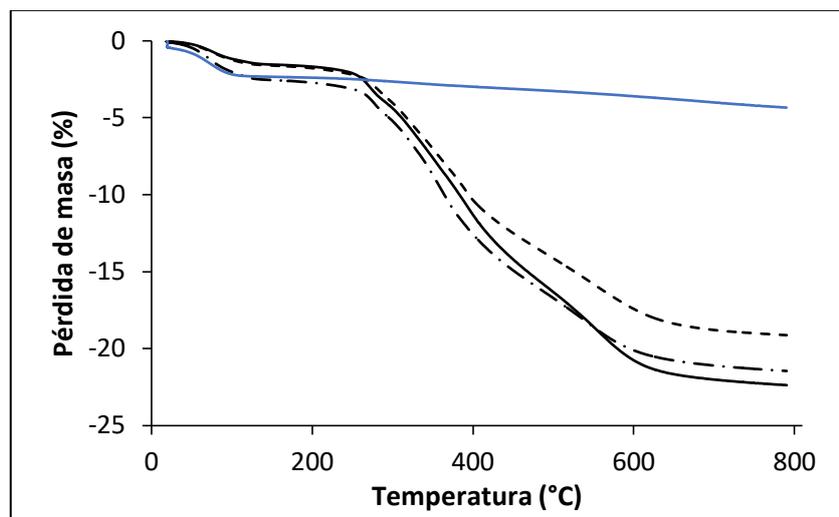


Figura 3.11. Análisis termogravimétrico de las muestras MCM-41 (-), MCM-41 amino-funcionalizadas con 5mmol de APTMS (---), 7,5mmol de APTMS (-.-) y 10mmol de APTMS (-) por gramo.

Tabla 3.4. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura para cada muestra de MCM-41 amino-funcionalizada con APTMS.

Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-150°C	150-300°C	300-475°C	475-800°C		
MCM-41	2,35	0,29	0,56	1,15	4,35	95,65
MCM-41 (5,0)	1,62	2,43	9,28	5,80	19,13	80,87
MCM-41 (7,5)	1,55	3,66	10,63	5,61	21,45	78,55
MCM-41 (10,0)	2,35	2,08	10,89	7,05	22,37	77,63

A continuación, se describe la caracterización de las muestras amino-funcionalizadas con PEI. En la figura 3.12 se encuentra representada la curva de la pérdida de masa de la muestra de MCM-41 amino-funcionalizada al 60% de PEI en función de la

temperatura (TG) y su respectiva curva correspondiente a los flujos de calor, exotérmicos y/o endotérmicos de dicha muestra (DSC). En primer lugar, se observa un pico endotérmico cuyo máximo tiene lugar a 98°C asociado a una pérdida de masa de agua superficial adsorbida por la misma (3,66%). Seguidamente al aumentar la temperatura se observan una serie de picos exotérmicos consecutivos con mínimos a 194, 301 y 525°C debidos a la descomposición/oxidación de la materia orgánica de la muestra procedente del polímero usado en su amino-funcionalización produciéndose un porcentaje de pérdida de masa de un 57,79%, véase tabla 3.5.

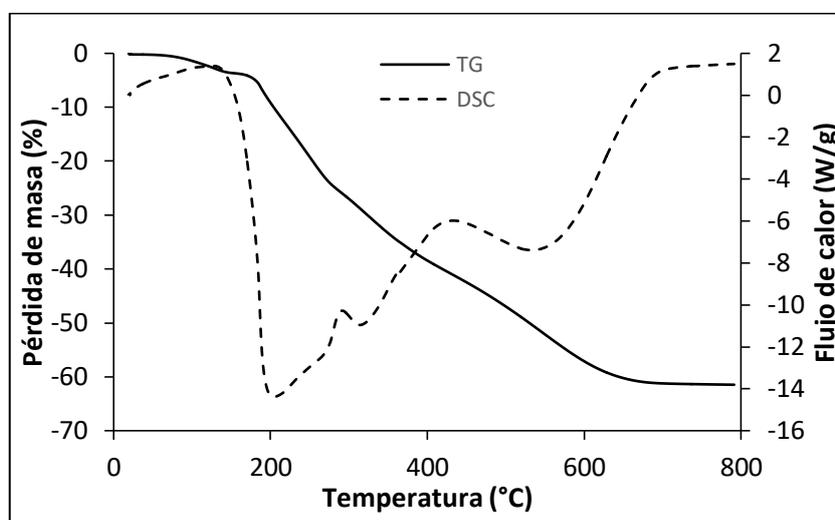


Figura 3.12. Análisis térmico del material MCM-41 amino-funcionalizado con el 60% de PEI: curva de TG (-) y curva DSC (---).

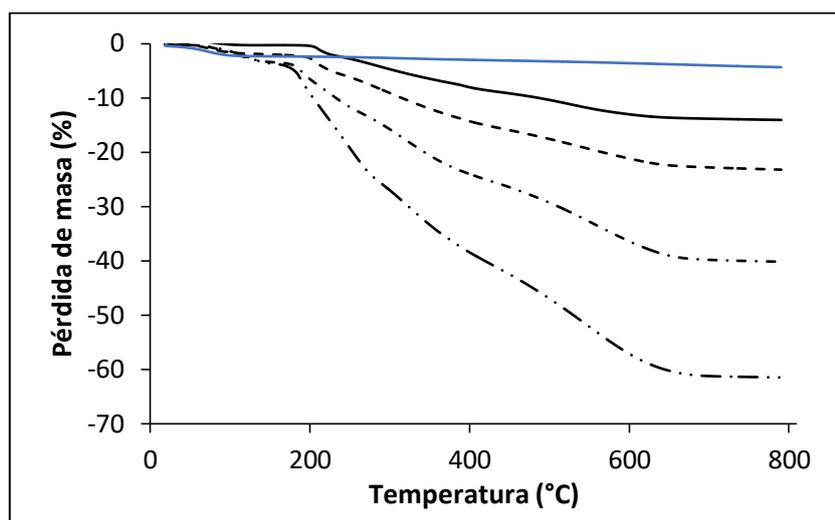


Figura 3.13. Análisis termogravimétrico de las muestras MCM-41 (-), MCM-41 amino-funcionalizadas con el 10% (-), el 20% (---), el 40% (-.-) y el 60% (-.-.-) de PEI.

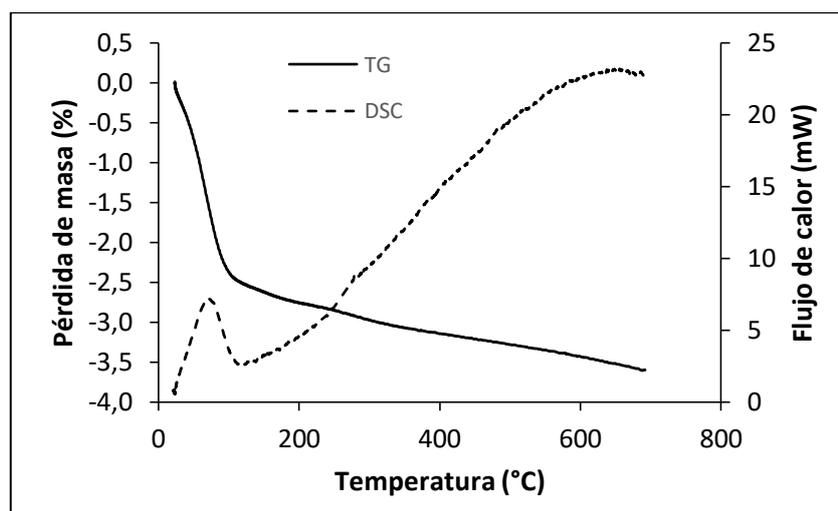
Los diagramas representados en la figura 3.13 ponen de manifiesto que la curva de TG de las cuatro muestras de material MCM-41 amino-funcionalizadas con PEI tienen comportamientos similares pero con porcentajes de pérdida de masa diferentes. Tanto en el caso de la pérdida del agua superficial donde el porcentaje de pérdida de masa demuestra que la cantidad de agua adsorbida por la superficie se encuentra

relacionada con la cantidad de PEI incorporado. De forma que la cantidad de agua adsorbida aumenta con la cantidad de PEI utilizada en la amino-funcionalización. Como en el caso de la pérdida de materia orgánica donde el porcentaje de pérdida de masa mayor se encuentra en la muestra de MCM-41 amino-funcionalizada al 60% de PEI y el porcentaje de pérdida de masa menor se encuentra en la muestra de MCM-41 funcionalizada al 10% de PEI (tabla 3.5). Es decir, que a mayor cantidad de PEI, mayor pérdida de masa orgánica en las muestras. Además, los porcentajes de pérdida de materia orgánica coinciden aproximadamente con el porcentaje de PEI utilizado en cada muestra. Para la muestra amino-funcionalizada al 10% el porcentaje de pérdida de materia orgánica es del 13,76%, para la amino-funcionalizada al 20% es de 21,21%, para la amino-funcionalizada al 40% es de 36,76% y, como se ha comentado previamente, para la amino-funcionalizada al 60% es de 57,79%, véase tabla 3.5.

**Tabla 3.5. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura para cada muestra de MCM-41 amino-funcionalizada con PEI.**

Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-150°C	150-240°C	240-440°C	440-800°C		
MCM-41	2,35	0,14	0,64	1,22	4,35	95,65
PEI-MCM-41 (10)	0,30	2,49	6,38	4,89	14,06	85,94
PEI-MCM-41 (20)	2,00	4,23	9,72	7,26	23,21	76,79
PEI-MCM-41 (40)	3,39	8,65	14,41	13,70	40,15	59,85
PEI-MCM-41 (60)	3,66	17,01	22,03	18,75	61,45	38,55

**Caracterización térmica, TG, del material SBA-15:**



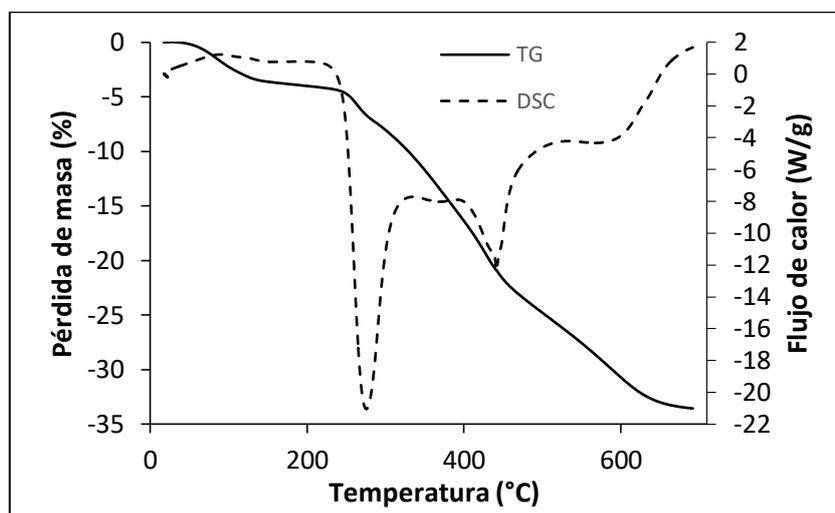
**Figura 3.14. Análisis térmico del material SBA-15: curva de TG (-) y curva DSC (- - -).**

En la figura 3.14 se recogen las curvas correspondientes a la pérdida de masa de una muestra de material SBA-15 en función de la temperatura (TG), así como, sus correspondientes flujos de calor (DSC). En primer lugar, se observa una pérdida brusca de masa (2,62%) entre la temperatura ambiente y los 150°C aproximadamente, que se corresponde con un pico endotérmico cuyo mínimo tiene lugar a los 75°C. Esto se debe

a la pérdida de agua superficial adsorbida por la muestra. Seguidamente, en la curva del TG, se observa una suave disminución la pérdida de masa según aumenta la temperatura hasta el final del experimento (0,98%), véase tabla 3.6. Esta suave disminución de la curva se produce debido a las reacciones de hidrólisis de los grupos hidroxilo de la superficie del material al someterlo al tratamiento térmico. La curva de TG del SBA-15 tiene una forma muy similar a la del TG del MCM-41 (figura 3.9).

**Caracterización térmica, TG y DSC, de las muestras SBA-15 amino-funcionalizadas tanto con APTMS como con PEI:**

A continuación, se describen los resultados de la caracterización de las muestras de SBA-15 amino-funcionalizadas con APTMS. En la figura 3.15 se encuentra representada la curva de la pérdida de masa de la muestra de SBA-15 amino-funcionalizada con 40,0mmol de APTMS en función de la temperatura (TG) y su respectiva curva correspondiente a los cambios de calor, exotérmicos y/o endotérmicos de dicha muestra (DSC). En primer lugar, se observa un pico endotérmico cuyo máximo tiene lugar a 89°C asociado a una pérdida de masa de agua superficial adsorbida por la misma (3,61%). Seguidamente se observan tres picos exotérmicos consecutivos cuyos mínimos se sitúan a 272, 440 y 575°C debido a la descomposición /oxidación de la materia orgánica de la muestra, procedente de las moléculas de APTMS que se han incorporado a la superficie del SBA-15, produciéndose un porcentaje de pérdida de masa de un 29,95%, véase tabla 3.6.



**Figura 3.15. Análisis térmico del material SBA-15 amino-funcionalizado con 40,0mmol de APTMS por gramo: curva de TG (-) y curva DSC (---).**

En los análisis termogravimétricos de la figura 3.16 se comprueba cómo la curva de TG de las tres muestras de material SBA-15 amino-funcionalizadas con APTMS tienen comportamientos similares, pero con porcentajes de pérdida de masa diferentes. La mayor pérdida del agua superficial se encuentra en la muestra de SBA-15 amino-funcionalizada con 4mmol por gramo (4,09%). La mayor pérdida de materia orgánica se observa en la muestra de SBA-15 amino-funcionalizada con 40,0mmol por gramo (29,95%) y la menor en la muestra de SBA-15 funcionalizada con 4,0mmol por gramo (15,72%), véase tabla 3.6. Por lo tanto, se incrementa la cantidad de pérdida de masa,

asociada a una mayor funcionalización, con el incremento de la cantidad de reactivo APTMS en la reacción de funcionalización, siendo este el reactivo limitante. Estos hechos se corroboran en los espectros IR de estas mismas muestras, véase figura 3.7.

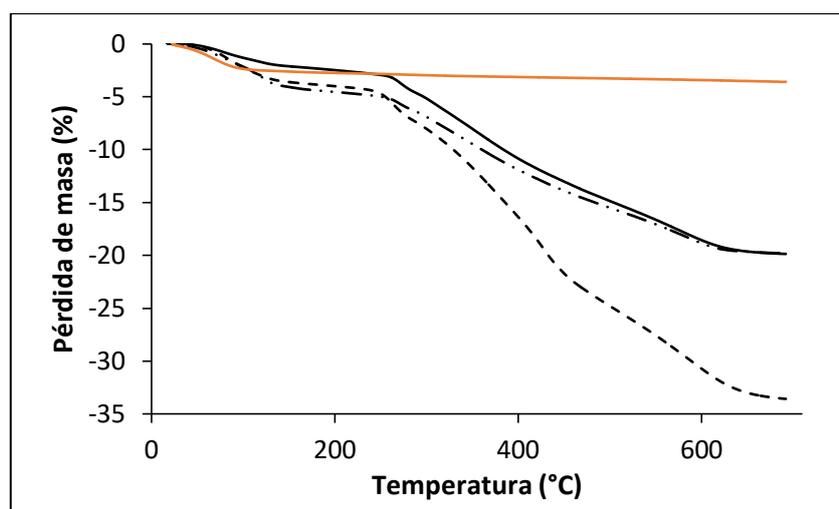
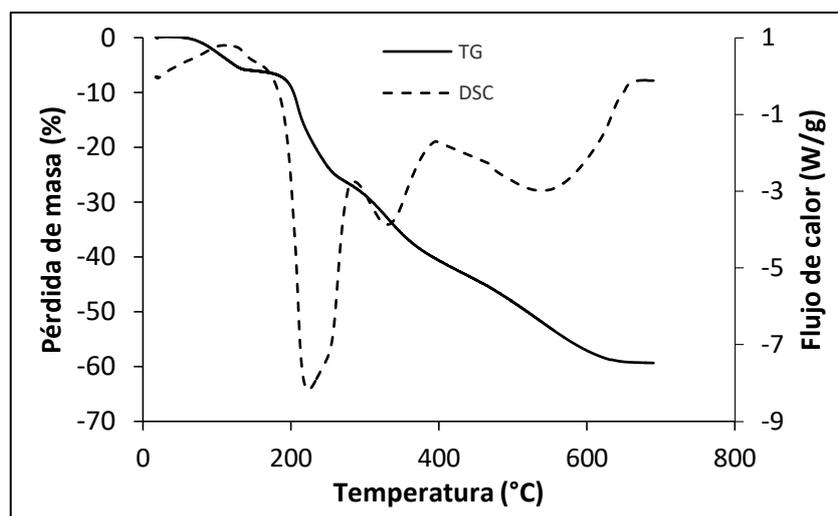


Figura 3.16. Análisis termogravimétrico de las muestras SBA-15 (-), SBA-15 amino-funcionalizadas con 4,0mmol de APTMS (---), 20,0mmol de APTMS (-) y el 40,0mmol de APTMS (---) por gramo.

Tabla 3.6. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura para cada muestra de SBA-15 amino-funcionalizada con APTMS.

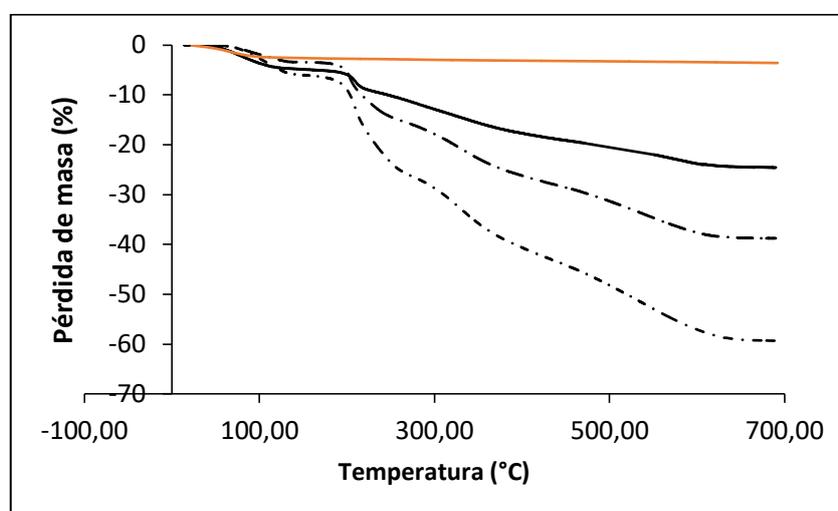
Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-150°C	150-300°C	280-475°C	475-700°C		
SBA-15	2,62	0,35	0,28	0,35	3,60	96,40
SBA-15 (4)	4,09	4,79	5,85	5,08	19,81	80,19
SBA-15 (20)	2,13	3,11	8,74	5,88	19,86	80,14
SBA-15 (40)	3,61	4,47	15,36	10,12	33,56	66,44

Por último, se describe la caracterización de las muestras amino-funcionalizadas con PEI. En la figura 3.17 se encuentra representada la curva de la pérdida de masa de la muestra de SBA-15 amino-funcionalizada al 60% de PEI en función de la temperatura (TG) y su respectiva curva correspondiente a los cambios de calor, exotérmicos y endotérmicos de dicha muestra (DSC). En primer lugar, se observa un pico endotérmico cuyo máximo tiene lugar a 105°C asociado a una pérdida de masa de agua superficial adsorbida por la misma (6,06%). Seguidamente se observan tres picos exotérmicos consecutivos cuyos mínimos se encuentran a 216, 315 y 521°C debido a la descomposición/oxidación de la materia orgánica de la muestra procedente del polímero PEI que se ha incorporado en la superficie del SBA-15 produciéndose un porcentaje de pérdida de masa de un 53,28%, véase tabla 3.7.



**Figura 3.17. Análisis térmico del material SBA-15 amino-funcionalizado con el 60% de PEI: curva de TG (-) y curva DSC (---).**

En los análisis correspondientes a la figura 3.18 se comprueba cómo la curva de TG de las tres muestras de material SBA-15 amino-funcionalizadas con PEI tienen comportamientos similares, pero con porcentajes de pérdida de masa diferentes. Tanto en el caso de la pérdida del agua superficial donde el porcentaje de pérdida de masa mayor se encuentra en la muestra de SBA-15 amino-funcionalizada al 60% de PEI (6,06%). Como en el caso de la pérdida de materia orgánica donde el porcentaje de pérdida de masa mayor se encuentra en la muestra de SBA-15 amino-funcionalizada al 60% de PEI (53,28%) y el porcentaje de pérdida de masa menor se encuentra en la muestra de SBA-15 amino-funcionalizada al 20% de PEI (19,68%), véase tabla 3.7. Es decir, que a mayor cantidad de PEI mayor pérdida de masa orgánica en las muestras y en porcentajes similares a los teóricos que se han querido incorporar, 20-40-60%. La misma tendencia se aprecia en las muestras amino-funcionalizadas con PEI de MCM-41 comentadas previamente.



**Figura 3.18. Análisis termogravimétrico de las muestras SBA-15 (-), SBA-15 amino-funcionalizadas con el 20% (-), el 40% (- -) y el 60% (- - -) de PEI.**

**Tabla 3.7. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en los que suceden para cada muestra de SBA-15 amino-funcionalizada con PEI.**

Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-150°C	150-250°C	250-450°C	450-700°C		
SBA-15	2,62	0,24	0,35	0,39	3,60	96,40
PEI-SBA-15 (20)	4,89	5,29	8,98	5,41	24,57	75,43
PEI-SBA-15 (40)	3,48	10,94	14,15	10,19	38,76	61,24
PEI-SBA-15 (60)	6,06	17,51	20,58	15,19	59,34	40,66

Por último, en la tabla 3.8 se recogen los porcentajes de materia orgánica total de cada una de las muestras silícicas amino-funcionalizadas, tanto con APTMS como con PEI, así como el porcentaje de nitrógeno correspondiente a cada muestra, basado en una relación estequiométrica entre el peso atómico del nitrógeno, el peso molecular del APTMS o el PEI y el porcentaje de materia orgánica de cada muestra, asumiendo que toda esa materia orgánica se corresponde con el reactivo utilizado para sus respectivas amino-funcionalizaciones. En la tercera columna de la tabla 3.8 se expresa el contenido de grupos amino en mmoles/g en cada una de las muestras. De esta forma, cuando se compruebe la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de cada una de las muestras la podremos relacionar también con la cantidad de amina disponible en las mismas.

**Tabla 3.8. Porcentaje en peso de materia orgánica y porcentaje en peso de nitrógeno de las muestras de material silícico preparadas para el presente trabajo.**

Muestra	% materia orgánica	%N	<i>amina (mmol/g)</i>
SBA-15	--	--	--
SBA-15(4)	15,7	3,8	2,64
SBA-15(20)	17,7	4,3	3,00
SBA-15 (40)	30,0	7,2	5,07
PEI-SBA-15(20)	19,7	6,4	4,37
PEI-SBA-15(40)	35,3	11,5	8,14
PEI-SBA-15(60)	53,3	17,3	12,40
MCM-41	--	--	--
MCM-41(5)	17,5	4,2	2,95
MCM-41(7,5)	19,9	4,8	3,22
MCM-41(10)	20,0	4,8	3,57
PEI-MCM-41(20)	21,2	6,9	4,00
PEI-MCM-41(40)	36,8	12,0	8,56
PEI-MCM-41(60)	57,8	18,8	13,44

### 3.1.3 Isotermas de adsorción

#### 3.1.3.1 Isotermas de N<sub>2</sub>

Las isotermas de adsorción representan la cantidad de gas adsorbente fisisorbido o quimisorbido por la superficie de la muestra sólida frente a la presión relativa del gas. En este caso el gas utilizado es nitrógeno (N<sub>2</sub>).

#### Caracterización textural, isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>, del material MCM-41 y SBA-15:

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales silícicos MCM-41 y SBA-15 (figura 3.19) muestran una isoterma tipo IV con un salto brusco en un pequeño intervalo de presiones relativas ( $P/P_0 = 0,25-0,40$  y  $0,68-0,85$  respectivamente) procedente de la condensación capilar del N<sub>2</sub> en los mesoporos. Además, se puede observar con mucha claridad el ciclo de histéresis de la isoterma de SBA-15. En la isoterma del MCM-41 este ciclo de histéresis no se aprecia tan pronunciadamente, ni con tanta claridad, debido a la uniformidad cilíndrica de sus mesoporos [Mas 2014]. Las estructuras mesoporosas de MCM-41 tienen un tamaño de diámetro de poro medio (3nm) menor que en las estructuras mesoporosas del SBA-15 (13nm), ver figura 3.20. La distribución de tamaño de poro ha sido calculada mediante el método de Barrer, Joyner y Halenda (BJH) [Barrett 1951], mientras que la superficie específica o área superficial de estos materiales ha sido calculada mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) [Gregg 1982]. La superficie específica del MCM-41 es de 1186m<sup>2</sup>/g y la del SBA-15 es de 530m<sup>2</sup>/g. Este parámetro se encuentra totalmente relacionado con la distribución del tamaño de poro. Cuanto menor sea el tamaño medio de los poros mayor será la superficie específica del material. Ambos materiales silícicos son altamente porosos, con gran superficie específica, diferenciándose fundamentalmente en el tamaño de sus mesoporos.

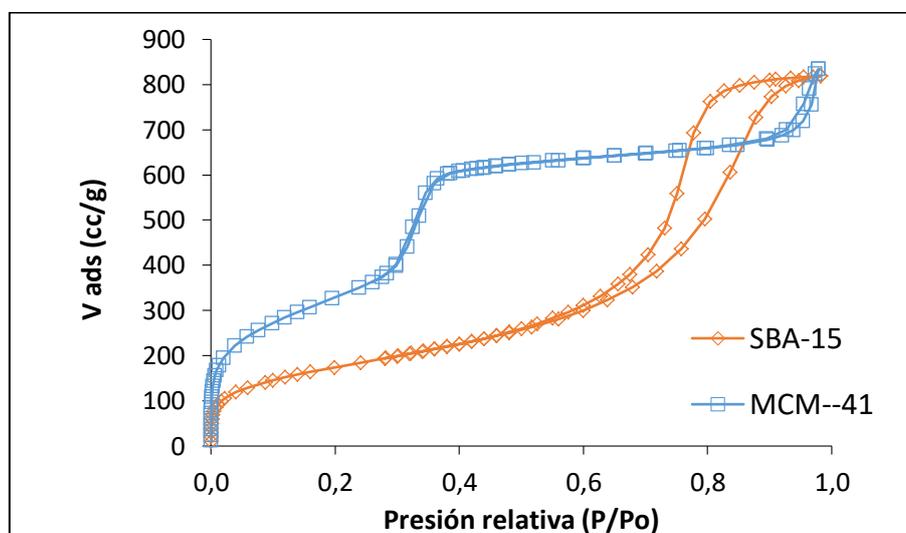


Figura 3.19. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K de MCM-41 y SBA-15.

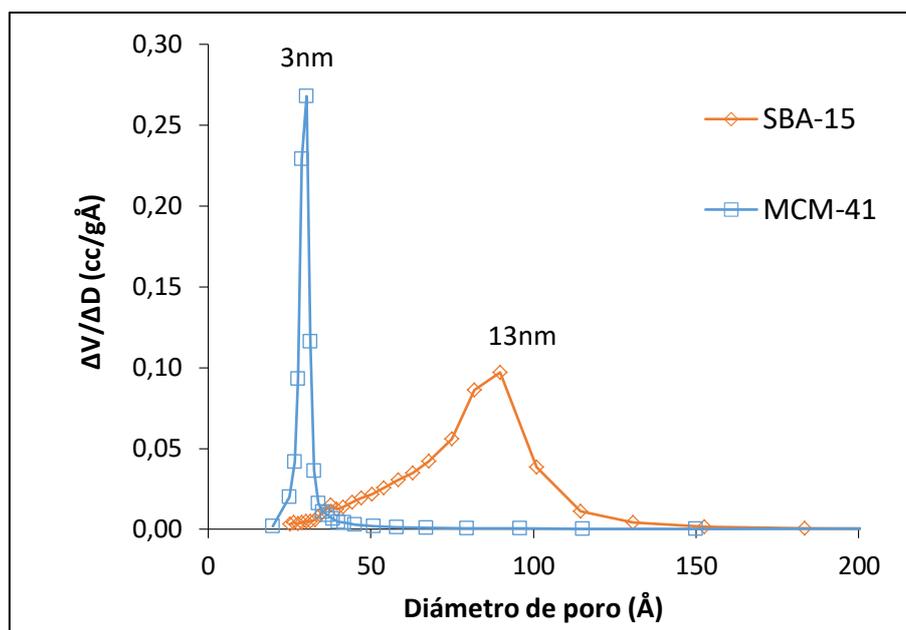
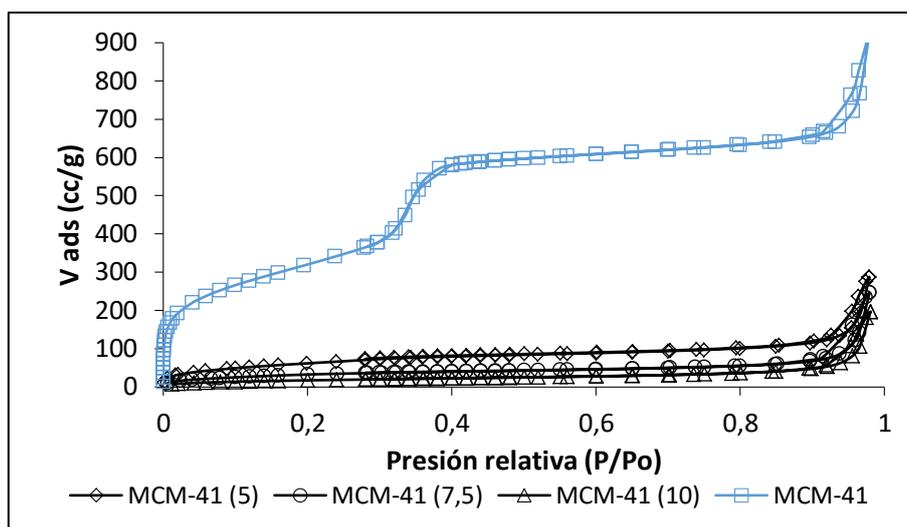


Figura 3.20. Distribución de tamaño de poro de MCM-41 y SBA-15.

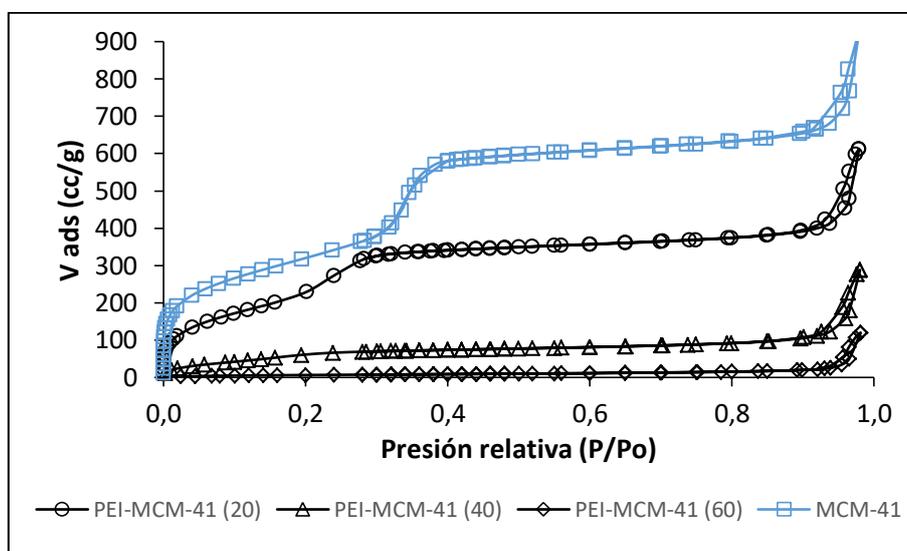
Todas las muestras de MCM-41 y SBA-15 funcionalizadas, tanto con APTMS como con PEI, también han sido caracterizadas mediante isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ .

**Caracterización textural, isotermas de adsorción de  $N_2$ , del material MCM-41 amino-funcionalizado, tanto con APTMS como con PEI:**

En la figura 3.21 se recogen las isotermas de adsorción-desorción de las muestras MCM-41 amino-funcionalizadas con APTMS. En ellas se aprecia claramente cómo el salto agudo de la isoterma tipo IV del material MCM-41 procedente de la condensación capilar del  $N_2$  en los mesoporos desaparece. Esto se debe a que al tener lugar la amino-funcionalización del material con la molécula APTMS los poros se han saturado de APTMS impidiendo la entrada, y, por lo tanto, la adsorción de  $N_2$  en los mismos. Lo cual da lugar a isotermas que se pueden confundir con isotermas tipo II. Las isotermas nos proporcionan también datos sobre valores texturales de los materiales, como su superficie específica ( $S_{BET}$ ) y su volumen total de poro medio a 0,98 de presión relativa ( $V_{poro}$ ), véase tabla 3.9. El material de mayor superficie específica y mayor volumen de poro de este bloque es el MCM-41 amino-funcionalizado con 5mmoles de APTMS, MCM-41(5), con  $224m^2/g$  y  $0,449cm^3/g$  respectivamente. Mientras que el material de menor superficie específica y menor volumen de poro es el MCM-41 amino-funcionalizado con 10mmoles de APTMS, MCM-41 (10), con  $63m^2/g$  y  $0,307cm^3/g$  respectivamente. Una mayor amino-funcionalización de las muestras, en concordancia con los análisis térmicos de TG realizados y comentados en la sección 3.1.2 de este capítulo, conduce a parámetros texturales menores.



**Figura 3.21. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras MCM-41 y MCM-41 amino-funcionalizadas con 5mmol de APTMS, 7,5mmol de APTMS y 10mmol de APTMS por gramo.**



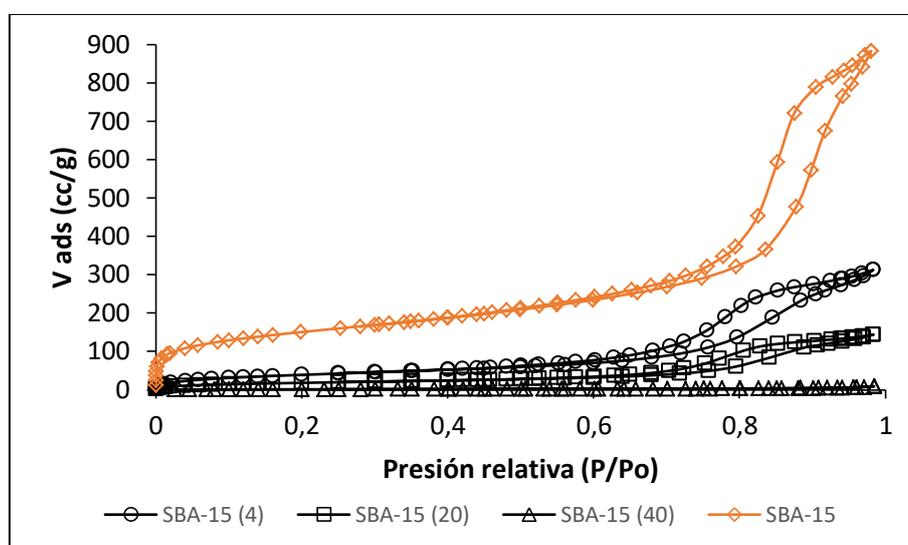
**Figura 3.22. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras MCM-41 y MCM-41 amino-funcionalizadas con el 20%, el 40% y el 60% de PEI.**

En la figura 3.22 se representan las isothermas de adsorción-desorción de las muestras MCM-41 amino funcionalizado con PEI. En dos de ellas, correspondientes al material MCM-41 amino-funcionalizado al 40 y al 60% con PEI, PEI-MCM-41 (40) y PEI-MCM-41 (60) respectivamente, se puede ver cómo el salto agudo de la isoterma tipo IV del material MCM-41, procedente de la condensación capilar del  $N_2$  en los mesoporos desaparece. Dando lugar a isothermas que podrían confundirse con isothermas tipo II. Mientras que en el material MCM-41 amino-funcionalizado al 20% con PEI, PEI-MCM-41 (20), este salto se mantiene, aunque desplazado a presiones relativas más bajas y con una mayor pendiente. Esto se debe a que en los casos del material MCM-41 amino-funcionalizado con mayor cantidad de PEI (40 y 60%) los poros se han saturado de PEI, mientras que en el caso del MCM-41 amino-funcionalizado con una menor

cantidad de PEI esta saturación no ha llegado a su máximo, manteniéndose el acceso de  $N_2$  a poros menores y en un rango de distribución de tamaños más amplio. Además, estas isothermas nos proporcionan también datos sobre valores texturales de los materiales como su superficie específica ( $S_{BET}$ ) y su volumen total de poro medio a 0,98 de presión relativa ( $V_{poro}$ ), véase tabla 3.9. El material de mayor superficie específica y mayor volumen de poro de este bloque es el MCM-41 amino-funcionalizado con PEI al 20%, PEI-MCM-41 (20), con  $783m^2/g$  y  $0,955cm^3/g$  respectivamente. Mientras que el material de menor superficie específica y menor volumen de poro es el MCM-41 amino-funcionalizado con PEI al 60%, PEI-MCM-41 (60), con  $26m^2/g$  y  $0,188cm^3/g$  respectivamente. La mayor incorporación de moléculas de PEI, como se observó en la caracterización mediante TG, reduce los parámetros texturales ( $S_{BET}$ ,  $V_{poro}$ ).

**Caracterización textural, isothermas de adsorción de  $N_2$ , del material SBA-15 amino-funcionalizado, tanto con APTMS como con PEI:**

Las isothermas de adsorción-desorción de las muestras de material SBA-15 amino-funcionalizado con APTMS se reflejan en la figura 3.23.

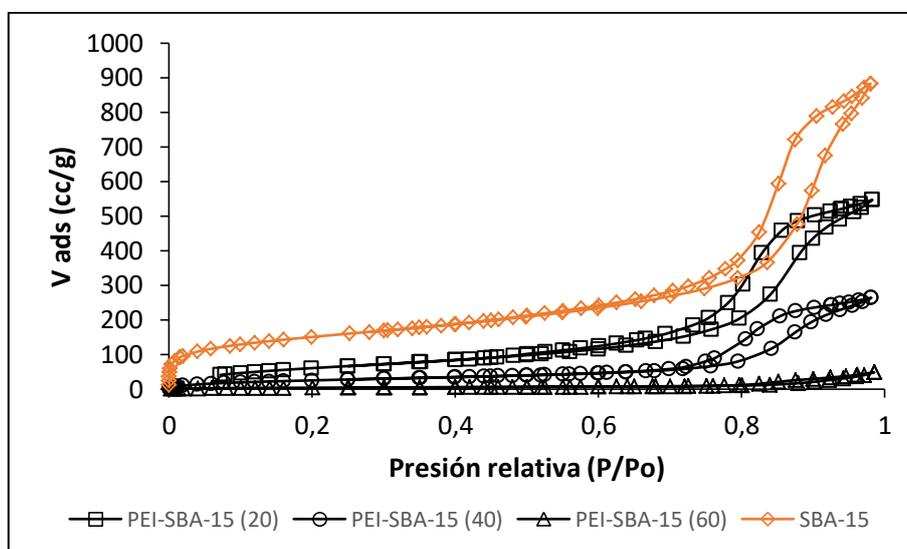


**Figura 3.23. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras SBA-15 y SBA-15 amino-funcionalizadas con 4,0mmol de APTMS, 20,0mmol de APTMS y el 40,0mmol de APTMS por gramo.**

En ellas se observa claramente como tanto el salto correspondiente a bajas presiones relativas, como el salto a altas presiones relativas se vuelven menos pronunciados según aumenta la cantidad de APTMS utilizada en la reacción de sililación. Esto se debe a que al tener lugar la amino-funcionalización del material con la molécula APTMS los poros se han saturado de APTMS impidiendo la entrada, y, por lo tanto, la adsorción de  $N_2$  en los mismos. Así mismo, los bucles de histéresis de estas isothermas disminuyen según aumenta la cantidad de APTMS utilizado, llegando prácticamente a desaparecer en el caso de la muestra amino-funcionalizada con 40,0mmoles de APTMS por gramo, SBA-15 (40). La aparición del ciclo de histéresis en isothermas tipo IV está vinculada directamente con la presencia de mesoporos tanto en el interior de las partículas del material a estudio como, los mesoporos formados por la interacción entre partículas.

Lo que indica que según aumenta la cantidad de APTMS utilizado disminuye la cantidad de mesoporos que se pueden observar con esta técnica, ya que están saturados. Estas isoterma nos proporcionan también datos sobre valores texturales de los materiales como su superficie específica y su volumen de poro, ver tabla 3.9. El material de mayor superficie específica y mayor volumen de poro de este bloque es el SBA-15 amino-funcionalizado con 4mmoles de APTMS, SBA-15 (4), con  $145\text{m}^2/\text{g}$  y  $0,487\text{cm}^3/\text{g}$  respectivamente. Mientras que el material de menor superficie específica y menor volumen de poro es el SBA-15 amino-funcionalizado con 40mmoles de APTMS, SBA-15 (40), con  $5\text{m}^2/\text{g}$  y  $0,014\text{cm}^3/\text{g}$  respectivamente. Esto nos indica que los parámetros texturales disminuyen con una mayor amino-funcionalización. Lo que concuerda con los resultados de los análisis térmicos de TG realizados y comentados en la sección 3.1.2 de este capítulo.

La figura 3.24 recoge las isoterma de adsorción-desorción de las muestras SBA-15 amino-funcionalizadas con PEI. En ellas se observa cómo, tanto el salto correspondiente a bajas presiones relativas, como el salto a altas presiones relativas se vuelven menos pronunciados según aumenta la cantidad de PEI utilizada para su amino-funcionalización por impregnación. Esto se debe a que al tener lugar la amino-funcionalización del material, estos poros se han saturado de PEI impidiendo la entrada, y, por lo tanto, la adsorción de  $\text{N}_2$  en los mismos. Así mismo y por esta misma razón, los ciclos de histéresis de estas isoterma disminuyen según aumenta la cantidad de PEI utilizado, llegando prácticamente a desaparecer en el caso de la muestra amino-funcionalizada al 60% de PEI, PEI-SBA-15 (60). Los valores texturales de los materiales, su superficie específica y su volumen de poro, se recogen en la tabla 3.9. El material de mayor superficie específica y mayor volumen de poro de este bloque es el SBA-15 amino-funcionalizado al 20% de PEI, PEI-SBA-15 (20), con  $239\text{m}^2/\text{g}$  y  $0,853\text{cm}^3/\text{g}$  respectivamente. Mientras que el material de menor superficie específica y menor volumen de poro es el SBA-15 amino-funcionalizado al 60% de PEI, PEI-SBA-15 (60), con  $15\text{m}^2/\text{g}$  y  $0,076\text{cm}^3/\text{g}$  respectivamente. Igual que en los casos anteriores, una mayor amino-funcionalización disminuye los parámetros texturales.



**Figura 3.24.** Isoterma de adsorción-desorción de las muestras SBA-15 y SBA-15 amino-funcionalizadas con el 20%, el 40% y el 60% de PEI.

En ambos procesos de síntesis, la sililación con APTMS o la impregnación con PEI, la disminución de los parámetros texturales se encuentra relacionado con un aumento en el contenido de materia orgánica en la superficie de las muestras, véase tabla 3.9. Se puede afirmar que, esta disminución de las propiedades texturales de los materiales se debe al llenado de dichos poros con el material orgánico utilizado en su funcionalización, que rellena y/o bloquea los mesoporos.

**Tabla 3.9. Superficie específica y volumen de poro de las muestras silícicas preparadas para el presente trabajo.**

<i>Muestra</i>	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Vporo (cc/g)
<i>SBA-15</i>	530	1,377
<i>SBA-15(4)</i>	145	0,487
<i>SBA-15(20)</i>	67	0,224
<i>SBA-15 (40)</i>	5	0,014
<i>PEI-SBA-15(20)</i>	239	0,853
<i>PEI-SBA-15(40)</i>	96	0,411
<i>PEI-SBA-15(60)</i>	15	0,076
<i>MCM-41</i>	1186	1,448
<i>MCM-41(5)</i>	224	0,449
<i>MCM-41(7,5)</i>	118	0,384
<i>MCM-41(10)</i>	63	0,307
<i>PEI-MCM-41(20)</i>	783	0,955
<i>PEI-MCM-41(40)</i>	208	0,450
<i>PEI-MCM-41(60)</i>	26	0,188

### 3.1.4 Evaluación de la captura de CO<sub>2</sub>

#### 3.1.4.1 Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>

Las isotermas de adsorción representan la cantidad de gas adsorbente fisisorbido o quimisorbido por la superficie de la muestra sólida frente a la presión absoluta del gas. En este caso el gas utilizado es dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

#### **Evaluación de captura de CO<sub>2</sub> mediante isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> del material MCM-41 y SBA-15:**

Las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales silícicos MCM-41 y SBA-15 a 298K se muestran en la figura 3.25. Tal y como se puede apreciar, se trata de adsorciones de CO<sub>2</sub> prácticamente lineales. Este comportamiento se debe a que el tipo de adsorción que se está produciendo es puramente física. Estos materiales capturan muy poco CO<sub>2</sub> a bajas presiones, aumentando la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado a medida que aumenta la presión. Así mismo, el fenómeno de captura de CO<sub>2</sub> es reversible.

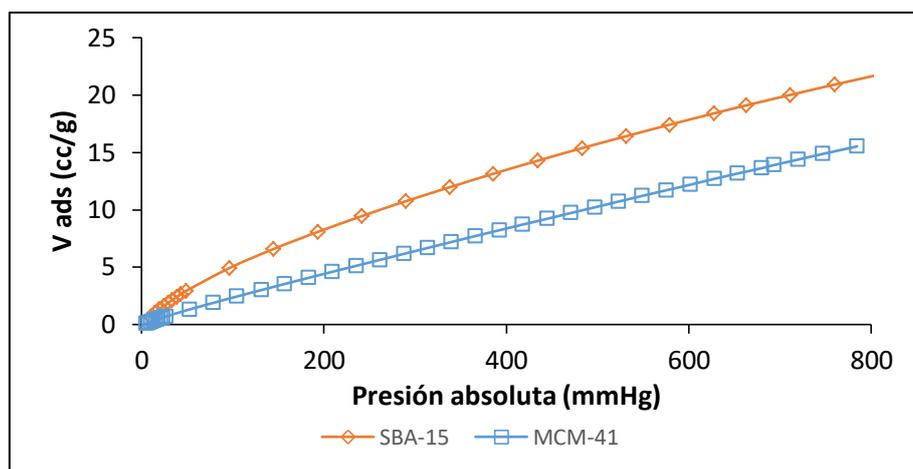


Figura 3.25. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de MCM-41 y SBA-15 a 298K.

Evaluación de captura de CO<sub>2</sub> mediante isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> del material MCM-41 amino-funcionalizado tanto con APTMS como con PEI:

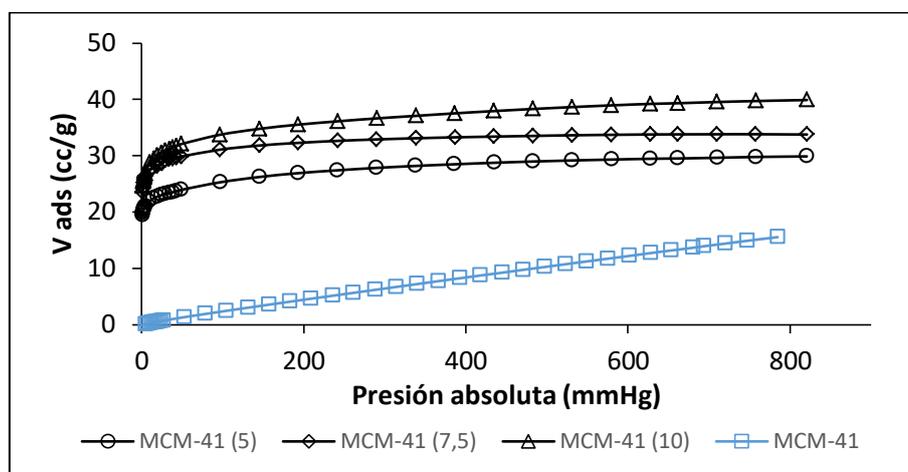
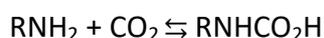


Figura 3.26. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C de las muestras MCM-41 y MCM-41 amino-funcionalizadas con 5mmol de APTMS, 7,5mmol de APTMS y 10mmol de APTMS por gramo.

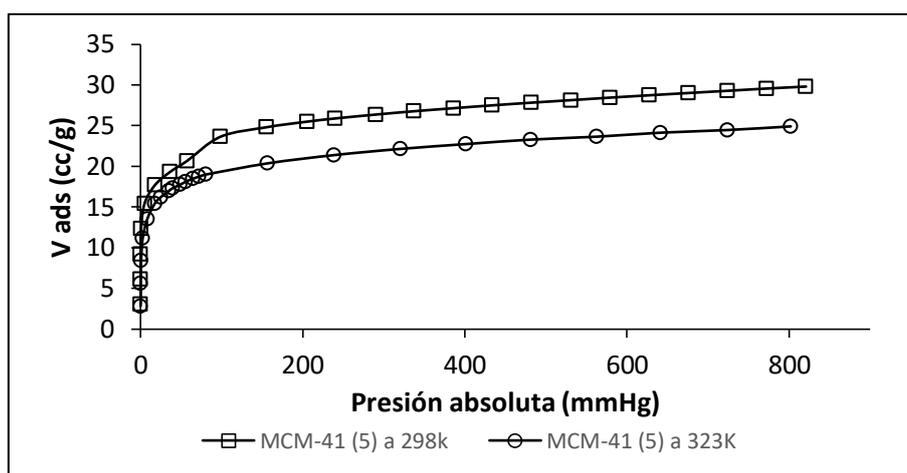
En la figura 3.26 se presentan las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras de MCM-41 amino-funcionalizadas con APTMS. Se trata de isotermas tipo I. Son isotermas cóncavas al eje x (presiones absolutas) y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite a presiones altas. Este hecho se produce cuando el fenómeno de adsorción es una quimisorción. Tal y como se puede apreciar, la captura de CO<sub>2</sub> es muy alta a presiones bajas debido a la aparición de un tipo de adsorción mucho más fuerte en estos materiales. Esta quimisorción viene dada por la reacción de los grupos amina con el CO<sub>2</sub> para la formación de carbamatos:



Comparando las isotermas correspondientes a la amino-funcionalización de MCM-41 con APTMS se pone de manifiesto que a mayor cantidad de APTMS utilizado durante la

reacción de sililación mayor es la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido en su superficie tanto a altas como a bajas presiones, véase tabla 3.10.

Por otro lado, la temperatura de estas isotermas es de 25°C. Pero su comportamiento podría variar dependiendo de la temperatura. Se ha realizado un experimento en el que se varía la temperatura a la que se toma la isoterma (isoterma a 25 y 50°C) para una de estas muestras. En la figura 3.27 se puede ver cómo estas isotermas son del mismo tipo, en concreto la de la muestra de MCM-41 amino-funcionalizada con 5mmoles de APTMS, MCM-41 (5), aunque adsorbe más CO<sub>2</sub> a 25°C. Este proceso de captura de CO<sub>2</sub> es un proceso exotérmico y, como tal, desde el punto de vista termodinámico se verá favorecido a menores temperaturas. Elegimos la temperatura ambiente (25°C) para realizar todos los experimentos/evaluaciones de adsorción de CO<sub>2</sub> por una mayor rentabilidad/eficacia en cualquier tipo de proceso de captura de CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.27. Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 y 50°C de la muestra MCM-41 amino-funcionalizadas con 5mmol de APTMS.**

En la figura 3.28 se recogen las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras de MCM-41 amino-funcionalizadas con PEI. Se trata de isotermas tipo I al igual que las muestras de MCM-41 amino-funcionalizadas con APTMS. Por lo tanto, el fenómeno de adsorción es una quimisorción. Tal y como se puede apreciar en la figura 3.28 la adsorción de CO<sub>2</sub> a presiones bajas es más alta en las tres muestras MCM-41 amino-funcionalizadas con PEI que en el MCM-41 original. Esto se debe a la aparición de un tipo de adsorción mucho más fuerte. Pero solo en una de ellas, la muestra MCM-41 amino-funcionalizada al 60% de PEI, PEI-MCM-41 (60), los valores de adsorción de CO<sub>2</sub> a cualquier presión están por encima de la isoterma del material original. Esta muestra se corresponde con la de mayor cantidad de PEI utilizado en la impregnación del MCM-41. Si hacemos una comparativa de las tres muestras MCM-41 amino-funcionalizadas con PEI podemos ver que según aumenta la cantidad de PEI utilizada durante la impregnación, la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida es mayor, véase tabla 3.10.

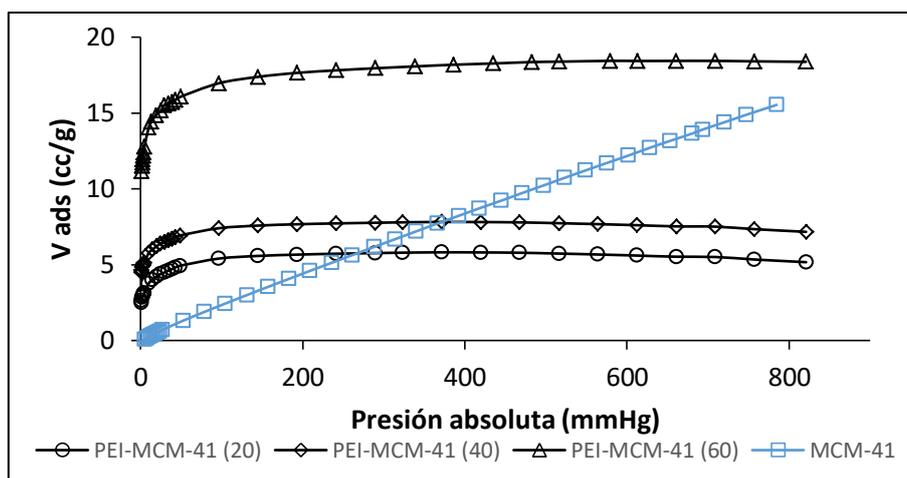


Figura 3.28. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C de las muestras MCM-41 y MCM-41 amino-funcionalizadas con el 20%, el 40% y el 60% de PEI.

Evaluación de captura de CO<sub>2</sub> mediante isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> del material SBA-15 amino-funcionalizado tanto con APTMS como con PEI:

Del análisis de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> en las muestras de SBA-15 amino-funcionalizadas con APTMS, se deduce que se trata de isotermas tipo I, lo que implica que el fenómeno de adsorción mediante el que se realiza es una quimisorción, véase figura 3.29.

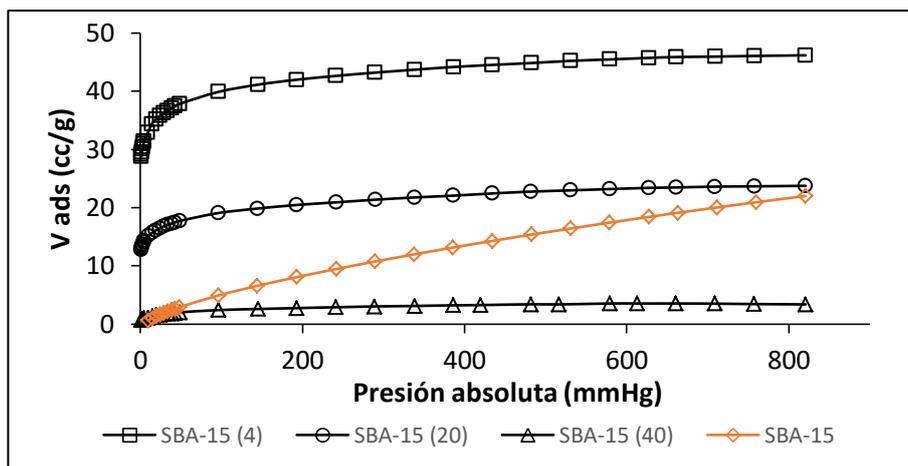
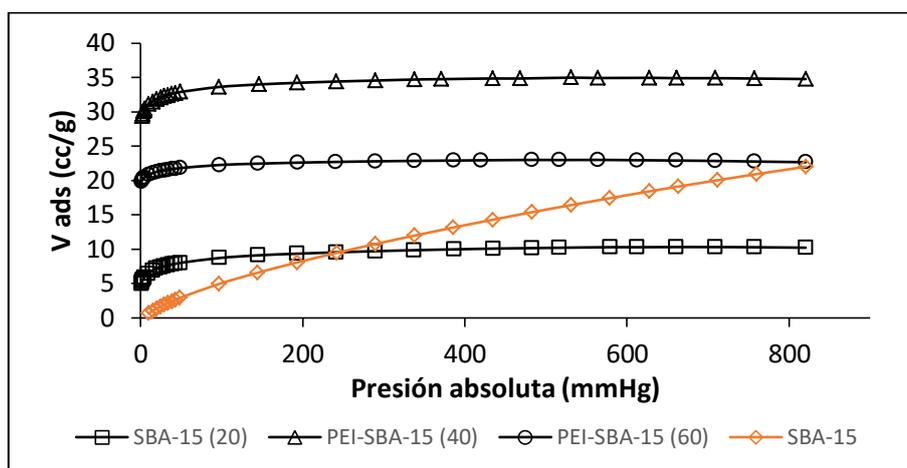


Figura 3.29. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C de las muestras SBA-15 y SBA-15 amino-funcionalizadas con 4,0mmol de APTMS, 20,0mmol de APTMS y el 40,0mmol de APTMS por gramo.

Tal y como se puede apreciar, la captura de CO<sub>2</sub> en estas isotermas es muy alta a presiones bajas debido a la aparición de un tipo de adsorción mucho más fuerte en estos materiales. Comparando las isotermas correspondientes a la amino-funcionalización de SBA-15 con APTMS podemos ver que a menor cantidad de APTMS utilizado durante la reacción de sililación mayor es la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido en su superficie tanto a altas como a bajas presiones (tabla 3.10). Se produce el fenómeno contrario al esperado y contrario también al que se produce en los materiales amino-

funcionalizados MCM-41 tanto con APTMS como con PEI. De forma que los poros no solo se saturan con el material de amino-funcionalización APTMS sino que se bloquean, impidiendo el paso de las moléculas de CO<sub>2</sub> a través de los mismos. En este caso, dos de las isotermas, la muestra SBA-15 amino-funcionalizada con 4mmoles, SBA-15 (4), y la amino-funcionalizada con 20mmoles, SBA-15 (20), de APTMS tienen valores de adsorción mayores que la muestra de SBA-15 original a cualquier presión. Destacando que la muestra de menor cantidad de APTMS tiene valores de adsorción mucho más altos, véase tabla 3.10.

En la figura 3.30 se recogen las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras de SBA-15 amino-funcionalizadas con PEI. Se trata de isotermas tipo I al igual que las muestras de SBA-15 amino-funcionalizadas con APTMS, lo que implica que el fenómeno de adsorción se lleva a cabo mediante quimisorción. Al igual que en las demás muestras amino-funcionalizadas, tanto de MCM-41 como SBA-15, a presiones bajas la adsorción de CO<sub>2</sub> es mayor que en la muestra de partida. Pero, es el caso más particular de los cuatro a estudio porque ni la de mayor contenido en PEI, ni la de menor contenido en PEI son las de mayor adsorción. La muestra de SBA-15 al 40% de PEI, PEI-SBA-15 (40), es la de mayor adsorción de CO<sub>2</sub>, véase tabla 3.10. Esto se debe a que en la concentración superior, PEI-SBA-15 (60), los poros están tan saturados por el PEI que impiden la entrada a través de ellos del gas, y por lo tanto su captura. Esto también sucede en las muestras de MCM-41, la diferencia se encuentra en que el PEI en el SBA-15, al tener un tamaño de poro mayor que el MCM-41, tiene una mayor capacidad de penetración dentro de los poros. Es decir, más cantidad de PEI se encuentra confinado en el interior de unos poros saturados que no permiten el acceso a las moléculas de CO<sub>2</sub>. En el caso del MCM-41 los poros se saturan antes y, por lo tanto, mayor cantidad de PEI queda en la superficie del material.



**Figura 3.30. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C de las muestras SBA-15 y SBA-15 amino-funcionalizadas con el 20%, el 40% y el 60% de PEI.**

En la tabla 3.10 se muestran los resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> de todas las muestras de material silícico amino-funcionalizadas a presiones de 1atm y 0,1atm a 25°C. Los materiales silícicos sin funcionalizar, MCM-41 y SBA-15, presentan una amplia diferencia entre el CO<sub>2</sub> adsorbido a 1atm con el adsorbido a 0,1atm, debido a estas

interacciones débiles, de las que ya hemos estado hablando, los fenómenos de fisorción, entre el CO<sub>2</sub> y su superficie. Sin embargo, los materiales silícicos amino-funcionalizados presentan una diferencia mucho menor entre las cantidades de CO<sub>2</sub> adsorbidas a esas dos presiones. Esto se debe a una interacción mucho más fuerte, los fenómenos de quimisorción, entre el CO<sub>2</sub> y los sitios activos de su superficie, los grupos amino libres. Esta fuerte interacción se debe a la formación reversible de amino carbamatos y/o carbonatos durante la adsorción del CO<sub>2</sub> [Yokio 2012].

**Tabla 3.10. Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de todas las muestras de material silícico amino-funcionalizadas a presiones de 1atm y 0,1atm, obtenidas de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C.**

<i>Muestra</i>	<i>CO<sub>2</sub> (1,0atm) cm<sup>3</sup>/g</i>	<i>CO<sub>2</sub> (0,1atm) cm<sup>3</sup>/g</i>
<b>SBA-15</b>	20,8	3,5
<b>SBA-15(4)</b>	45,5	34,3
<b>SBA-15(20)</b>	23,2	15,2
<b>SBA-15 (40)</b>	3,1	0,9
<b>PEI-SBA-15(20)</b>	9,9	5,7
<b>PEI-SBA-15(40)</b>	34,4	29,0
<b>PEI-SBA-15(60)</b>	22,3	18,0
<b>MCM-41</b>	20,7	2,1
<b>MCM-41(5)</b>	29,5	22,1
<b>MCM-41(7,5)</b>	33,5	27,6
<b>MCM-41(10)</b>	39,1	29,4
<b>PEI-MCM-41(20)</b>	6,3	4,1
<b>PEI-MCM-41(40)</b>	7,0	4,4
<b>PEI-MCM-41(60)</b>	18,1	11,9

El material SBA-15 amino-funcionalizados con APTMS que más CO<sub>2</sub> adsorbe a 1,0atm (45,5cm<sup>3</sup>/g) es el de menor contenido de materia orgánica de los estudiados. Mientras que el material que mejor funciona en ese sentido dentro de los materiales MCM-41 amino-funcionalizados con APTMS estudiados (39,1cm<sup>3</sup>/g) es el de mayor contenido en materia orgánica. Esto se debe a su mayor superficie específica y, por la tanto, la mejor incorporación de centros activos en su superficie.

En el caso de los materiales funcionalizados con PEI, los materiales de SBA-15 tienen mayores niveles de adsorción de CO<sub>2</sub> que los de MCM-41, debido a su mayor tamaño de poro. El pequeño tamaño de poro del MCM-41 utilizado genera que el polímero bloquee la entrada a los mismos. Por lo que a menor cantidad de PEI mejores resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> generan este tipo de materiales, tal y como se aprecia en la tabla 3.10.

En la tabla 3.11 se presenta la cantidad de grupos amino en cada tipo de muestra en mmol/g y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 1atm de cada tipo de muestra también en mmol/g, de forma que con estos datos y sabiendo que la reacción de quimisorción a estudio tiene una relación de un mol de amina por cada mol de CO<sub>2</sub> podemos deducir fácilmente la eficiencia de dicha reacción en cada muestra. Esta eficiencia es mayor

para los materiales amino-funcionalizados con APTMS frente a los materiales amino-funcionalizados con PEI. Esto se puede deber a que los accesos a los grupos amino para las moléculas de CO<sub>2</sub> son mejores debido a que las estructuras son más abiertas que en el caso del PEI de mucho mayor peso molecular.

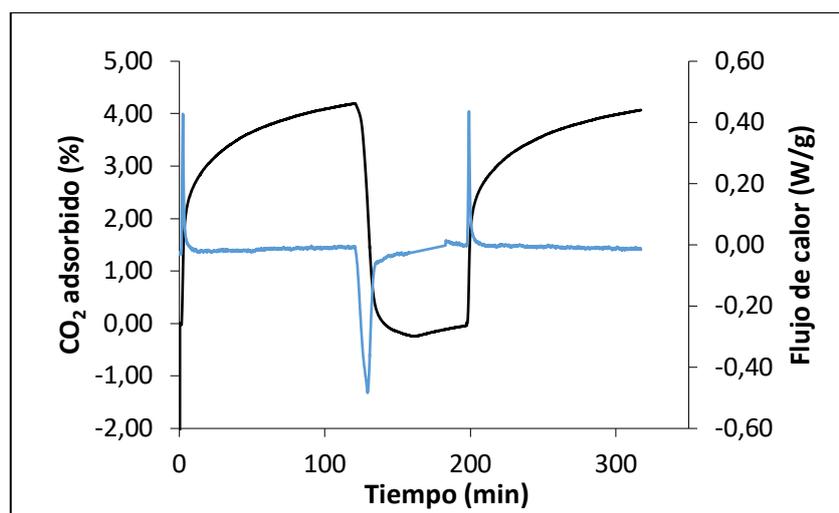
**Tabla 3.11. Eficiencia de la reacción de quimisorción: RNH<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ⇌ RNHCO<sub>2</sub>H.**

<i>Muestra</i>	<i>Cantidad de amina (mmol/g)</i>	<i>CO<sub>2</sub> (1,0atm) (mmol/g)</i>	<i>Eficiencia (CO<sub>2</sub>/2N)</i>
<b>SBA-15</b>	--	0,93	--
<b>SBA-15(4)</b>	2,64	2,03	0,77
<b>SBA-15(20)</b>	3,00	1,04	0,35
<b>SBA-15 (40)</b>	5,07	0,14	0,03
<b>PEI-SBA-15(20)</b>	4,37	0,44	0,10
<b>PEI-SBA-15(40)</b>	8,14	1,54	0,19
<b>PEI-SBA-15(60)</b>	12,40	1,00	0,08
<b>MCM-41</b>	--	0,92	--
<b>MCM-41(5)</b>	2,95	1,32	0,45
<b>MCM-41(7,5)</b>	3,22	1,50	0,31
<b>MCM-41(10)</b>	3,57	1,75	0,49
<b>PEI-MCM-41(20)</b>	4,00	0,28	0,07
<b>PEI-MCM-41(40)</b>	8,56	0,31	0,04
<b>PEI-MCM-41(60)</b>	13,44	0,81	0,06

### 3.1.4.2 Ciclos de regeneración en TG

En algunas de las muestras de cada método de funcionalización, tanto con APTMS como con PEI, se ha llevado a cabo un estudio de la captura de CO<sub>2</sub> pasando un flujo de gases N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones en una termobalanza. Las muestras elegidas para este estudio han sido las que han mostrado mayores valores de captura de CO<sub>2</sub> durante la caracterización mediante isoterma de CO<sub>2</sub> por grupo de material amino-funcionalizado frente a los materiales base, MCM-41 y SBA-15. Las muestras se pre-trataron, primero, mediante el paso de un flujo de gas N<sub>2</sub> durante 30 minutos a 110°C. Después, el gas N<sub>2</sub> se cambió por una mezcla de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en una proporción 10:1 y un flujo de 20ml/minutos a 25°C. La temperatura seleccionada para estos análisis es la temperatura ambiente ya que el uso de mayores temperaturas tendría un efecto negativo en el fenómeno de captura de CO<sub>2</sub> a estudio. Para poder evaluar la sostenibilidad del proceso en operaciones cíclicas, a cada captura de CO<sub>2</sub> a 25°C siguió un periodo de regeneración de 30 minutos a 110°C bajo un flujo de N<sub>2</sub>. Tras lo que el proceso es repetido para la captura de CO<sub>2</sub> a 25°C bajo una corriente de N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en las condiciones ya comentadas. La captura de CO<sub>2</sub> se monitorizó mediante el aumento de masa de las muestras cuando las muestras se exponen al CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en estas condiciones se expresa como un porcentaje en peso de los materiales. En la figura 3.31 se recogen dos de estos ciclos para la muestra amino-funcionalizada de MCM-41 con 7,5mmol de APTMS por cada gramo, MCM-41 (7,5). En ella se observa una fuerte adsorción de CO<sub>2</sub> durante los primeros minutos del ciclo debido a la quimisorción producida por los grupos amino. Después de esto, se

puede apreciar una tendencia ascendente continua durante 120 minutos de la captura de CO<sub>2</sub> sin llegar a la capacidad de equilibrio.

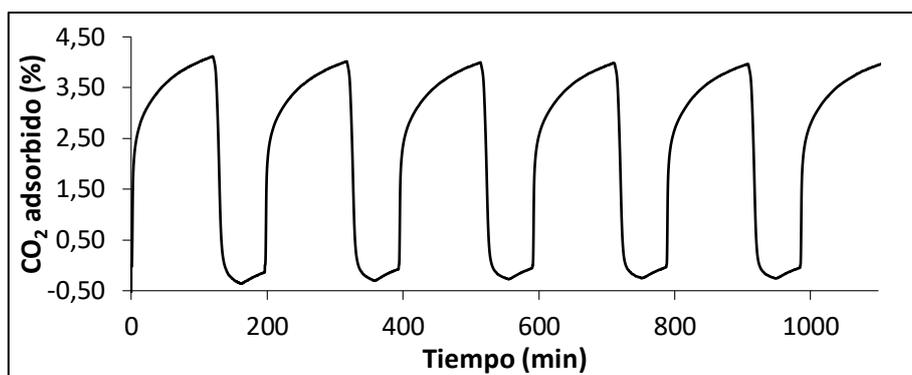


**Figura 3.31.** Dos ciclos de captura isoterma a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración de la muestra amino-funcionalizada de MCM-41 con 7,5mmol de APTMS por gramo y su correspondiente señal de DSC en azul.

En la tabla 3.12 se pueden ver cuáles son los porcentajes de adsorción de CO<sub>2</sub> máximos del primer al sexto ciclo, el decimoquinto ciclo, el vigesimoquinto y el quincuagésimo ciclo. Las muestras sometidas a 15 o más ciclos lo fueron en un microreactor con los mismos protocolos y posterior análisis en termobalanza, mientras que las muestras sometidas a 6 ciclos o menos lo fueron en la termobalanza tal y como se ha descrito previamente (el seguimiento de esos seis ciclos se observa en la figura 3.32 para la muestra MCM-41 (7,5)). La capacidad de adsorción de los materiales disminuye según van avanzando los ciclos. Esto indica que la regeneración no es completa en ninguna de las muestras y se debe a que la contribución del proceso de quimisorción dificulta la regeneración del material de un ciclo a otro produciéndose un deterioro acumulativo en la degradación de los centros activos.

**Tabla 3.12.** Porcentaje en masa de la captura de CO<sub>2</sub> (% en peso) mediante termogravimetría de los ciclos 1-6, 15, 25 y 50.

<i>Muestra</i>	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 1	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 2	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 3	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 4	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 5	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 6	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 15	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 25	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 50
<i>SBA-15</i>	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	-
<i>SBA-15(4)</i>	4,7	4,5	4,4	4,3	4,2	4,2	4,0	3,8	3,6
<i>PEI-SBA-15(40)</i>	4,3	4,2	4,2	4,1	4,0	3,8	3,6	3,4	2,9
<i>MCM-41</i>	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	-
<i>MCM-41(7,5)</i>	4,2	4,0	4,0	3,9	3,9	3,7	3,8	3,4	3,1
<i>PEI-MCM-41(60)</i>	1,9	1,8	1,7	1,7	1,6	1,5	1,4	1,2	1,0

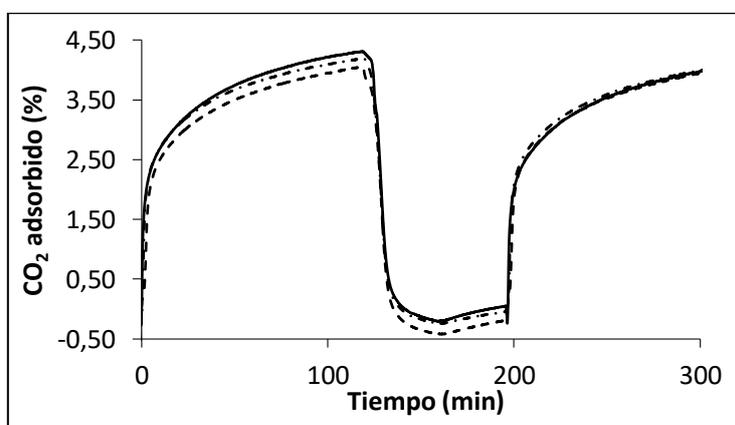


**Figura 3.32. Seis ciclos de captura isoterma a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración de la muestra amino-funcionalizada de MCM-41 con 7,5mmol de APTMS por gramo.**

Los materiales amino-funcionalizados mantienen una capacidad de regeneración tras el sexto ciclo de entre el 80 y el 90%. Los materiales amino-funcionalizados con PEI, tanto en MCM-41 como en SBA-15, tienen menor capacidad de regeneración. Tras 50 ciclos, los materiales amino-funcionalizados con APTMS tienen una capacidad de regeneración de entre 74 y 76%, mientras que los amino-funcionalizados con PEI de entre 53 y 67%.

Los resultados de captura de CO<sub>2</sub> obtenidos mediante termogravimetría, tabla 3.12, se relacionan directamente con los resultados obtenidos mediante la caracterización con isothermas de CO<sub>2</sub>, ver tabla 3.10, teniendo en cuenta que uno de los procesos se encuentra en un régimen estático con CO<sub>2</sub> puro y el otro se encuentra bajo un régimen de flujo dinámico con un porcentaje de CO<sub>2</sub> de un 10%.

La muestra amino-funcionalizada de MCM-41 con 7,5mmol de APTMS por cada gramo, además, ha sido evaluada con este sistema con flujos de gases con diferentes proporciones de CO<sub>2</sub>: 5%, 10%, 20%. En la figura 3.33 se recogen los resultados de estos ensayos. Los porcentajes en peso de captura de CO<sub>2</sub> han sido respectivamente: 4,1%, 4,2% y 4,5%. Lo que indica un ligero incremento de la capacidad de adsorción del material según aumenta la concentración de adsorbato en el flujo de gas.



**Figura 3.33. Dos ciclos de captura a 25°C de CO<sub>2</sub> de la muestra amino-funcionalizada MCM-41 (7,5) usando diferentes porcentajes de CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa: 5 % (---), 10 % (-.-) and 20 % (-).**

## 3.2 Conclusiones

### *I. En relación al tratamiento de los materiales MCM-41 y SBA-15 con aminos (APTMS y PEI):*

- i. Considerando los cambios producidos en los espectros de absorción IR de las muestras amino-funcionalizadas con APTMS, se afirma que la reacción de sililación tiene lugar tanto en el material MCM-41 como en el SBA-15.
- ii. De los resultados de los espectros de IR de los materiales, tanto MCM-41 como SBA-15, después de ser tratados con PEI, se infiere que la amino-funcionalización se ha realizado mediante impregnación.
- iii. El análisis de los espectros de IR de los materiales amino-funcionalizados pone en evidencia que tanto el material SBA-15 como el MCM-41, mantienen la matriz silícica tras su funcionalización tanto, mediante sililación como, impregnación, pues no se encuentran cambios en la red silícica de las muestras.

### *II. En relación a la adsorción de CO<sub>2</sub>:*

- i. Los materiales silícicos MCM-41 y SBA-15 una vez amino-funcionalizados con APTMS y con PEI disminuyen considerablemente su volumen mesoporoso y su superficie específica, motivando que la capacidad de fisisorción disminuya. Paralelamente, la contribución de la quimisorción asociada a los grupos amino incorporados mejora el comportamiento de estos materiales frente a la captura de CO<sub>2</sub>.
- ii. Los materiales SBA-15 amino-funcionalizados con PEI, los cuales poseen mayor tamaño de poro que el MCM-41, presentan niveles más altos de adsorción de CO<sub>2</sub> que los MCM-41 amino-funcionalizados con PEI. El menor tamaño de poro del MCM-41 genera obturación de poros por las cadenas poliméricas de PEI, motivando que los materiales amino-funcionalizados con PEI de MCM-41 adsorban más cuanto menor es la cantidad de PEI utilizada en su síntesis.
- iii. En los materiales MCM-41 amino-funcionalizados con APTMS, el rendimiento en la captura de CO<sub>2</sub> está asociado directamente con la cantidad de aminosilano anclado en su superficie, a mayor cantidad de aminosilano mejor rendimiento. Sin embargo, en los materiales de SBA-15 amino-funcionalizados con APTMS el rendimiento está inversamente asociado a la cantidad de aminosilano, implicando que la captura máxima de CO<sub>2</sub> funciona mejor con menor cantidad de materia orgánica.
- iv. Los materiales amino-funcionalizados, tras sucesivos ciclos de adsorción-desorción, pierden progresivamente capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. Siendo esta pérdida menor en los materiales amino-funcionalizados con APTMS.

- v. El desplazamiento del equilibrio correspondiente a las reacciones de quimisorción de  $\text{CO}_2$  conlleva que la captura de  $\text{CO}_2$  aumente ligeramente cuando la concentración de  $\text{CO}_2$  en la corriente de gases aumenta (del 5 al 20%).

## Referencias

- [Barrett 1951] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc* 73 (1951) 1919-1934.
- [Bellamy 1975] L. J. Bellamy. *The infra-red spectra of complex molecules*. Ed. Chapman and Hall Ltd, Londres (1975).
- [Gregg 1982] S. J. Gregg, K. S. W. Sing. *Adsorption, surface area, and porosity*. Ed. Academic Press, Londres (1982).
- [Mas 2014] N. Mas, D. Arcos, L. Polo, E. Aznar, S. Sánchez-Salcedo, F. Sancenón, A. García, M. D. Marcos, A. Baeza, M. Vallet-Regí, R. Martínez-Máñez. *Small* 10 (2014) 4859-4864.
- [Mavrogriorgou 2016] A. Mavrogriorgou, M. Baikousi, V. Costas, E. mouzourakis, Y. Deligiannakis, M- A. Karakassides, M. Louloudi. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 413 (2016) 40-55.
- [Mathew 2016] A. Mathew, S. Parambadath, S. Y. Kim, H. M. Ha, C. Ha. *Micropor. Mesopor. Mat.* 229 (2016) 124-133.
- [Mello 2011] M. R. Mello, D. Phanon, G. Q. Silveira, P. L. Llewellyn, C. M. Ronconi. *Micropor. Mesopor. Mat.* 143 (2011) 174-179.
- [Pavia 2015] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. V. Vyvyan. *Introduction to spectroscopy*; 5ª ed., Ed. Cengage Learning, Stamford (2015).
- [Popova 2016] M. Popova, I. Trendafilova, A. Szegedi, J. Mihály, P. Németh, S. G. Marinova, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov. *Micropor. Mesopor. Mat.* 228 (2016) 256-265.
- [Rezaei 2015] F. Rezaei, M. A. Sakwa-Noval, S. Bali, D. M. Duncanson, C. W. Jones. *Micropor. Mesopor. Mat* 204 (2015) 34-42.
- [Simon 1970] W. Simon, T. Clerc. *Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*; Ed. Alhambra, Madrid (1970).
- [Tari 2016] N. E. Tari, A. Tadjarodi, J. Tamnanloo, S. Fatemi. *J. CO2 Utili.* 14 (2016) 126-134.
- [Wang 2013] F. Wang, P. Liu, T. Nie, H. Wei, Z. Cui. *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 17-29.
- [Wang 2015] X. Wang, L. Chen, Q. Guo. *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 573-581.
- [Yokio 2012] T. Yokoi, Y. Kubota, T. Takashi. *Applied Catalysis A: General* 421-422 (2012) 14-37.



# Capítulo 4.

## Caracterización de materiales de grafeno y grafeno amino-funcionalizado

---

### Introducción

El propósito de este capítulo es presentar, analizar y discutir los resultados de la caracterización de la síntesis de los materiales de grafeno y grafenos amino-funcionalizados, así como, la evaluación de la captura de CO<sub>2</sub> de los mismos. Para ello el capítulo se divide en 3 secciones. La primera versa sobre los resultados de caracterización y su discusión de los materiales de partida (grafito, óxidos de grafito, óxidos de grafeno, óxidos de grafeno reducido). La segunda recoge el análisis y discusión de los resultados de la caracterización de las muestras de grafeno amino-funcionalizadas tanto mediante reacciones de sililación como de amidación (óxidos de grafeno amino-funcionalizados con APTMS, AEP, AEAP y PEI). Por último, la tercera sección presenta las principales conclusiones que se extraen de los desarrollos realizados.

### Contenido

---

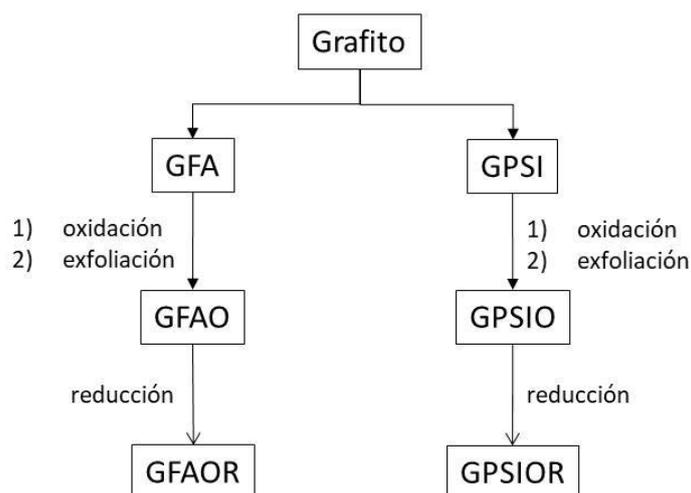
4.1 Grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.....	93
4.1.1 Difracción de rayos X.....	94
4.1.2 Espectroscopia infrarroja .....	96
4.1.3 Espectroscopia Raman .....	101
4.1.4 Análisis térmicos y espectrometría de masas.....	103
4.1.5 Microscopia de fuerza atómica .....	107
4.1.5.1 Imágenes de AFM de GFAO .....	107
4.1.5.2 Imágenes de AFM de GPSIO .....	110
4.1.5.3 Imágenes de AFM de GOAV.....	111

4.1.5.4 Imágenes de AFM de GOG.....	112
4.1.6 Isotermas de adsorción .....	113
4.1.6.1 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	113
4.1.6.2 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	114
4.1.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	115
4.2 Óxido de grafeno amino-funcionalizado .....	118
4.2.1 Funcionalización mediante reacciones de sililación: APTMS, AEP y AEAP. ....	118
4.2.1.1 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	119
4.2.1.2 Análisis térmicos y espectrometría de masas .....	122
4.2.1.3 Ciclos termogravimétricos .....	127
4.2.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	129
4.2.1.5 Espectroscopia infrarroja.....	132
4.2.1.6 Funcionalización de GOG mediante reacciones de sililación con APTMS .....	135
4.2.2 Funcionalización mediante reacciones de amidación y/o aminación: PEI. ....	137
4.2.2.1 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	137
4.2.2.2 Análisis térmicos y espectrometría de masas .....	140
4.2.2.3 Ciclos termogravimétricos .....	143
4.2.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	145
4.2.2.5 Espectroscopia infrarroja.....	150
4.3 Conclusiones .....	151
Referencias.....	153

---

## 4.1 Grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

En la preparación de óxido de grafeno y óxido grafeno reducido se han utilizado, tal y como se recoge en la sección 2.2.2.1 del capítulo 2, dos tipos de grafitos diferentes. Un grafito *flake* pirolítico comercial altamente orientado de la empresa Aldrich Química (GFA) y un residuo industrial de grafito en polvo (GPSI) procedente de la empresa Schunk Ibérica S.L. que realiza componentes de grafito. En este caso su selección vino motivada por la posibilidad de generar un valor añadido en un producto residual, además de poder reducir los costes de fabricación de grafeno. En la figura 4.1 se expone un esquema resumen de las muestras producidas durante la preparación del óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido.



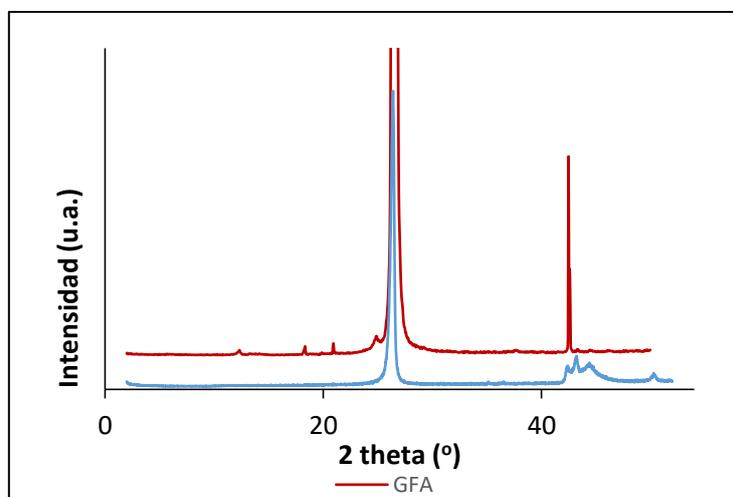
**Figura 4.1. Esquema de las muestras generadas durante la síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.**

El grafito es la forma alotrópica más estable del carbono además de ser la más barata. Está formado por láminas de grafeno plano paralelas, y tiene unas propiedades eléctricas y térmicas muy similares a los metales, lo que lo convierte en un material útil para muchas aplicaciones que requieran estabilidad térmica, poder lubricante (por su alto grado de exfoliación), conductividad térmica y eléctrica [Murariu 2010]. Los átomos de carbono presentan una hibridación  $sp^2$ , esto significa que cada átomo de carbono forma tres enlaces covalentes en el mismo plano con un ángulo de  $120^\circ$  entre ellos (estructura hexagonal plana). Los enlaces covalentes entre los átomos de las láminas de grafeno son extremadamente fuertes, mientras que las uniones entre estas láminas se realizan por fuerzas de Van der Waals que son mucho más débiles. Lo que hace del grafito un material marcadamente anisótropo. Cada una de estas láminas tiene un espesor de Van der Waals de 0.34nm [Singh 2011] y un parámetro de red hexagonal  $c=0.67\text{nm}$ .

El grafito existe con dos estructuras diferentes que son el grafito hexagonal y grafito romboédrico, las cuales se diferencian en el tipo de apilamiento de las capas de grafeno (ABAB o ABCABC).

### 4.1.1 Difracción de rayos X

En la figura 4.2 se muestra el difractograma de rayos X de los grafitos GFA y GPSI. Comparando estos dos diagramas con los obtenidos de la base de datos cristalográficos [JCPDS], se determinó que el GFA y GPSI poseen una estructura hexagonal. El grafito hexagonal pertenece al grupo espacial  $P6_3/mmc$  (número 194) cuyo grupo puntual de simetría es el  $D_{6h}$ .



**Figura 4.2. Difractograma de rayos X de los grafitos empleados GFA (en rojo) y GPSI (en azul).**

A continuación se presentan los diferentes espectros obtenidos por difracción de rayos X sobre las muestras de grafito GFA y GPSI, y las de óxido de grafeno GFAO y GPSIO. Se ha llevado a cabo un análisis comparativo de estos difractogramas con los obtenidos por la bibliografía [JCPDS, Pham 2011].

Pham y colaboradores [Pham 2011] han llevado a cabo un trabajo sobre la reducción del óxido de grafeno con L-glutaciona en un solo paso. Para la caracterización de los productos de sus reacciones utilizan entre otras técnicas la difracción de rayos X (DRX). En la figura 4.3 se muestran los espectros de difracción del grafito de partida, el óxido de grafeno (GO) y el grafeno final del estudio desarrollado por Pham, tomando éstos como referencia para llevar a cabo el análisis comparativo con los diagramas de los materiales objeto de estudio.

En la figura 4.4 se muestra la evolución de los espectros de difracción de rayos X al pasar de grafito GFA (en rojo), a óxido de grafeno GFAO (en azul) y a óxido de grafeno reducido GFAOR (en verde). El grafito GFA es, como se describe en el apartado 2.2.1, un grafito hexagonal y su difractograma posee un pico en la posición  $26,6^\circ$  y otro en la posición  $44,6^\circ$  que corresponden a los planos cristalográficos (002) y (101) respectivamente [JCPDS]. En el espectro del óxido de grafeno GFAO procedente de este grafito se aprecia un máximo en torno a  $12,8^\circ$ , al igual que se observa en el difractograma del óxido de grafeno (GO) de la figura 4.3. Además, se produce la desaparición del pico principal (002) correspondiente a la estructura del grafito. De esta manera se confirma la formación de óxido de grafeno a partir de grafito GFA. Por otro lado, la reducción de óxido de grafeno es observada en el espectro del GFAOR. En

este difractograma desaparece el máximo asociado al óxido (en torno a  $12,8^\circ$ ) y aparece un máximo muy ancho de baja intensidad entorno a  $24^\circ$ , al igual que en la figura 4.3. Además, la anchura de este máximo nos indica un alto desorden en la orientación de las láminas vinculado al proceso de exfoliación.

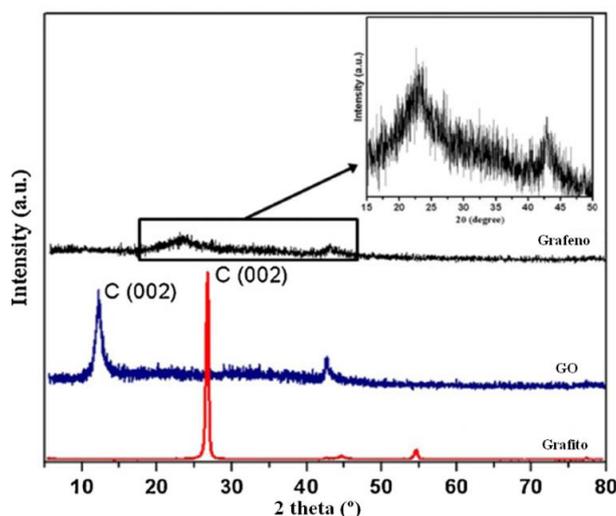


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X [Pham 2011] de referencia: grafito altamente orientado (rojo), óxido de grafeno (GO) (azul) y grafeno (negro).

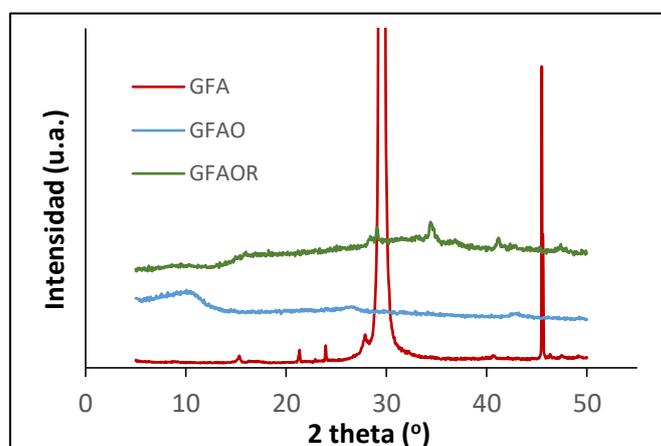
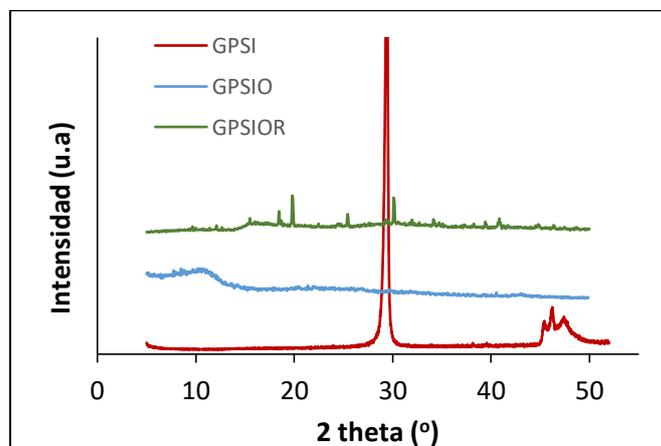


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X del grafito GFA (rojo), el óxido de grafeno GFAO (azul) y el óxido de grafeno reducido GFAOR (verde).

De la misma manera, en la figura 4.5 se muestra la evolución de los espectros de difracción de rayos X al pasar del grafito GPSI (en rojo), a óxido de grafeno GPSIO (en azul) y a óxido de grafeno reducido GPSIOR (en verde). El grafito GPSI es, un grafito hexagonal y su difractograma, al igual que el espectro de difracción del grafito GFA, posee un pico en la posición  $26,6^\circ$  y otro en la posición  $44,6^\circ$  que corresponden a los planos cristalográficos (002) y (101) respectivamente [JCPDS], en este caso, además de estos picos se pueden apreciar máximos en entorno a la posición  $44,0^\circ$  que se asignan a impurezas de la muestra resultado de ser un grafito residual de grado industrial. En el difractograma del óxido de grafeno GPSIO procedente del grafito en polvo residual GPSI se aprecia un máximo a  $12,8^\circ$  al igual que se observa en el espectro del óxido de grafeno (GO) de la figura 4.3, y la desaparición del pico principal (002) correspondiente

a la estructura del grafito. Por lo tanto, también se confirma la formación de óxido de grafeno a partir de grafito GPSI. En este difractograma desaparece el máximo asociado al óxido (en torno a  $12,8^\circ$ ) y aparece un máximo muy ancho de baja intensidad entorno a  $24^\circ$ , al igual que en la figura 4.3. Además, la anchura de este máximo nos indica un alto desorden de la orientación de las láminas.

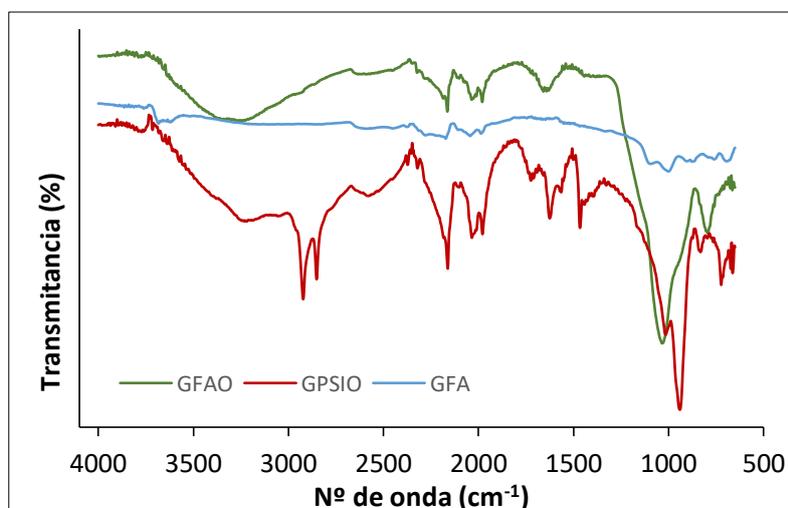


**Figura 4.5. Difractogramas de rayos X del grafito GPSI (rojo), el óxido de grafeno GPSIO (azul) y el óxido de grafeno reducido GPSIOR (verde).**

#### 4.1.2 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) se ha utilizado para analizar y, en su caso, confirmar que la reacción de oxidación mediante método Hummers' modificado ha tenido lugar, y para conocer los tipos de enlaces y especies que se han formado en dicha reacción.

En la figura 4.6 se muestran los espectros IR del grafito GFA, el óxido de grafeno GFAO y el óxido de grafeno GPSIO.



**Figura 4.6. Espectros IR de grafito (GFA) en azul, y de los dos tipos de grafeno oxidado sintetizados en este trabajo: GFAO Y GPSIO en verde y rojo respectivamente.**

En el espectro IR del grafito (GFA) se observan unas pequeñas bandas con hombros o máximos hacia  $3750$ ,  $3685$  y  $3620\text{cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a vibraciones de tensión de grupos hidroxilos de los bordes de la estructura gráfitica [Al-Gaashani 2019], así como hidroxilos de agua adsorbida o de hidratación entre las láminas. Recorriendo el espectro hacia menores números de onda, aparece una difusa banda con absorción máxima hacia  $2620\text{cm}^{-1}$  que es mantenida o incrementada en los espectros de óxido de grafeno, y se considera debida al  $\text{CO}_2$  atmosférico adsorbido sobre la muestra. A menores números de onda,  $2270$ - $1980\text{cm}^{-1}$ ,  $1645\text{cm}^{-1}$  y  $1615\text{cm}^{-1}$  existen pequeñas bandas con diversos máximos que podrían corresponder respectivamente a sobretonos de modos vibracionales de deformación de enlaces C-H en anillos aromáticos y de modos de vibración de tensión de enlaces C=C aromáticos conjugados [Al-Gaashani 2019]; la banda de valencia de enlaces C=C aromáticos conjugados suele venir acompañada de una segunda banda de tensión hacia  $1400$ - $1385\text{cm}^{-1}$  [Georgitsopoulou 2019] que en el espectro de la figura 4.6 se aprecia como un pequeño hombro. En la región de  $1030$ - $650\text{cm}^{-1}$  se detectan diversas bandas correspondientes a modos vibracionales de deformación en el plano de O-H y de deformación de enlaces C-H de los bordes de los anillos aromáticos; así como, a menores números de onda, se observan numerosas bandas que se asignan a vibraciones de deformación de enlaces O-H fuera del plano y bandas vibracionales C-H fuera del plano de los anillos aromáticos [Bellamy 1975, Pavia 2015]. No se pueden descartar en esta última región registrada del espectro la presencia de vibraciones de valencia de enlaces C-Cl ( $\approx 755\text{cm}^{-1}$ ) y C-S ( $\approx 685\text{cm}^{-1}$ ) que estarían presentes en calidad de impurezas [Bellamy 1975, Pavia 2015].

En los dos espectros IR de óxido de grafeno, GFAO (verde) y GPSIO (rojo), se pueden observar respecto al espectro del grafito, un cambio importante en su morfología y la aparición de nuevas bandas de funciones oxigenadas, posiblemente por una significativa pérdida de aromaticidad, lo que se corrobora con los datos de DRX. Se mantienen o incrementan, respecto al espectro del grafito, las bandas hidroxilo libres (-OH) con máximo hacia  $3745\text{cm}^{-1}$ , -OH de los bordes de la estructura gráfitica o planos basales [Al-Gaashani 2019]; además, en torno a  $3250\text{cm}^{-1}$  aparece una banda intensa y ancha, asociada a la vibración de tensión de los hidroxilos (su anchura y desplazamiento a menores números de onda revela la interacción entre los hidroxilos por puentes de hidrógeno) que se asocian a la aparición de alcoholes/fenoles e hidroxilos de ácidos carboxílicos producto de la oxidación [Georgitsopoulou 2019, Al-Gaashani 2019, Ma 2013, Hosseinabadi-Farahani 2015, Zhang 2014]. A continuación, hacia  $2900$  y  $2850\text{cm}^{-1}$  se observan dos bandas (mucho más acusadas en la muestra GPSIO y como hombros en la GFAO) asociadas a las vibraciones de tensión (*stretching*) asimétrica y simétrica respectivamente de enlaces C-H de los grupos  $-\text{CH}_2-$  de la base carbonosa. La primera banda posee una energía mayor, por lo que corresponde con un modo de tensión asimétrico, mientras que la segunda corresponde con un modo de tensión simétrico respectivamente [Georgitsopoulou 2019, Al-Gaashani 2019, Zhang 2014]. Entre  $2600$  y  $1900\text{cm}^{-1}$  se observan un conjunto de bandas de vibración claramente asociadas a la estructura del grafito por comparación con el espectro del

grafito GFA descrito anteriormente. Cabe señalar que desde  $2300\text{cm}^{-1}$  hasta el final del espectro registrado hasta  $500\text{cm}^{-1}$ , la morfología de los espectros ha variado debido a la alteración de la base carbonosa al producirse la oxidación, evidencia espectroscópica que permite detectar el grado de alteración oxidativa que han alcanzado las muestras.

Alrededor de  $1740\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  aparecen y se aprecian, solapadas con las bandas vibracionales del esqueleto grafítico, dos nuevas bandas: la primera, centrada aproximadamente en  $1700\text{cm}^{-1}$ , debida a la vibración de tensión o valencia asociada a la presencia de enlaces carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) de grupos de las especies carboxílicas ( $-\text{COO}^-$ ) o de ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) [Georgitsopoulou 2019, Al-Gaashani 2019, Rana 2015, Ma 2013, Hosseinabadi-Farahani 2015, Zhang 2014], mientras la segunda centrada aproximadamente en  $1600\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión de los grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) de cetonas, ésteres... de la superficie o de los bordes de los anillos. Ambas clases de funciones (carboxílica y carbonílica) se originan en el proceso de oxidación llevado a cabo. Desplazándonos en el espectro hacia menores números de onda se aprecian bandas centradas hacia  $1450\text{-}1380\text{cm}^{-1}$  de modos vibracionales de deformación C-O-H en el plano [Georgitsopoulou 2019, Rana 2015]. En torno a  $1250\text{-}1120\text{cm}^{-1}$  se aprecian las bandas relacionadas con los modos vibracionales de tensión del enlace C-OH de grupos fenólicos [Georgitsopoulou 2019].

Paralelamente y así mismo como consecuencia de la oxidación del grafeno, hacia  $1010\text{cm}^{-1}$  ( $1016\text{cm}^{-1}$  para el GFAO y  $1004\text{cm}^{-1}$  para el GPSIO) se aprecia una aguda e intensa banda con dos máximos asociados a la vibración de tensión de los grupos epoxy C-O-C [Georgitsopoulou 2019, Rana 2015, Ma 2013, Hosseinabadi-Farahani 2015, Zhang 2014] y de tensión de grupos alcoxílico [Georgitsopoulou 2019, Rana 2015, Ma 2013, Zhang 2014].

Por último, se asigna la banda hacia  $800\text{cm}^{-1}$ , a vibraciones de deformación del C-H aromáticos [Al-Gaashani 2019], solapada con los modos vibracionales del esqueleto grafítico, y con las bandas vibracionales de deformación fuera del plano de grupo O-H ya referida anteriormente.

Del análisis comparativo de los espectros de infrarrojo de las dos muestras de óxidos de grafeno GFAO y GPSIO, habida cuenta de la mayor intensidad de las bandas de grupos resultantes de la oxidación, manifiesta estar más oxidado el GPSIO que el GFAO.

En la tabla 4.1 se encuentra una relación de las bandas del espectro de absorción IR de estos materiales.

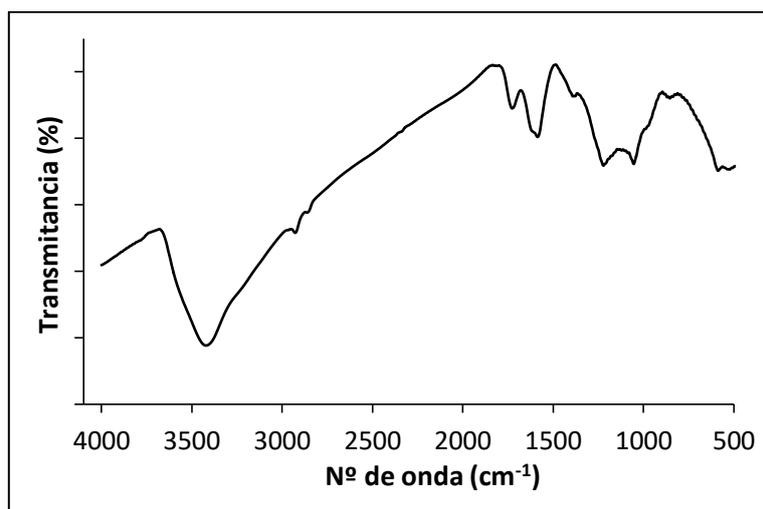
**Tabla 4.1. Números de onda y grupos funcionales de las bandas IR más representativas de las muestras GFAO y GPSIO.**

<b>Nº de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
3745	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de los enlaces O-H de los grupos hidroxilos libres de los bordes de la estructura gráfica y de los planos basales.
3250	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo asociados a la aparición de alcoholes/fenoles e hidroxilos de ácidos carboxílicos.
2900	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) asimétrica de los enlaces C-H.
2850	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) simétrica de los enlaces C-H.
1740-1600	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) y deformación ( <i>bending</i> ) asociados a la estructura del grafito.
1700	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace C=O de grupos de especies carboxílicas.
1600	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace C=O de cetonas, ésteres de la superficie o el borde de los anillos de carbono.
1450-1380	Modo de vibración de deformación ( <i>bending</i> ) del enlace C-OH en el plano.
1250-1120	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace C-OH de los grupos fenólicos.
1010	Modo de vibración de tensión ( <i>stretching</i> ) del enlace C-O-C de los grupos epoxi.
800	Modo de vibración de deformación ( <i>bending</i> ) del enlace C-H aromático.
900-700	Modo de vibración de deformación ( <i>bending</i> ) del enlace C-O-H fuera del plano.

Después de este análisis se concluye que los espectros IR confirman que la oxidación del grafito se ha alcanzado con éxito. En este proceso de oxidación se han formado los siguientes grupos funcionales oxidados: hidroxilos (-OH), carbonilos (-C=O), ácidos carboxílicos (-COOH) y éteres o epoxi (-O-) en el interior del dominio aromático, así como se constata la alteración del esqueleto carbonado por pérdida de aromaticidad, confirmada por DRX y microscopia Raman, véanse los apartados 4.1.1 y 4.1.3 de este mismo capítulo, respectivamente.

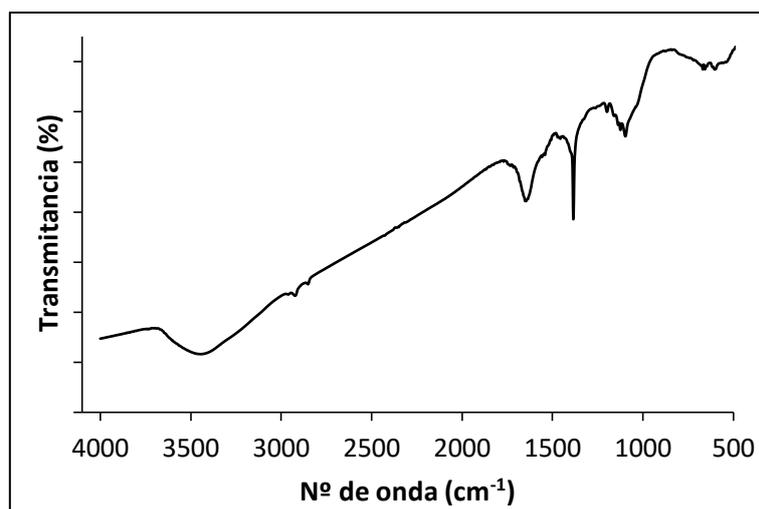
Se han llevado a cabo, además, los espectros de IR de los óxidos de grafenos comerciales adquiridos para la amino-funcionalización de los mismos: óxido de grafeno de Avanzare av-GOx-70 (GOAV) y el óxido de grafeno en polvo de Graphenea (GOG). En las figuras 4.7 y 4.8 se recogen respectivamente dichos espectros de IR. Del análisis

de los mismos se aprecian las mismas bandas, aunque con diferente intensidad y pequeños desplazamientos de los números de onda de las funciones oxidadas, a los de la figura 4.6.



**Figura 4.7. Espectro IR del óxido de grafeno comercial adquirido para este trabajo: GOAV.**

En primer lugar, en la figura 4.7 puede diferenciarse una banda ancha e intensa centrada aproximadamente en  $3420\text{cm}^{-1}$  que presenta diversos hombros hacia números de onda mayores y una gran cola hacia números de onda menores. Toda esta zona del espectro se atribuye, principalmente a las vibraciones de tensión de los grupos OH procedentes del agua de hidratación, de los grupos alcohólicos/fenólicos y de ácidos carboxílicos. En concreto, las bandas que tienen lugar a números de onda mayores de  $3420\text{cm}^{-1}$  pueden ser debidas a las vibraciones de tensión de los grupos presentes en los bordes de la estructura del óxido de grafeno (grupos OH libres, grupos alcohólicos/fenólicos y/o ácidos carboxílicos). Desplazándonos a menores números de onda aparecen dos pequeñas bandas situadas aproximadamente a  $2925$  y  $2848\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de vibración de tensión asimétrica y simétrica respectivamente de los enlaces C-H de los grupos  $-\text{CH}_2-$  de la estructura del óxido de grafeno. Después se encuentran dos nuevas bandas: la primera centrada sobre los  $1700\text{cm}^{-1}$ , es debida a la vibración de tensión de los grupos carbonilo (C=O) de la función carboxílica (-COOH), mientras que la segunda centrada sobre los  $1580\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión de los grupos carbonilo (C=O). La siguiente banda, estrecha e intensa, centrada en un número de onda de  $1385\text{cm}^{-1}$ , se asigna a las vibraciones de deformación de C-OH en el plano, al igual que la banda que se encuentra a  $580\text{cm}^{-1}$  que se asigna a las vibraciones de deformación C-OH fuera del plano. Finalmente, la banda que aparece a un número de onda de  $1090\text{cm}^{-1}$  presentando diversos hombros, corresponde a los modos de vibración de tensión de los enlaces asociados a los grupos epóxido (C-O-C) procedentes de la superficie del óxido de grafeno. Por otra parte, no se puede descartar la presencia de vibraciones de tensión de los enlaces C-Cl ( $\approx 755\text{cm}^{-1}$ ) y C-S ( $\approx 685\text{cm}^{-1}$ ) que podrían estar presentes como impurezas al igual que en el grafito y los óxidos de grafito analizados en esta sección.



**Figura 4.8. Espectro IR de uno del óxido de grafeno comercial adquirido para este trabajo: GOG.**

El espectro IR de la figura 4.8, correspondiente al óxido de grafeno comercial GOG, presenta gran similitud con el del óxido de grafeno comercial GOAV. En él se observan las mismas bandas que en el de GOAV con, en apariencia, distinta intensidad en algunas bandas asignadas a las funciones oxigenadas y algunos desplazamientos del máximo de las bandas en algunas de ellas, como la característica de los ácidos carboxílico y de las de cetona/aldehído. Por tanto, se puede afirmar que la muestra GOG presenta un menor grado de oxidación respecto a la muestra GOAV, como queda confirmado mediante la técnica XPS, véase sección 4.1.7 de este mismo capítulo.

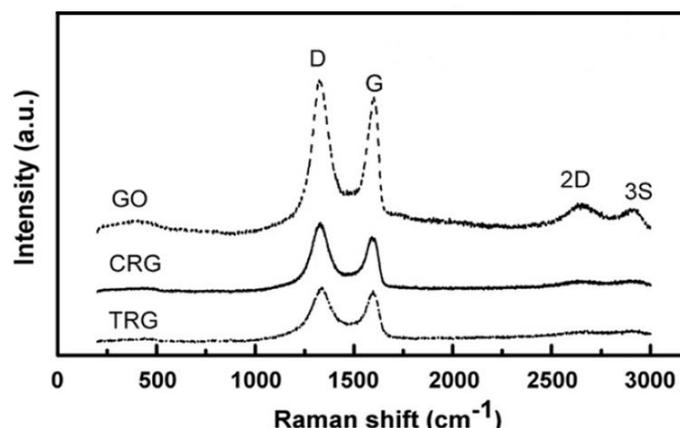
En resumen, las bandas más características de diagnóstico para un óxido de grafeno es la aparición de las bandas propias de ácido carboxílico/carboxilatos, así como, la banda de epóxidos, C-O-C, y en los espectros recogidos en las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 así se consiguan su detección, además de estar presentes otras funciones oxigenadas.

#### 4.1.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en materiales carbonosos, jugando un papel muy importante en su caracterización estructural e identificación. En este trabajo se han realizado espectros Raman de las muestras de óxido de grafeno: GFAO y GPSIO, y se ha llevado a cabo un análisis comparativo de estos espectros con los obtenidos por la bibliografía [Cuong 2010].

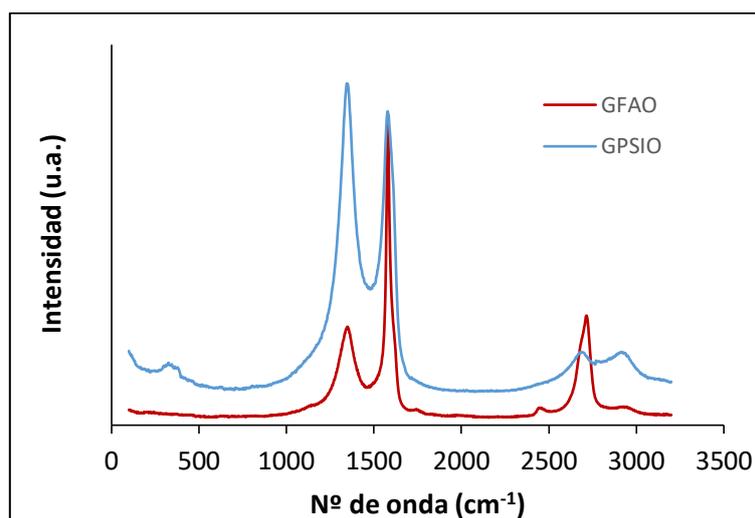
Consultando la bibliografía se pueden encontrar estudios de espectroscopia Raman de distintos materiales carbonosos como grafitos, nanotubos de carbono o grafenos. Cuong y colaboradores [Cuong 2010] estudian la fotoluminiscencia y el espectro Raman de películas delgadas de grafeno preparadas mediante la reducción de óxido de grafeno. En su trabajo se hace una comparativa de los espectros Raman de muestras de grafeno oxidado mediante método Hummers' modificado a partir de grafito expandido mediante expansión térmica asistida con microondas (GO), con muestras de óxido de grafeno reducido por vía térmica (TRG) y por vía química (CRG). Demostrando que efectivamente mediante procesos de reducción por vía térmica y vía química el

GO se puede transformar en grafeno cristalino de dos dimensiones. La figura 4.9 presenta los espectros Raman del GO, TRG y CRG.



**Figura 4.9. Espectros Raman del GO, TRG y CRG [Cuong 2010].**

En la figura 4.10 se muestran los espectros Raman de los óxidos de grafeno GFAO (en rojo) y GPSIO (en azul). Se puede apreciar claramente como el espectro del grafeno oxidado (GO) de la figura 4.9 se ajusta perfectamente a los espectros experimentales de los óxidos de grafeno GPSIO y GFAO del presente trabajo (véase figura 4.10). Confirmando así, mediante espectroscopia Raman, la formación de óxidos de grafeno a partir de los grafitos GPSI y GFAO mediante oxidación con método Hummers' modificado y posterior exfoliación con ultrasonidos.

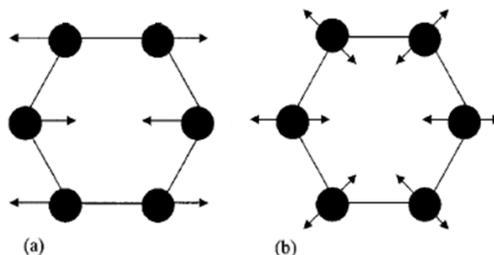


**Figura 4.10. Espectros Raman de óxido de grafeno: GFAO (rojo) y GPSIO (azul).**

En ambos espectros Raman de la figura 4.10 se puede ver la banda G del grafito a  $1580\text{cm}^{-1}$ , esta banda representa el modo de vibración de los carbonos de los anillos grafiticos en el plano. Dentro del espectro de primer orden también se observa la banda D, asociada al aumento de desorden y a la presencia de defectos y bordes de las láminas, alrededor de los  $1350\text{cm}^{-1}$ , lo que viene a apoyar los resultados obtenidos mediante DRX y espectroscopia IR. Esta banda D corresponde a los modos de vibración de las zonas de los bordes en el plano. El desplazamiento hacia la izquierda de la banda

G respecto a la banda G del grafito ( $1580\text{cm}^{-1}$ ) y la presencia de una banda D muy marcada demuestra la oxidación, y, por lo tanto, la modificación de la estructura de las láminas de grafito así como su exfoliación. La figura 4.11 muestra una representación esquemática de los modos de vibración en el plano asociados a las bandas G y D.

En el espectro de segundo orden se observan dos bandas. Una primera banda 2D débil a  $2655\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a un modo de vibración fuera del plano. Y una segunda banda 3S a  $2900\text{cm}^{-1}$ . Esta banda es un sobretono que se debe a una combinación de las bandas D y G del espectro de primer orden.



**Figura 4.11. a) Modo de vibración para la banda G en la estructura de grafito. b) Modo de vibración de la banda D [Mantilla 2010].**

#### 4.1.4 Análisis térmicos y espectrometría de masas

Los análisis térmicos de muestras sólidas aportan información sobre la estabilidad térmica, la composición y la presencia de diferentes grupos funcionales en las muestras. Dicha estabilidad se puede apreciar a través de su pérdida de masa durante el aumento progresivo de temperatura (TG). Estas pérdidas de masa están asociadas a reacciones químicas de degradación del material de carácter exotérmico o endotérmico (DSC). En el caso de estos materiales grafénicos, las pérdidas de masa también se asocian a la descomposición y/o reacción de los grupos funcionales presentes en su superficie.

A continuación, se describen los resultados de TG y DSC de las muestras del óxido de grafeno tanto sintetizado, GFAO, como los comerciales, GOAV y GOG.

Primero se muestra una descripción detallada de los resultados de caracterización mediante estas técnicas del GFAO. En la figura 4.12 se pueden ver las curvas correspondientes a la pérdida de masa de una muestra de GFAO en función de la temperatura (TG), así como, sus correspondientes cambios de calor (DSC). Se observan cuatro pérdidas de masa, que a excepción de la primera ( $20\text{-}130^{\circ}\text{C}$ ), asociada a la pérdida de agua ambiental adsorbida por el material, que corresponde a un pico endotérmico, las otras tres son reacciones exotérmicas. La primera caída asociada a estos picos exotérmicos se relaciona con la descomposición de los grupos funcionales oxigenados de la superficie del óxido de grafeno debido al tratamiento térmico. Esta descomposición se debe a la descarboxilación y la deshidroxilación de la superficie. Las dos caídas restantes de la curva TG están asociadas a la combustión del material carbonoso, el que forma la propia lámina de óxido de grafeno reducido en la que se ha transformado al perder los grupos oxigenados de su superficie durante las fases anteriores del tratamiento térmico. El hecho de que esta combustión del material

carbonoso esté dividida en dos saltos indica que la exfoliación del óxido de grafito durante la síntesis del óxido de grafeno ha sido parcial. De forma que el tercer salto (400-610°C) se asocia con estructuras más exfoliadas y el cuarto salto (610-900°C) con estructuras gráficas. En la tabla 4.2 se encuentran los valores de pérdida de masa en porcentaje frente a los intervalos de temperatura en los que suceden estas pérdidas de masa.

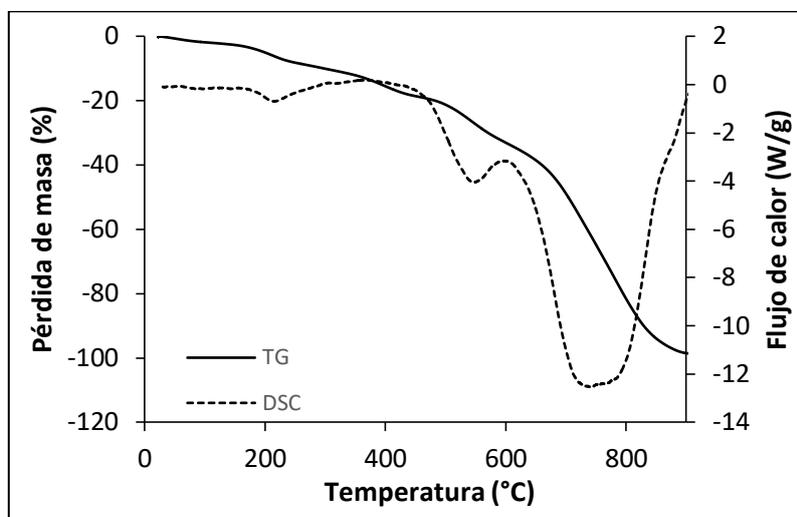


Figura 4.12. Análisis térmico del material GFAO: curva de TG (-) y curva DSC (---).

Tabla 4.2. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en la muestra GFAO.

Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-135°C	135-400°C	400-610°C	610-900°C		
GFAO	2,39	13,13	18,51	65,27	99,30	0,70

En la figura 4.13 se pueden ver las curvas correspondientes a la pérdida de masa de una muestra de GOG en función de la temperatura (TG), así como, sus correspondientes cambios de calor (DSC). Se observan tres pérdidas de masa importantes, la primera endotérmica, correspondiente al agua ambiente adsorbida por la muestra, y las demás exotérmicas. Estas dos últimas, se relacionan de la misma manera que en el caso del GFAO con la descomposición de los grupos oxigenados de la superficie del óxido de grafeno y con la combustión de las láminas de óxido de grafeno reducido formadas tras estas descomposiciones. Esto se corrobora con los resultados del seguimiento de las masas 18 y 44 mediante espectrometría de masas (AT-EM), véase figura 4.14, donde se puede observar que en el entorno de los 200°C existe una señal tanto de agua (masa 18) como de CO<sub>2</sub> (masa 44). Mientras que en la última pérdida de masa la señal es exclusivamente de CO<sub>2</sub> (masa 44). Estas similitudes se deben a que se trata de materiales de la misma naturaleza. Pero, observando con más detenimiento, podemos ver que la última pérdida de masa se encuentra desplazada hacia menores temperaturas. Esto se debe a que en el caso del GFAO la exfoliación del grafito oxidado no ha sido completa y la estructura restante es gráfica (cuarta caída de masa), mientras que en el GOG está caída no se aprecia, todo es óxido de grafeno

con tamaños laterales homogéneos [Buzaglo 2017]. En la tabla 4.3 se encuentran los valores de pérdida de masa en porcentaje frente a los intervalos de temperatura donde se producen.

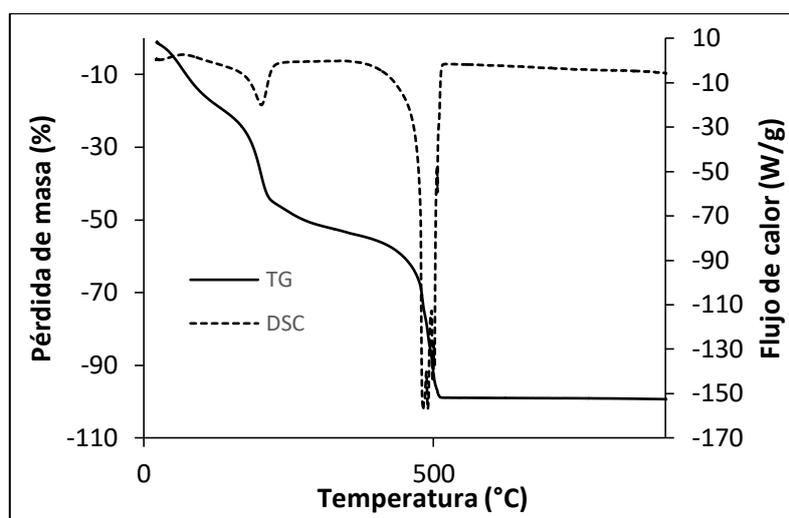


Figura 4.13. Análisis térmico del material GOG: curva de TG (-) y curva DSC (---).

Tabla 4.3. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en el material GOG.

Muestra	$\Delta$ masa (%)			Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-135°C	135-370°C	370-900°C		
GOG	19,50	34,70	45,35	99,55	0,45

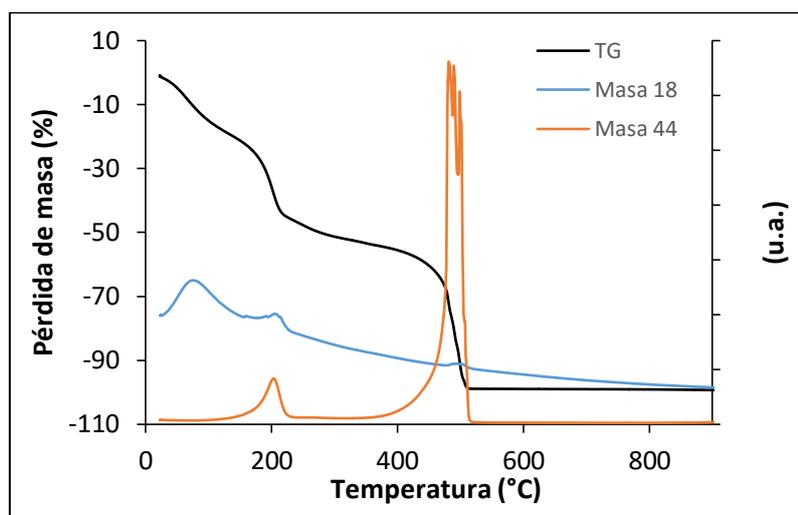


Figura 4.14. Análisis térmico del material GOG: curva de TG (negro), seguimiento de las masas del agua (azul) y del CO<sub>2</sub> (naranja).

En la figura 4.15 se presentan las curvas correspondientes a la pérdida de masa de una muestra de GOAV en función de la temperatura (TG), así como, sus correspondientes cambios de calor (DSC). Al igual que en el caso de GFAO se observan cuatro pérdidas

de masa importantes. La primera de ellas de carácter endotérmico, correspondiente a la pérdida de agua ambiente adsorbida por la muestra, y, las tres restantes de carácter exotérmico. La pérdida de masa de carácter exotérmico siguiente se relaciona con la combustión de los grupos oxigenados de la superficie del óxido de grafeno. Esto se corrobora con los resultados del seguimiento de las masas 18 y 44, véase figura 4.16, donde se observa que en el entorno de los 200°C existe una señal tanto de agua (masa 18) como de CO<sub>2</sub> (masa 44). Mientras que, en las dos pérdidas de masa siguientes, también de carácter exotérmico, la señal es exclusivamente de CO<sub>2</sub> (masa 44) y corresponden a la combustión del óxido de grafeno reducido formado en las combustiones previas a este punto de la curva de TG. El que existan dos caídas diferenciadas de masa a temperaturas distintas nos da una idea de que la exfoliación del óxido de grafito inicial es parcial. El que la temperatura a la que se produce esa caída de masa sea mayor indica que el grafito se encuentra menos exfoliado [Buzaglo 2017]. En la tabla 4.4 se recogen los valores de pérdida de masa en porcentaje frente a los intervalos de temperatura en los que suceden estas pérdidas de masa.

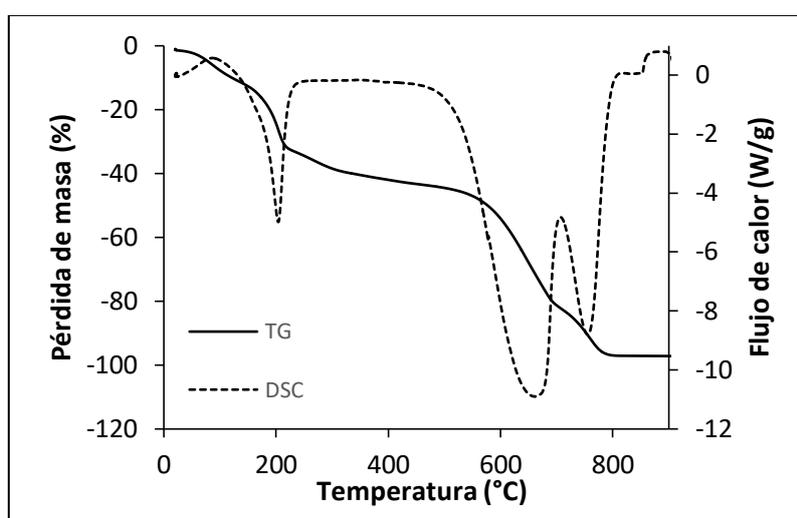


Figura 4.15. Análisis térmico del material GOAV: curva de TG (-) y curva DSC (---).

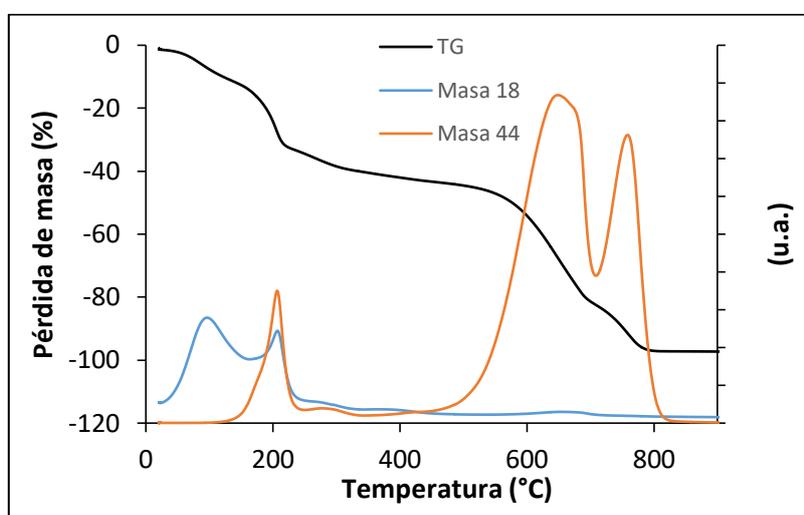


Figura 4.16. Análisis térmico del material GOAV: curva de TG (negro), seguimiento de las masas del agua (azul) y del CO<sub>2</sub> (naranja).

**Tabla 4.4. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en la muestra GOAV.**

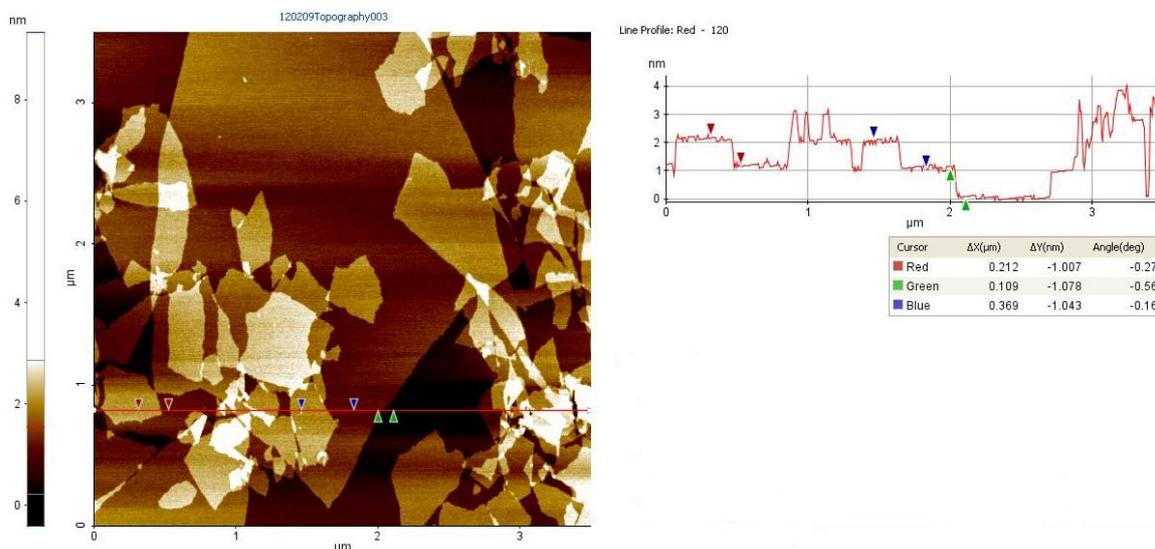
Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-135°C	135-370°C	370-700°C	700-900°C		
GOAV	11,32	29,84	40,22	16,01	97,39	2,61

#### 4.1.5 Microscopia de fuerza atómica

En este apartado se muestran algunas imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) de las muestras a estudio de grafeno oxidado GFAO y GPSIO. Entre las imágenes de AFM se encuentran tanto imágenes topográficas acompañadas de perfiles topográficos y medidas en dichos perfiles, como imágenes de fase e imágenes topográficas en 3D.

##### 4.1.5.1 Imágenes de AFM de GFAO

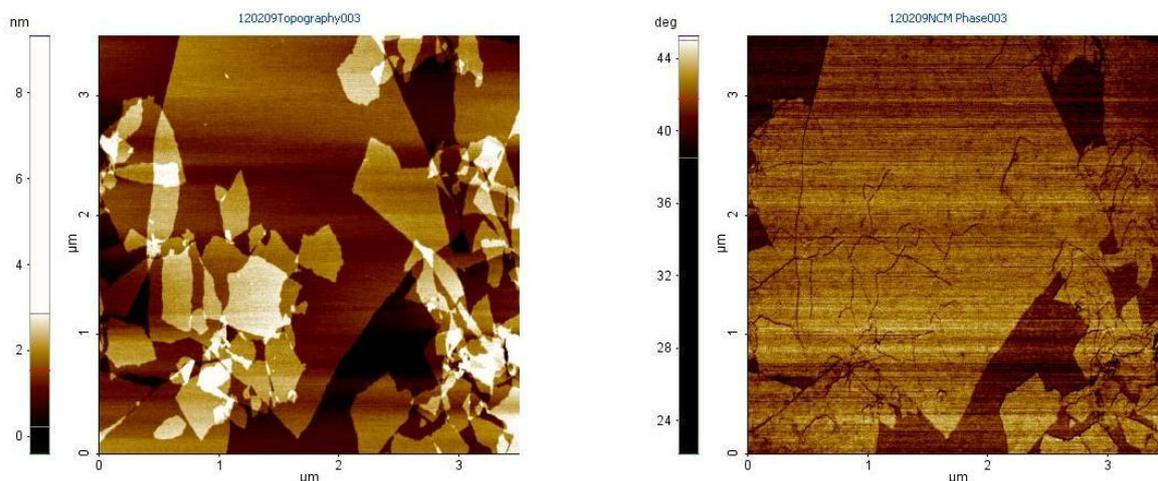
Las imágenes de AFM siguientes aportan no sólo una visualización de las láminas de GFAO sino también medidas topográficas de éstas.



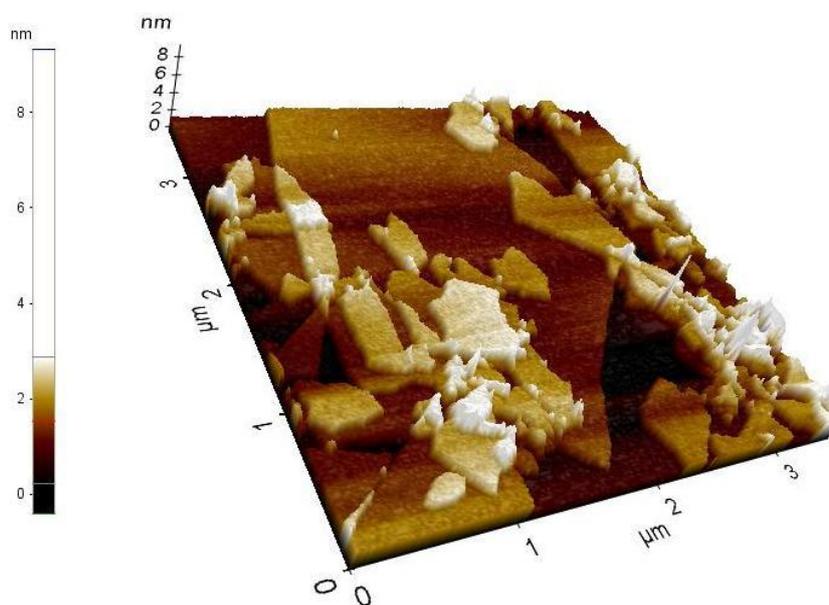
**Figura 4.17. A la izquierda imagen topográfica de AFM de una muestra de GFAO. A la derecha un perfil topográfico donde se muestran los espesores de las láminas,  $\Delta y$ .**

La figura 4.17 presenta una imagen topográfica de AFM de una muestra de óxido de grafeno GFAO. El tamaño del escaneo fue de  $3,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$  donde se observan láminas de GFAO de espesores,  $\Delta y$ , de alrededor de 1nm, valor de acuerdo a la literatura [Singh 2011, Marcano 2010, Si 2008, Varela-Rizo 2010], y, distribuciones de tamaño lateral desde 500nm hasta unas pocas micras. Por otro lado, la figura 4.18 muestra la misma imagen topográfica en comparación con su imagen de fase. La imagen de fase detecta cambios en la naturaleza química del material que se representan en la imagen de fase de AFM mediante diferencias de color. De esta forma se puede apreciar que la zona más baja en la topografía es de un material diferente, la mica usada como sustrato, a

las láminas de GFAO. Y por último en la figura 4.19 se representa la misma imagen topográfica en 3D, donde se observa la forma escalonada en la que se disponen las láminas de GFAO unas sobre otras y sobre el sustrato.



**Figura 4.18.** A la izquierda imagen topográfica de AFM de una muestra de GFAO de la figura 4.17. A la derecha la imagen de fase correspondiente.



**Figura 4.19.** Imagen topográfica en 3D de una muestra de GFAO de la figura 4.17.

La figura 4.20 muestra una imagen topográfica de la medida de AFM de una segunda muestra de óxido de grafeno GFAO. En este caso el tamaño del escaneo fue de  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$  y en ella se puede apreciar una única lámina de GFAO aislada sobre el sustrato de mica. El perfil topográfico de esta imagen muestra un espesor de lámina,  $\Delta y$ , de entorno a 1nm. Al igual que en el caso de la figura 4.18, en la figura 4.21 se observa la imagen topográfica de la figura 4.20 en comparación con su imagen de fase correspondiente. De esta forma se aprecia cómo la zona más baja en la topografía es de un material diferente, la mica usada como sustrato, a las láminas de GFAO. Y en la figura 4.22 se recoge la imagen topográfica en 3D correspondiente a la figura 4.20.

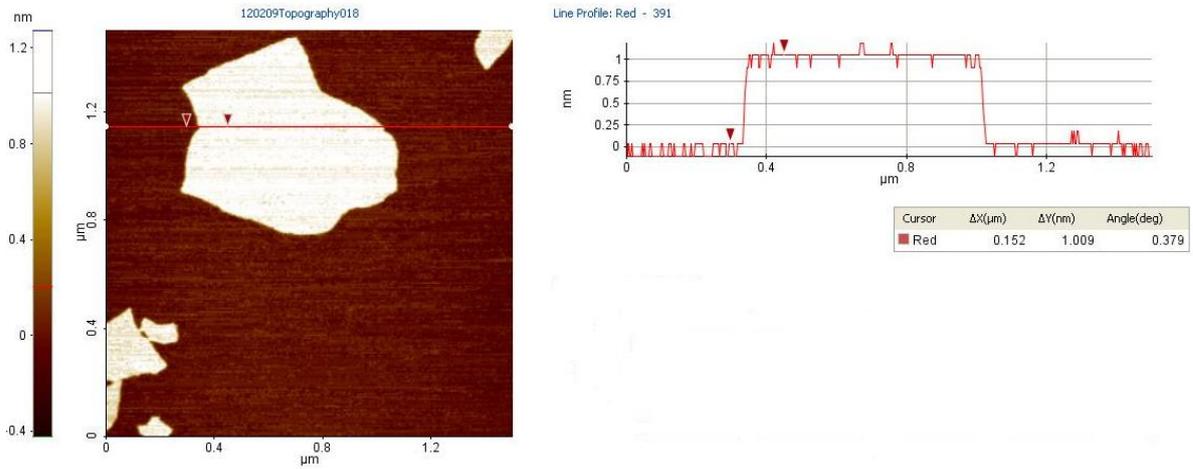


Figura 4.20. A la izquierda imagen topográfica de AFM de una muestra de GFAO. A la derecha un perfil topográfico donde se muestra la altura de la lámina con respecto al sustrato,  $\Delta y$ .

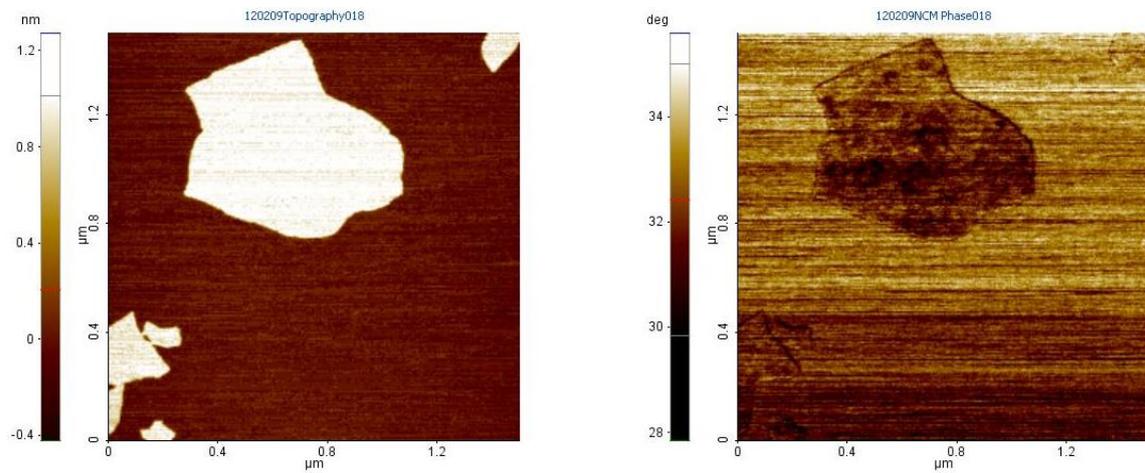


Figura 4.21. A la izquierda imagen topográfica de AFM de la muestra de GFAO de la figura 4.20. A la derecha la imagen de fase correspondiente.

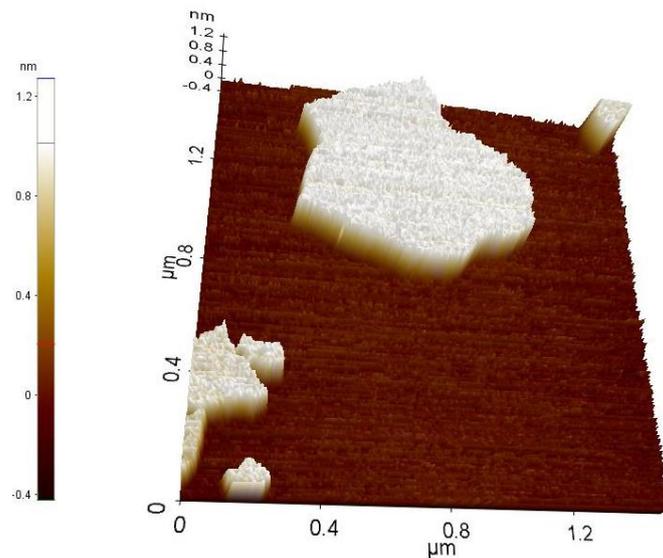
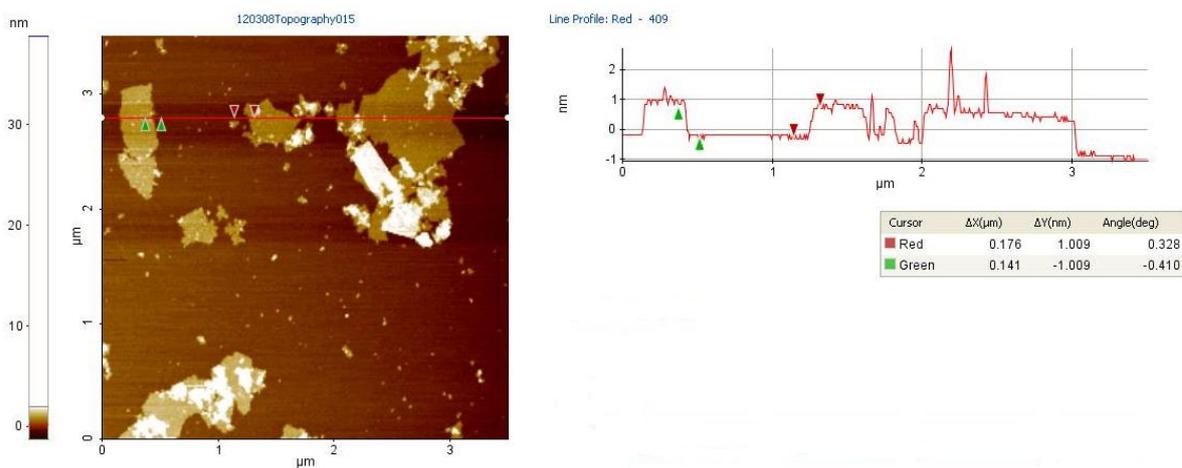


Figura 4.22. Imagen topográfica en 3D de una muestra de GFAO de la figura 4.20.

#### 4.1.5.2 Imágenes de AFM de GPSIO

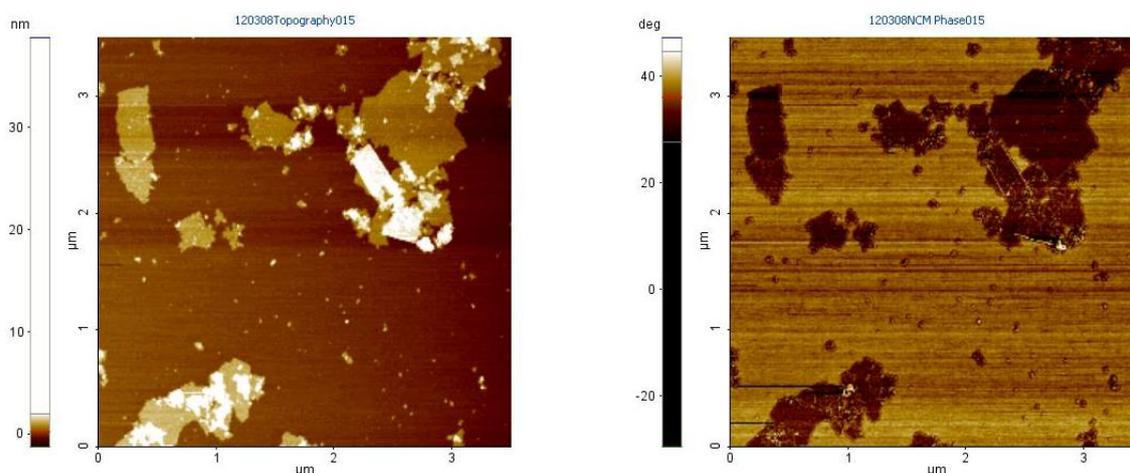
Las imágenes de AFM de GPSIO al igual que las imágenes de la sección 4.1.5.1 no sólo aportan a este trabajo una visualización de las láminas de GPSIO sino también medidas topográficas de las mismas.

De la misma manera que en el apartado 4.1.5.1, se ha realizado un análisis de las muestras GPSIO. En la figura 4.23 se muestra una imagen topográfica de la medida de AFM de una muestra de óxido de grafeno GPSIO. El tamaño del escaneo fue de 3,5x3,5  $\mu\text{m}$ , el perfil topográfico de esta imagen muestra láminas de GPSIO de espesores,  $\Delta y$ , de alrededor de 1nm, y, tamaños laterales menores que en la muestra GFAO y de formas más irregulares debido al origen del grafito. Por otro lado, la figura 4.24 muestra la misma imagen topográfica en comparación con su imagen de fase. De esta forma se puede apreciar que la zona más baja en la topografía es de un material diferente, la mica usada como sustrato, a las láminas de GPSIO.



**Figura 4.23.** A la izquierda imagen topográfica de AFM de una muestra de GPSIO. A la derecha un perfil topográfico donde se muestra la altura de las láminas con respecto al sustrato,  $\Delta y$ .

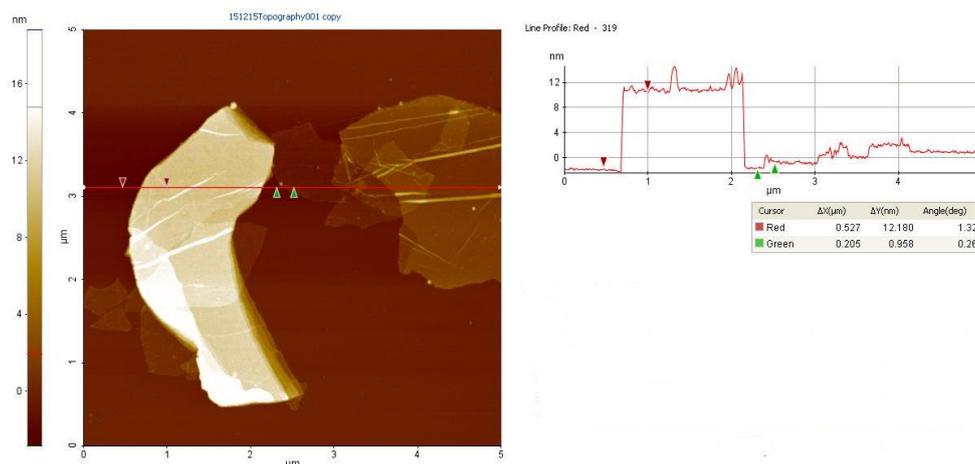
La altura o los espesores de las láminas de óxido de grafeno GFAO y GPSIO medidas mediante AFM en todas ellas es de alrededor de 1nm. Este dato se ajusta muy bien al de la bibliografía que explica que las imágenes de AFM de grafito oxidado y exfoliado mediante ultrasonidos a concentraciones de 1mg/ml en agua siempre muestran la presencia de láminas con espesores uniformes de entorno a 1nm [Singh 2011]. En comparación con las láminas de grafeno prístino que son planas atómicamente y de espesores de Van der Waals de aproximadamente 0,34nm [Singh 2011], las láminas de óxido de grafeno son más gruesas debido al cambio de los átomos de carbono a hibridaciones  $\text{sp}^3$  ligeramente por encima y por debajo del plano original del grafeno y la presencia de enlaces covalentes entre estos átomos de carbono con átomos de oxígeno. Un grado de exfoliación similar del grafito oxidado también se ha llegado a conseguir en los siguientes disolventes: N,N-dimetilformamida (DMF), tetrahydrofurano (THF), N-metil-2-pirrolidina (NMP) y etilenglicol [Paredes 2008].



**Figura 4.24.** A la izquierda imagen topográfica de AFM de la muestra de GPSIO de la figura 4.23. A la derecha la imagen de fase correspondiente.

#### 4.1.5.3 Imágenes de AFM de GOAV

De la misma manera que en los apartados anteriores, se ha realizado un análisis de la muestra GOAV. En la figura 4.25 se muestra una imagen topográfica de la medida de AFM de una muestra de óxido de grafeno GOAV. El tamaño del escaneo fue de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , el perfil topográfico de esta imagen muestra láminas de GOAV de espesores,  $\Delta y$ , de entre 12 y 1nm, y, tamaños laterales superiores a los de las muestras GFAO y GPSIO. Además, en la figura 4.26 se observa la imagen topográfica en 3D correspondiente a la figura 4.25.



**Figura 4.25.** A la izquierda imagen topográfica de AFM de una muestra de GOAV. A la derecha un perfil topográfico donde se muestra la altura de las láminas con respecto al sustrato,  $\Delta y$ .

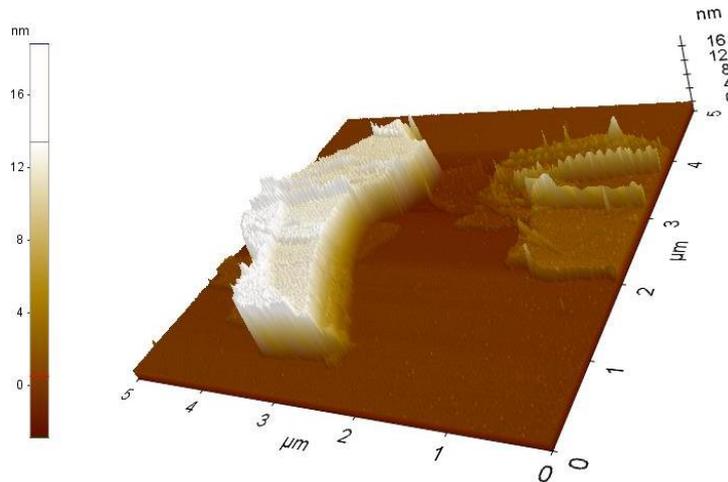


Figura 4.26. Imagen topográfica en 3D de una muestra de GOAV de la figura 4.25.

#### 4.1.5.4 Imágenes de AFM de GOG

Por último, se ha analizado mediante las imágenes de AFM la muestra GOG. En esta muestra el tamaño del escaneo fue de 20x20  $\mu\text{m}$  (figura 4.27). El perfil topográfico de esa imagen presenta láminas de GOG de espesor,  $\Delta y$ , de alrededor de 1nm. Además, en la figura 4.28 se observa la imagen topográfica en 3D correspondiente a la figura 4.27.

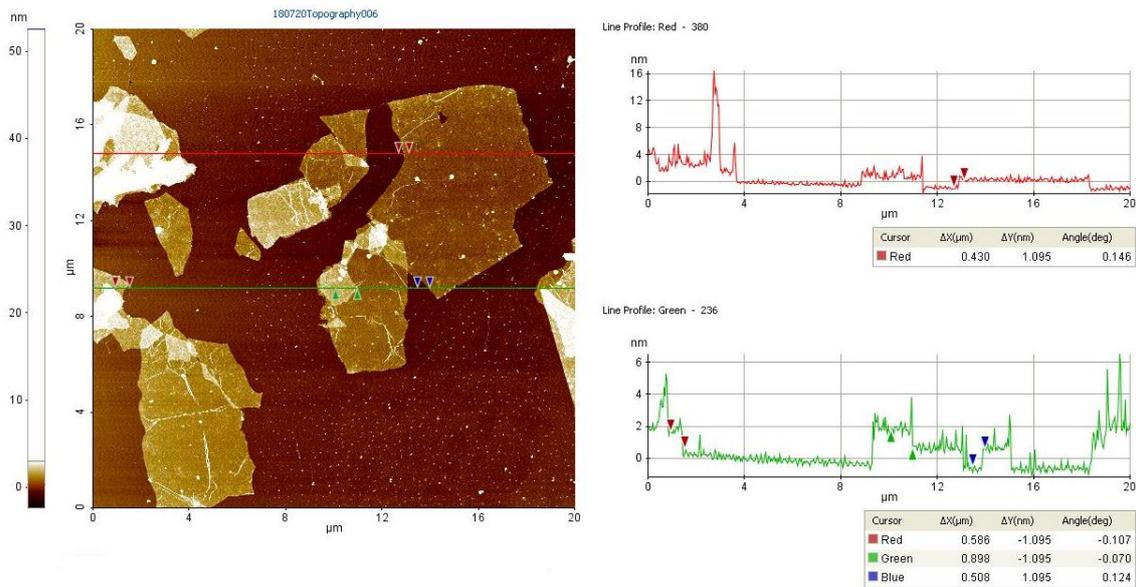
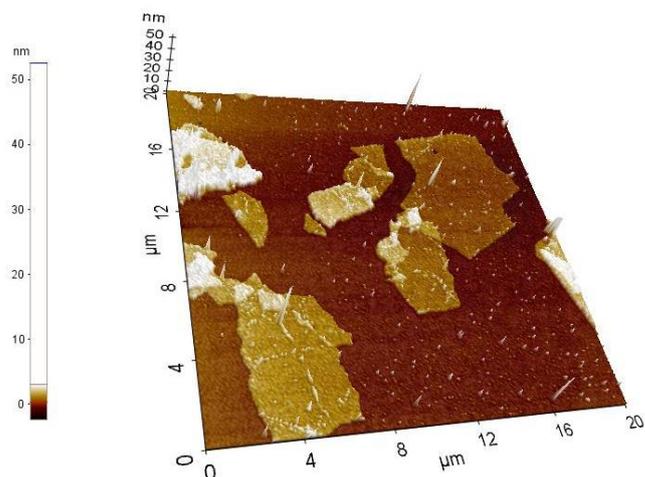


Figura 4.27. A la izquierda imagen topográfica de AFM de una muestra de GOG. A la derecha un perfil topográfico donde se muestra la altura de las láminas con respecto al sustrato,  $\Delta y$ .



**Figura 4.28.** Imagen topográfica en 3D de una muestra de GOG de la figura 4.27.

Las imágenes de AFM recogidas en este trabajo nos indican que los tamaños laterales de los óxidos de grafeno formados en las síntesis de laboratorio mediante Hummers' modificado, GFAO y GOPSI son menores que, en el caso de los grafenos comerciales. Los óxidos de grafeno de mayor tamaño lateral son los GOG. Además, tal y como se ha visto en el TG de la muestra GFAO, véanse figura 4.12 y tabla 4.2 de la sección 4.1.4 de este capítulo, la cantidad de óxido de grafito exfoliada a óxido de grafeno es muy pequeña (18,51% del peso de la muestra). Esto hace que la síntesis del mismo en estas condiciones no sea recomendable para la preparación de todas las muestras a realizar en este trabajo a partir de ese material. Estos dos hechos hacen que durante el transcurso de este trabajo se decidiera seguir trabajando con los óxidos de grafeno comerciales adquiridos. Ya que un mayor tamaño lateral indica mayor superficie por nanopartícula y no existen problemas de disponibilidad del material de partida.

#### 4.1.6 Isotermas de adsorción

##### 4.1.6.1 Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

Las isotermas de adsorción representan la cantidad de gas adsorbente fisisorbido o quimisorbido por la superficie de la muestra sólida frente a la presión relativa del gas. En este caso el gas utilizado es nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales de óxido de grafeno comerciales, GOAV y GOG, muestran una isoterma tipo IV con un salto brusco en el intervalo de presiones relativas 0,4-1 procedente de la condensación capilar interlaminar del N<sub>2</sub>, véase figura 4.29. Además, se pueden observar con mucha claridad los ciclos de histéresis de ambas isotermas tipo H3, según la clasificación de la IUPAC, característicos de poros en placas paralelas. La superficie específica o área superficial de estos materiales ha sido calculada mediante el método BET [Gregg 1982]. La superficie específica del GOAV es de 58m<sup>2</sup>/g y la del GOG es de 419m<sup>2</sup>/g. Existe una gran diferencia entre ambas superficies específicas que se encuentra muy relacionada con la estructura de ambos materiales. Dichas diferencias estructurales se aprecian claramente en las curvas de TG de ambos materiales (figuras 4.15 y 4.13 de la

sección 4.1.4 de este mismo capítulo). En el caso del GOAV existe una proporción del material que aún conserva su estructura gráfica, mientras que en el caso del GOG la exfoliación del material gráfico ha sido más homogénea y completa, por otra parte, el tamaño de las láminas es mayor. En cualquier caso, se trata de una superficie menor que la superficie específica teórica del grafeno (aproximadamente  $2600\text{m}^2/\text{g}$ ) dado que las láminas de óxido de grafeno en estado sólido tienden a volver a solapar unas con otras, de forma que no toda la superficie se encuentra activa frente a la adsorción de  $\text{N}_2$ .

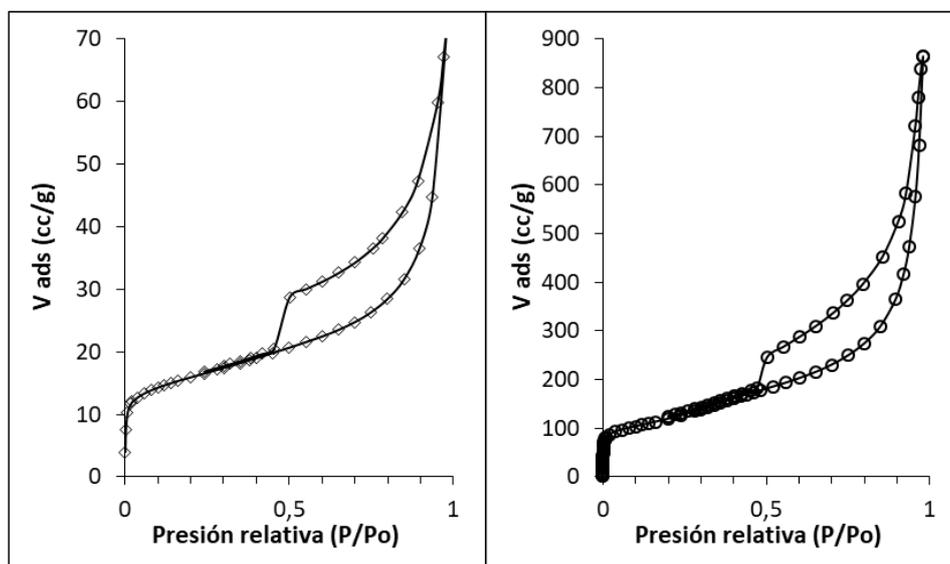


Figura 4.29. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras: GOAV (izquierda) y GOG (derecha).

#### 4.1.6.2 Isothermas de adsorción de $\text{CO}_2$

Para la realización de las isothermas de adsorción discutidas en esta sección se ha utilizado como gas el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

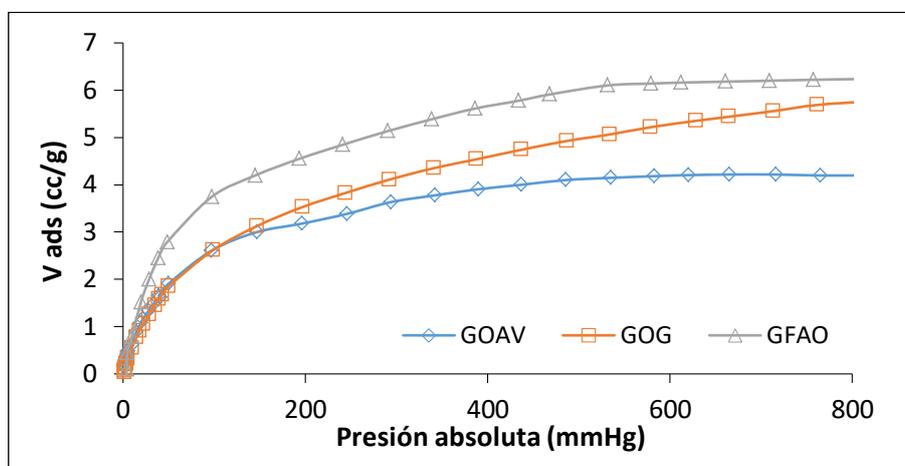


Figura 4.30. Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de GFAO, GOG y GOAV a 298K.

En la figura 4.30 se pueden ver las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los óxidos de grafeno utilizados para este trabajo: GFAO, GOG y GOAV. Se trata de isotermas tipo I. Son isotermas cóncavas al eje x (presiones absolutas) y la cantidad de gas, en este caso CO<sub>2</sub>, adsorbido se aproxima a un valor límite a altas presiones.

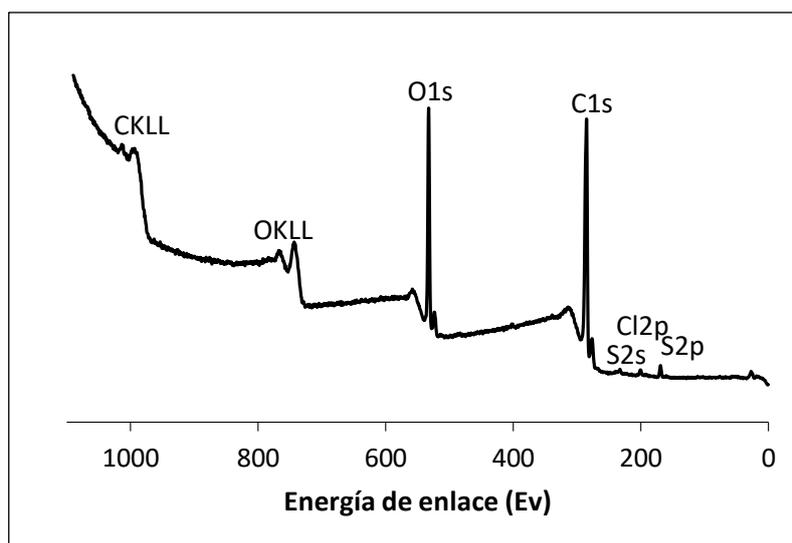
En la tabla 4.5 se muestran los resultados sobre capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los tres tipos de óxido de grafeno analizados mediante esta técnica. Tal y como se observa, tanto en la figura 4.30 como en la tabla 4.5, el material de mayor adsorción de CO<sub>2</sub> es el GFAO seguido por el GOG. Todos los resultados se encuentran dentro del mismo rango, sin diferencias significativas entre ellos. Esto implica que la elección del tipo de óxido de grafeno utilizado para la amino-funcionalización no se ha visto determinada por este factor sino por los resultados del análisis térmico del material (sección 4.1.4 de este mismo capítulo). Donde se ha podido comprobar como el GFAO es un material mixto que contiene mucha mayor proporción de su forma gráfitica. Es decir, que durante su preparación el óxido de grafito solo ha sido exfoliado parcialmente a óxido de grafeno (18,51%) quedando una gran cantidad de óxido de grafito (65,27%).

**Tabla 4.5. Adsorción de CO<sub>2</sub> de todas las muestras de óxido de grafeno a presiones de 1atm y 0,1atm, obtenidas de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C.**

<i>Muestra</i>	<i>CO<sub>2</sub> (1,0atm) cm<sup>3</sup>/g</i>	<i>CO<sub>2</sub> (0,1atm) cm<sup>3</sup>/g</i>
<b>GFAO</b>	6,2	3,4
<b>GOG</b>	5,7	2,3
<b>GOAV</b>	4,2	2,3

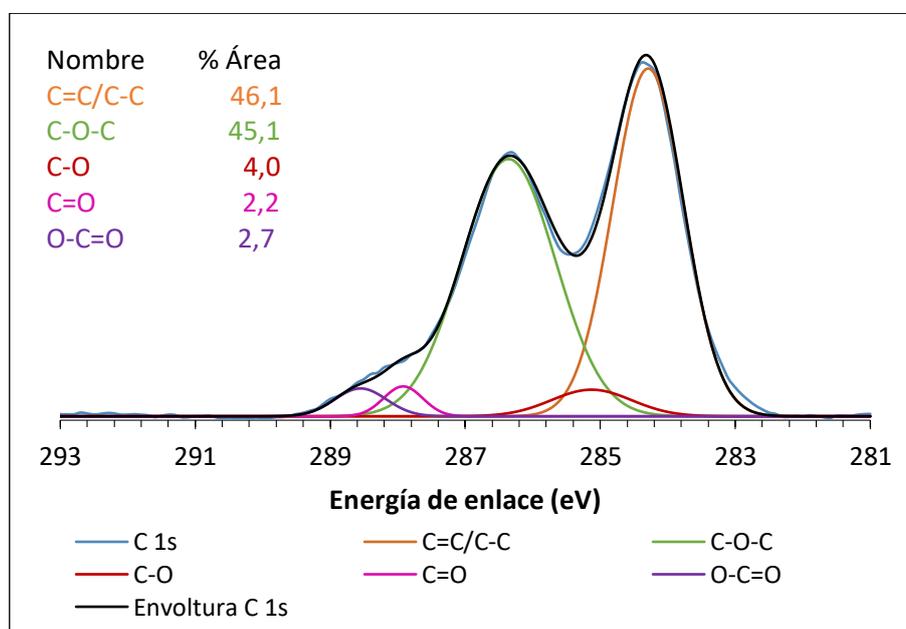
#### 4.1.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

El análisis por XPS consiste en la irradiación de la muestra con rayos X que extraen electrones de las capas internas de sus átomos. Este análisis genera información sobre el estado elemental y químico de una superficie. En la figura 4.31 se puede ver el espectro general de XPS en el rango de energía de enlace 0-800eV de la muestra GOAV. Dicho espectro de XPS es la representación del número de cuentas por segundo en ordenadas frente a la energía de ligadura en abscisas. La muestra GOAV presenta en su espectro XPS un pico correspondiente al oxígeno (O 1s), otro al carbono (C 1s) y otros tres pequeños picos correspondientes a contribuciones muy pequeñas de azufre y cloro, véase tabla 4.6. La presencia tanto de azufre como de cloro se ha recogido en los resultados de espectroscopia IR en la sección 4.1.2 de este mismo capítulo. El espectro general de XPS de GOG es análogo al del GOAV, mostrando los mismos picos en uno y en el otro.



**Figura 4.31.** Espectro general XPS de la muestra GOAV. Señaladas las bandas de los distintos elementos detectados en ellas.

En la figura 4.32 se muestra el espectro XPS C 1s de alta resolución deconvolucionado de la muestra GOAV. El espectro C 1s del GOAV está deconvolucionado en cinco picos: 284,3eV correspondiente a un carbono enlazado a carbono [Graf 2009, Al-Gaashani 2019, Cai 2019], 285,1eV a carbonos enlazados a un oxígeno mediante enlace simple [Chaus 2018, Graf 2019, Al-Gaashani 2019, Cai 2019], 286,4eV correspondiente a carbono asociado a grupos epoxi [Cai 2019], 287,9eV a carbonos enlazados mediante doble enlace a oxígenos [Graf 2009, Al-Gaashani 2019, Cai 2019] y 288,5eV correspondiente a los carbonos asociados a dos átomos de oxígeno mediante enlace simple y enlace doble (O-C=O) [Graf 2009, Al-Gaashani 2019, Cai 2019]. Todos estos grupos funcionales oxigenados también se han detectado en los espectros de IR, véase la sección 4.1.2 de este capítulo.

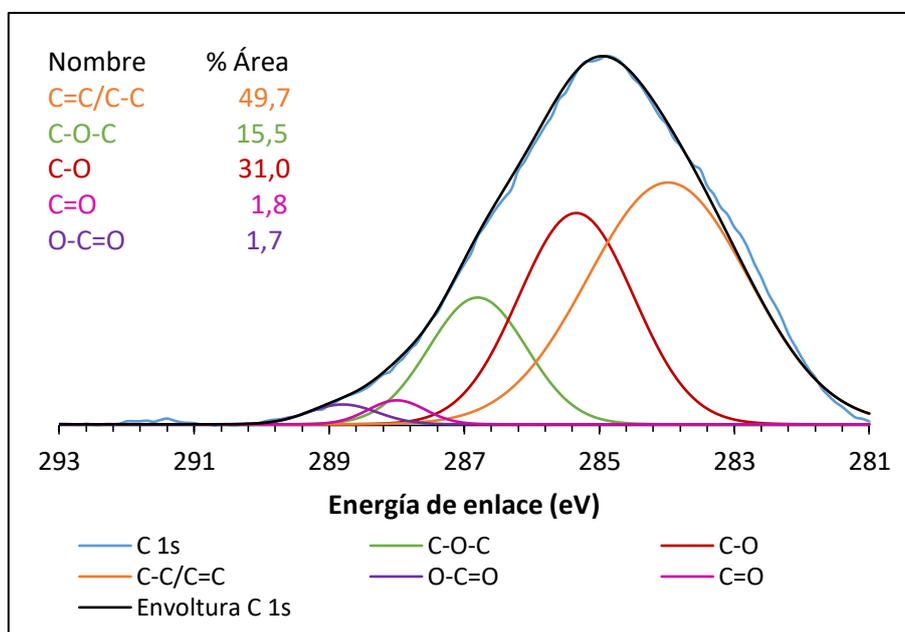


**Figura 4.32.** Espectro C 1s deconvolucionado de la muestra GOAV.

**Tabla 4.6. Composición elemental, porcentaje atómico, de las muestras GOAV y GOG.**

Muestra	Carbono	Oxígeno	Azufre	Cloro	C/O ratio
GOAV	77,2	20,1	1,7	0,5	3,8
GOG	81,2	15,7	0,9	0,4	5,2

Así mismo, en la figura 4.33, se muestra el espectro XPS C 1s de alta resolución deconvolucionado de la muestra GOG. Al igual que en el espectro del GOAV, este espectro está deconvolucionado en cinco picos: 284,0eV correspondiente a un carbono enlazado a carbono [Graf 2009, Al-Gaashani 2019, Cai 2019], 285,3eV a carbonos enlazados a un oxígeno mediante enlace simple [Chaus 2018, Graf 2019, Al-Gaashani 2019, Cai 2019], 286,8eV correspondiente a carbonos asociados a grupos epoxi [Cai 2019], 288,0eV a carbonos enlazados mediante doble enlace a oxígenos [Graf 2009, Al-Gaashani 2019, Cai 2019] y 288,8eV correspondiente a los carbonos asociados a dos átomos de oxígeno mediante enlace simple y enlace doble (O-C=O) [Graf 2009, Al-Gaashani 2019, Cai 2019]. Tal y como sucede en la muestra GOAV, estos grupos funcionales oxigenados también fueron detectados en los espectros de IR en la sección 4.1.2.



**Figura 4.33. Espectro C 1s deconvolucionado de la muestra GOG.**

Esto indica que ambos materiales se encuentran oxidados y que los grupos funcionales producidos por dicha oxidación son los mismos en cada uno de ellos. La diferencia se encuentra en los porcentajes de área bajo cada deconvolución, es decir, en la proporción atómica en la que se encuentran cada uno de esos grupos funcionales en las muestras. Por un lado, se comprueba que el GOAV está más oxidado que el GOG (corroborando los resultados de los espectros de IR de la sección 4.1.2) ya que la proporción de carbonos enlazados a oxígenos es mayor: 54,0% frente al 50,0% del GOG. Por otro, se comprueba que el grupo funcional mayoritario para el GOAV es el grupo epoxi (C-O-C) en un 45,1% y los demás grupos oxigenados, aldehídos/cetonas

(2,2%), ácidos carboxílicos (2,7%) y alcoholes (4,0%), se encuentran en proporciones mucho menores. Mientras que en el GOG estas funciones se encuentran algo más repartidas, siendo el grupo funcional mayoritario el grupo alcohol (C-OH) con un 31,0%, seguido por el grupo epoxi con un 15,5%. Los grupos aldehído/cetona (1,8%) y ácido carboxílico (1,7%) se encuentran en proporciones mucho menores.

## 4.2 Óxido de grafeno amino-funcionalizado

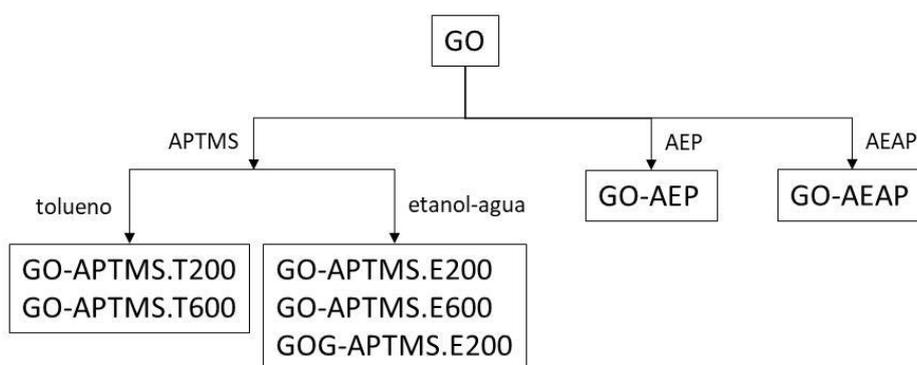
La amino-funcionalización del óxido de grafeno se ha llevado a cabo con distintas moléculas de funcionalización: APTMS, AEP, AEAP Y PEI. Dependiendo de los grupos funcionales que posean dichas moléculas las reacciones con los grupos oxigenados de la superficie del óxido de grafeno serán, o bien, reacciones de sililación, o bien, reacciones de amidación, véase esquema de la figura 4.34.



**Figura 4.34. Esquema general sobre las distintas amino-funcionalizaciones del óxido de grafeno llevas a cabo en la presente tesis.**

### 4.2.1 Funcionalización mediante reacciones de sililación: APTMS, AEP y AEAP.

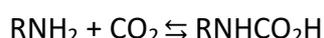
Este epígrafe recoge la caracterización, análisis y discusión de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizado mediante reacciones de sililación, así como su aplicación en captura de CO<sub>2</sub>. Estas amino-funcionalizaciones del óxido de grafeno se encuentran descrita en la sección 2.2.2.2 del capítulo 2 y se realizan con distintas moléculas, véase figura 4.35 donde se recoge forma esquemática las muestras generadas de esta manera.



**Figura 4.35. Esquema de las muestras generadas durante la amino-funcionalización de óxido de grafeno mediante reacciones de sililación.**

#### 4.2.1.1 Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>

En la figura 4.36 están reflejadas las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras GOAV, GO-APTMS.E200, GO-APTMS.T200, GO-APTMS.T600 y GO-APTMS.E600. Se trata de isotermas tipo I al igual que en el caso de los materiales silícicos amino-funcionalizados descritos en el capítulo 3 sección 3.1.4.1. Son isotermas cóncavas al eje x (presiones absolutas) y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite a presiones altas. Estas isotermas tipo I quedan definidas mediante la Ecuación de Langmuir. Dicha ecuación relaciona el grado de recubrimiento de una superficie sólida ( $\theta$ ) con la presión del gas que se encuentra sobre dicha superficie (P). Explicando así la adsorción en monocapa. Esta condición se produce cuando el fenómeno de adsorción es una quimisorción. Tal y como se puede apreciar, la captura de CO<sub>2</sub> es muy alta a presiones bajas debido a la aparición de un tipo de adsorción mucho más fuerte en estos materiales. Esta quimisorción viene dada por la reacción de los grupos amina con el CO<sub>2</sub> para la formación de carbamatos:



Estas reacciones son reacciones de adsorción-desorción que alcanzan el equilibrio cuando sus velocidades de reacción se igualan. De esta manera el grado de recubrimiento ( $\theta$ ) queda definido como:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

Donde b es el coeficiente de adsorción del adsorbato, en este caso el CO<sub>2</sub>, y se establece como la relación entre la constante de velocidad de la reacción de adsorción ( $K_a$ ) frente a la constante de velocidad de la reacción de desorción ( $K_d$ ):

$$b = \frac{K_a}{K_d}$$

A mayor valor de b la adsorción es más fuerte y el grado de recubrimiento crece para menores valores de presión (P).

La comparación de estas isotermas indica que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras de GOAV amino-funcionalizadas con APTMS es diferente según la ruta de síntesis utilizada. La adsorción de CO<sub>2</sub> mejora ligeramente en las amino-funcionalizadas utilizando el método en tolueno, mientras que la adsorción de CO<sub>2</sub> aumenta considerablemente utilizando el método en etanol. Esto puede ser debido a que la probabilidad de que suceda la reacción de sililación es mayor en un medio polar, como el etanol, en el que el óxido de grafeno se disuelve, en vez de un medio apolar en el que tiende a agregarse. Además, el etanol permite la protonación de los grupos epóxido fomentando su apertura, incrementándose así los grupos hidroxilo que facilitan la incorporación de las moléculas APTMS a la superficie del óxido de grafeno. Por otro lado, se observa que las diferencias de adsorción entre las muestras con distinta cantidad de reactivo APTMS utilizadas durante la síntesis son pequeñas, considerándose que la síntesis más adecuada para la amino-funcionalización del GOAV es la del método en etanol con menor cantidad de reactivo: GO-APTMS.E200. Esta

muestra posee una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 1,0atm de 38,3cm<sup>3</sup>/g y de 18,0cm<sup>3</sup>/g a 0,1atm, véase tabla 4.7.

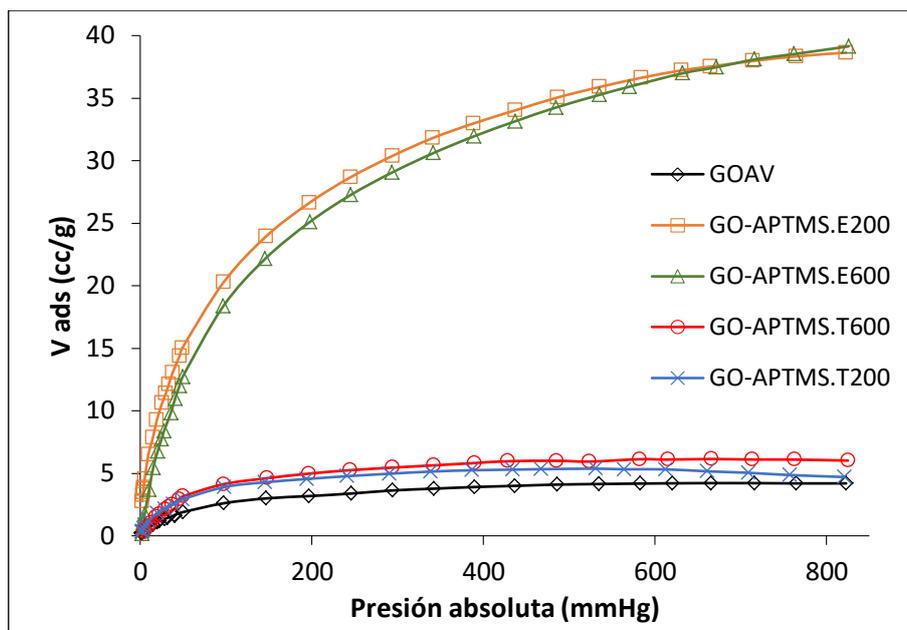


Figura 4.36. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales GOAV (negro), GO-APTMS.E200 (naranja), GO-APTMS.T200 (azul), GO-APTMS.T600 (rojo) y GO-APTMS.E600 (verde).

Lo mismo sucede en los casos en los que se utilizan las moléculas AEP y AEAP para la amino-funcionalización del GOAV en lugar del APTMS. Ninguno de los casos mejora los resultados de la muestra GO-APTMS.E200 aunque sí que mejoran la del material de partida, sin amino-funcionalizar (figura 4.37 y tabla 4.7).

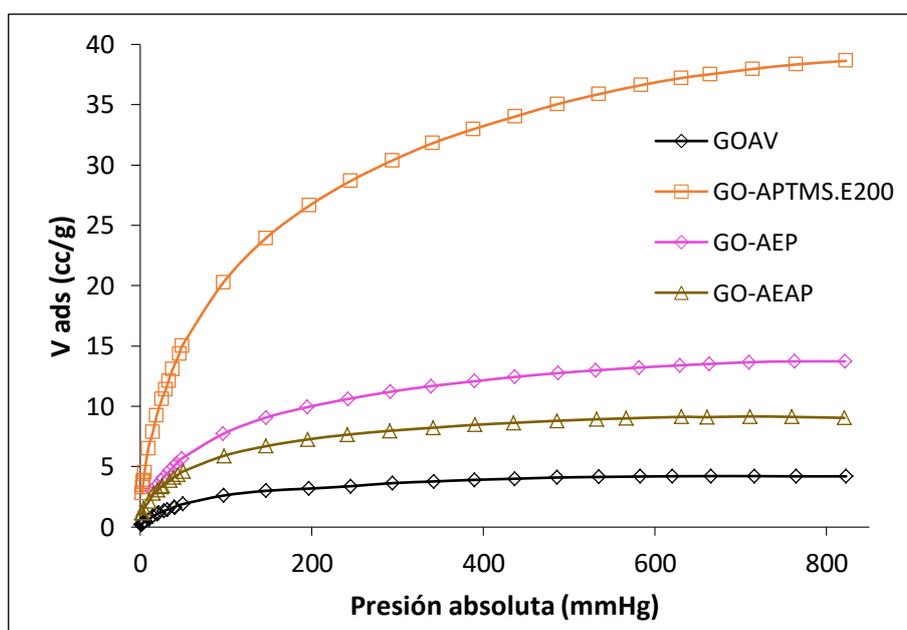
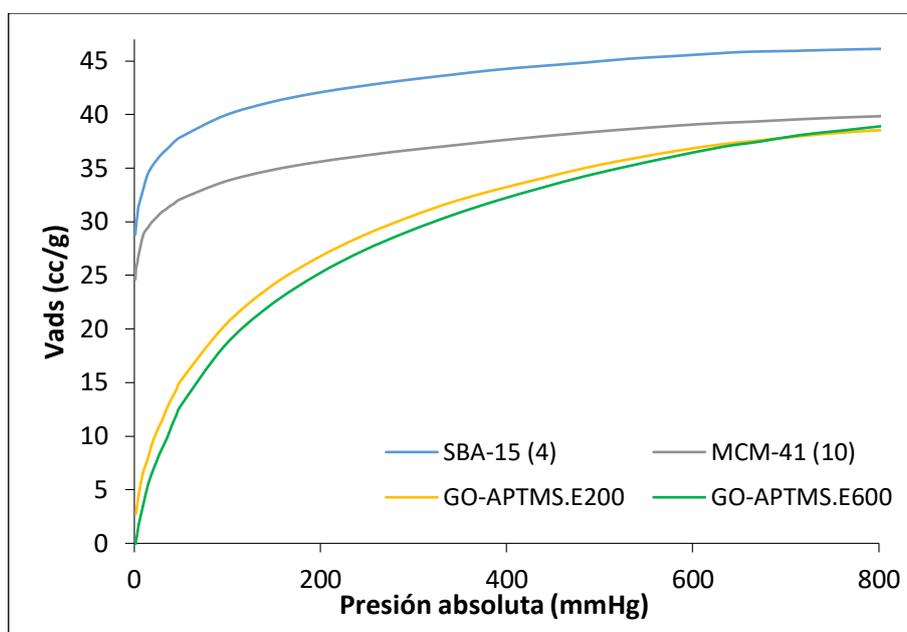


Figura 4.37. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales GOAV (negro), GO-APTMS.E200 (naranja), GO-AEP (rosa) y GO-AEAP (ocre).

En la tabla 4.7 se exponen los resultados sobre capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de todas las muestras de GOAV amino-funcionalizado por reacciones de sililación preparadas para el presente trabajo a presiones de 1atm y 0,1atm a 25°C. Todas las muestras amino-funcionalizadas recogidas en esta tabla presentan un gran aumento en la adsorción de CO<sub>2</sub> respecto a la muestra de partida (GOAV). Las muestras que presentan una mejora más alta respecto a todas las demás son las amino-funcionalizadas con APTMS mediante el método en etanol sin tratamiento previo de la superficie del óxido de grafeno: GO-APTMS.E200 y GO-APTMS.E600. Las diferencias entre ambas son mínimas, lo que indica que la cantidad óptima de APTMS utilizada durante la amino-funcionalización es la de menor proporción.

**Tabla 4.7. Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras de material de óxido de grafeno amino-funcionalizado mediante sililación a presiones de 1atm y 0,1atm, obtenidas de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C.**

<i>Muestra</i>	<i>CO<sub>2</sub> (1,0atm) cm<sup>3</sup>/g</i>	<i>CO<sub>2</sub> (0,1atm) cm<sup>3</sup>/g</i>
<b>GOAV</b>	4,2	2,3
<b>GO-APTMS.E200</b>	38,3	18,0
<b>GO-APTMS.E600</b>	38,5	16,0
<b>GO-APTMS.T200</b>	4,9	3,5
<b>GO-APTMS.T600</b>	6,1	3,7
<b>GO-AEP</b>	13,7	6,9
<b>GO-AEAP</b>	9,1	5,4



**Figura 4.38. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados con APTMS (GO-APTMS.E200, GO-APTMS.E600), y los materiales silícicos amino funcionalizados con APTMS [MCM-41 (10) y SBA-15(4)].**

Comparando las isotermas de los materiales silícicos amino-funcionalizados descritos en el capítulo 3 sección 3.1.4.1 con las isotermas descritas aquí, véase figura 4.38, se observa que el coeficiente de adsorción de CO<sub>2</sub> (b) de las isotermas tipo I de los materiales silícicos amino-funcionalizados con APTMS es mayor que en el caso de los materiales amino-funcionalizados de óxido de grafeno. Esto quiere decir, que, a pesar de que la forma de las isotermas es la misma, son materiales que se comportan de manera diferente frente al aumento de la presión. Los materiales silícicos amino-funcionalizados alcanzan el límite de la capacidad del adsorbente (la monocapa completa) a bajas presiones. Sin embargo, los óxidos de grafeno amino-funcionalizados alcanza su límite de adsorción a presiones más altas, la relación entre la constante de velocidad de la adsorción y la constante de velocidad de la desorción disminuye. Esto se debe a que en el caso de los materiales de grafeno el enlace de la formación del carbamato es más débil. Esto se explica debido al efecto electrónico conjugativo positivo del par de electrones libres del nitrógeno del grupo amina con la nube electrónica del sistema  $\pi$  del óxido de grafeno.

#### 4.2.1.2 Análisis térmicos y espectrometría de masas

En este epígrafe se describen los resultados de TG y DSC de las muestras de material de óxido de grafeno funcionalizados mediante reacciones de sililación.

Primero se muestra una descripción detallada de los resultados de caracterización mediante estas técnicas del GO-APTMS.E200 ya que es la síntesis que sirve de referencia para el resto de moléculas utilizadas: AEP y AEAP. En la figura 4.39 se pueden ver tanto la curva de TG como la de DSC de dicho material. En primer lugar, se observa un pico endotérmico cuyo máximo tiene lugar a 70°C asociado a una pérdida de masa de agua superficial adsorbida por la muestra (10,26%). Seguidamente al ir aumentando la temperatura se observan cuatro picos exotérmicos consecutivos debido a la descomposición de la muestra (73,68%). El resto (16,06%) corresponde a un resto silícico procedente de los átomos de sílice de la molécula usada para su funcionalización (APTMS) generado durante la descomposición del resto de material. El primer pico exotérmico, con una pérdida de masa del 14,74%, está asociado a la descomposición de los grupos oxigenados de la superficie del GO que no han reaccionado con el APTMS. El segundo pico exotérmico, 15,17%, corresponde a la descomposición de los restos orgánicos de las moléculas de APTMS ancladas a la superficie de la muestra. Los dos últimos picos exotérmicos se asocian con la combustión del óxido de grafeno reducido formado durante el proceso térmico al que está siendo sometida la muestra. Tal y como se ha comentado en la sección 4.1.4 de este mismo capítulo, el GOAV, usado como material de partida para la síntesis de esta muestra, tiene dos caídas de masa exotérmicas bien diferenciadas correspondientes a la combustión del óxido de grafeno reducido formado durante el tratamiento térmico del TG que indican el grado de exfoliación del óxido de grafeno de partida. Las dos últimas pérdidas de masa de la muestra GO-APTMS.E200 se relacionan, por la tanto, con las del GOAV de partida (31,12% y 12,65% respectivamente). Véase tabla 4.8.

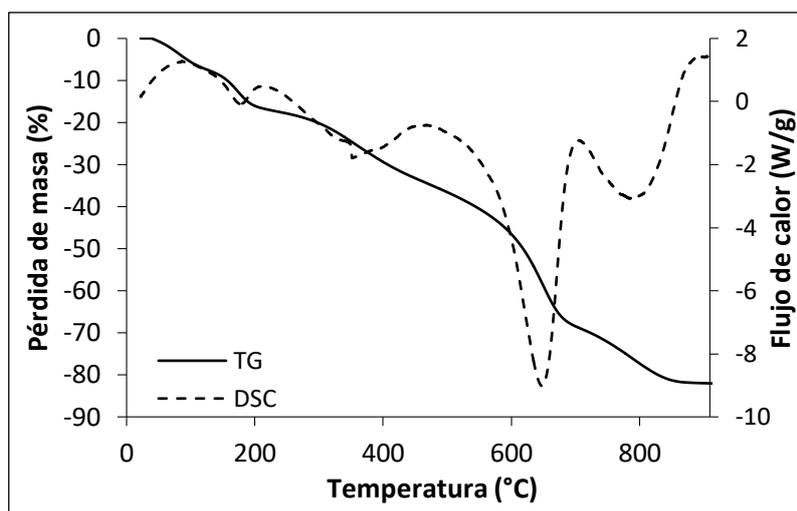


Figura 4.39. Análisis térmico del material GO-APTMS.E200: curva de TG (-) y curva DSC (---).

En la figura 4.40 se puede ver el análisis termogravimétrico de esta misma muestra junto al seguimiento de las masas 18, agua, y 44,  $\text{CO}_2$ , mediante espectrometría de masas. El seguimiento de dichas masas está íntimamente relacionado con la explicación previa sobre el comportamiento del TG de dicha muestra. Es decir, el primer pico endotérmico asignado al agua adsorbida en la superficie de la muestra corresponde a la detección de un pico de masa 18. Mientras que el primer y segundo picos exotérmicos, asignados a la descomposición de los grupos oxigenados de la superficie del óxido de grafeno y a la descomposición de las moléculas de APTMS ancladas a la superficie del mismo respectivamente, corresponden a la detección de un pico de la masa 18 y otro de la masa 44, durante estas descomposiciones se está eliminando material en forma de agua y  $\text{CO}_2$ . Para finalizar, en los dos últimos picos exotérmicos ya no existe detección de agua, sólo los gases procedentes de la oxidación de la estructura carbonosa ( $\text{CO}_2$  entre otros).

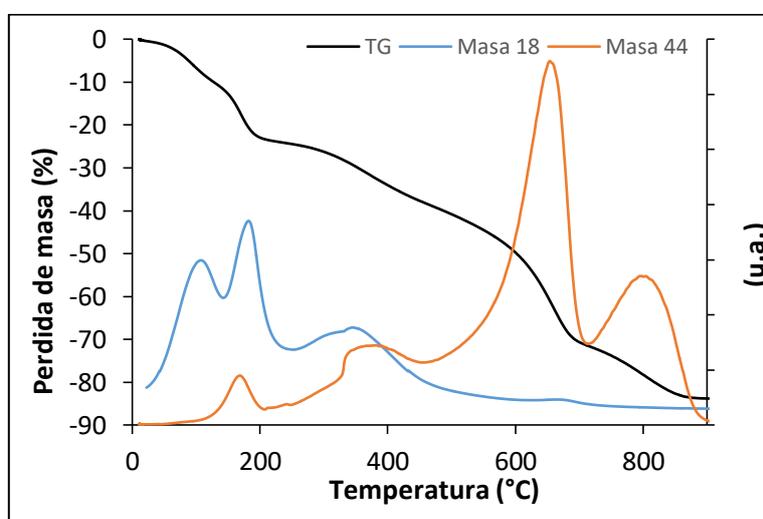


Figura 4.40. Análisis térmico del material GO-APTMS.E200: curva de TG (negro), seguimiento de las masas del agua (azul) y del  $\text{CO}_2$  (naranja).

Después de este análisis detallado de la muestra GO-APTMS.E200, en la figura 4.41 se presenta un análisis comparativo de esa muestra con las muestras amino-funcionalizadas con esa misma molécula mediante una reacción de sililación directa: GO-APTMS.T200, GO-APTMS.E600 y GO-APTMS.T600. Tanto la muestra GO-APTMS.E200 como la GO-APTMS.E600 poseen cinco caídas de masa, estas muestras corresponden a la síntesis mediante el método en etanol, véase tabla 4.8, y siguen la misma estructura de la curva TG descrita previamente para la muestra GO-APTMS.E200. Sin embargo, las dos muestras correspondientes a la síntesis mediante el método en tolueno poseen cuatro caídas de masa cada una (tabla 4.8). Estas dos últimas curvas TG siguen la estructura de la curva TG de la muestra de su óxido de grafeno de partida, GOAV, véanse figura 4.15 y tabla 4.4 en la sección 4.1.4 de este capítulo. El hecho de no poseer la caída de masa correspondiente al intervalo de temperaturas 270-490°C alerta de que las reacciones de sililación que se pretendían producir no se han llevado a cabo y, por lo tanto, la amino-funcionalización del GOAV no ha tenido lugar. Esto, además, corrobora los resultados de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales comentados previamente en este capítulo, figura 4.36 de la sección 4.2.1.1, donde se puede apreciar que la adsorción de CO<sub>2</sub> de estas muestras es mucho menor que en las muestras obtenidas mediante el método en etanol. Tal y como se argumenta en esta sección 4.2.1.1, esto puede ser debido a que la probabilidad de que suceda la reacción de sililación es mayor en un medio más polar y ácido, como el etanol, donde se producen tanto los procesos de condensación del APTMS con los hidroxilos de la superficie como con los generados tras la apertura de los grupos epóxido. Además, el óxido de grafeno es más soluble en este medio que en un medio más apolar como el tolueno en el que tiende a agregarse.

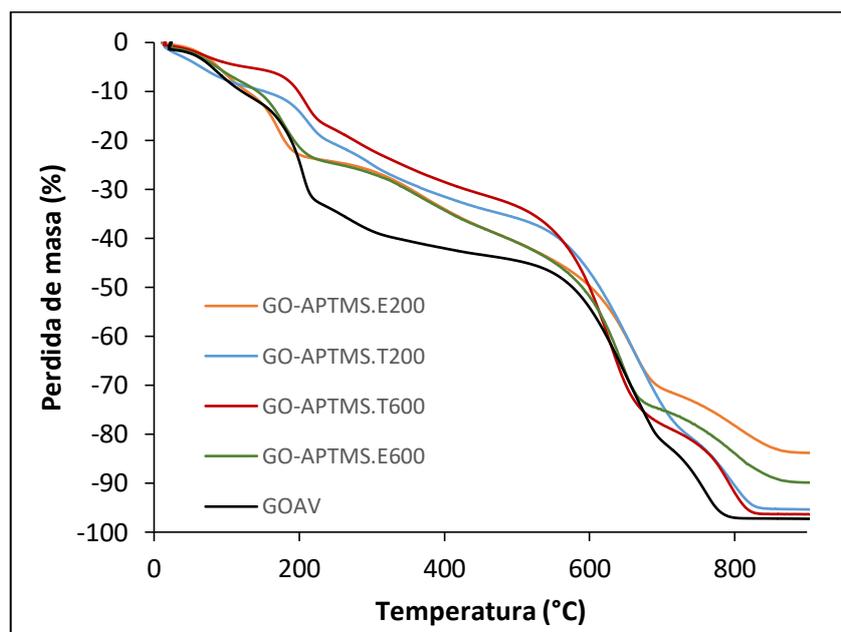
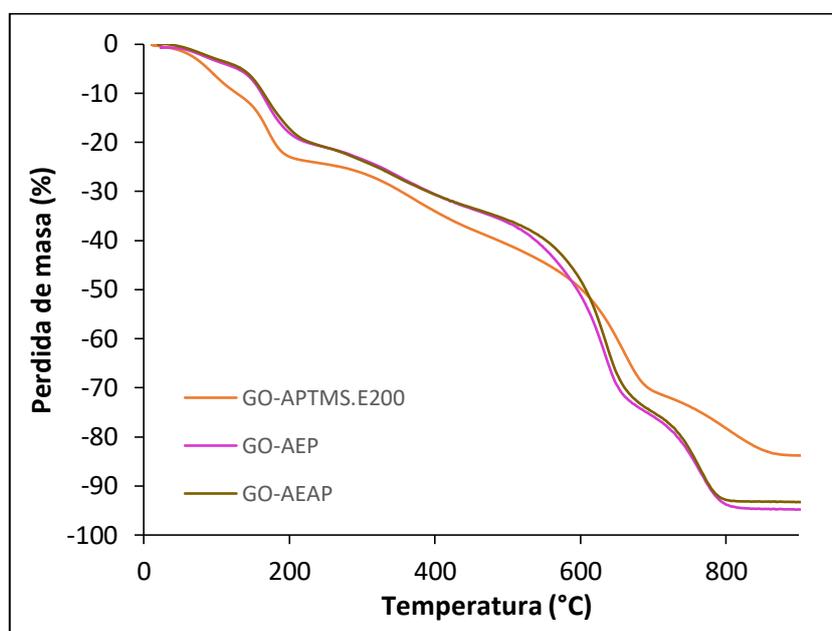


Figura 4.41. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales GOAV (negro), GO-APTMS.E200 (naranja), GO-APTMS.T200 (azul), GO-APTMS.T600 (rojo) y GO-APTMS.E600 (verde).

**Tabla 4.8. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en las muestras de GO amino-funcionalizadas con APTMS.**

Muestra	$\Delta$ masa (%)					Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-130°C	130-270°C	270-490°C	490-710°C	710-900°C		
GO-APTMS.E200	10,26	14,74	15,17	31,12	12,65	83,94	16,06
GO-APTMS.E600	8,86	16,63	14,70	35,38	10,52	86,09	13,91
Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)	
	20-130°C	130-370°C	370-710°C	710-900°C			
GO-APTMS.T200	9,11	20,80	46,36	19,32	95,59	4,41	
GO-APTMS.T600	5,12	21,69	51,94	17,58	96,33	3,67	

Por último, en la figura 4.42 se presenta un análisis comparativo de las muestras amino-funcionalizadas con las moléculas AEP y AEAP frente a la muestra GO-APTMS.E200. Al igual que en las muestras amino-funcionalizadas con APTMS la descomposición de dichas muestras en la curva de TG se produce a través de cinco caídas de masa, la primera correspondiente a un pico endotérmico y las cuatro siguientes a picos exotérmicos. La única diferencia entre estas caídas y las de la amino-funcionalización con APTMS se encuentra en que las caídas correspondientes al segundo pico exotérmico se encuentran desplazadas hacia temperaturas más elevadas, véanse tablas 4.8 y 4.9. Estas caídas son las correspondientes a la descomposición del material de amino-funcionalización anclado a la superficie del óxido de grafeno.



**Figura 4.42. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales GO-APTMS.E200 (naranja), GO-AEP (rosa) y GO-AEAP (ocre).**

**Tabla 4.9. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en las muestras de GO amino-funcionalizadas con AEP y AEAP.**

Muestra	$\Delta$ masa (%)					Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-130°C	130-270°C	270-450°C	450-710°C	710-900°C		
GO-AEP	5,15	16,69	11,68	43,34	18,37	95,23	4,77
GO-AEAP	4,67	17,28	11,36	42,66	17,62	93,59	6,41

Una vez analizadas las curvas de TG de estos materiales se puede comparar los porcentajes de materia orgánica total de cada una de las muestras amino-funcionalizadas, tanto con APTMS como con AEP y AEAP, así como el porcentaje de nitrógeno correspondiente a cada muestra, basado en una relación estequiométrica entre el peso atómico del nitrógeno y el peso molecular del compuesto aminado utilizado en cada caso (APTMS, AEP, AEAP). Por último, se determina el porcentaje de materia orgánica de cada muestra, asumiendo que toda esa materia orgánica se corresponde con el reactivo utilizado para sus respectivas amino-funcionalizaciones, véase tabla 4.10. En la tercera columna de esta tabla se expresa el contenido de grupos amino en mmoles/g en cada una de las muestras. De esta forma, al comprobar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de cada una de las muestras se podrá relacionar también con la cantidad de amina disponible en las mismas.

**Tabla 4.10. Porcentaje en peso de materia orgánica procedente de la molécula de amino-funcionalización y porcentaje en peso de nitrógeno de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas mediante sililación.**

Muestra	% (masa)	% N (masa)	Cantidad de amina (mmol/g)
GOAV	--	--	--
GO-APTMS.E200	15,17	3,66	2,62
GO-APTMS.E600	14,70	3,55	2,53
GO-APTMS.T200	--	--	--
GO-APTMS.T600	--	--	--
GO-AEP	11,68	2,82	2,01
GO-AEAP	11,36	2,74	1,96

En la tabla 4.11 se presenta la cantidad de grupos amino en cada tipo de muestra en mmol/g, calculados previamente para la tabla 4.10, y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 0,1atm de cada tipo de muestra también en mmol/g, de forma que con estos datos y sabiendo que la reacción de quimisorción a estudio tiene una relación de un mol de amina por cada mol de CO<sub>2</sub> podemos deducir fácilmente la eficiencia de dicha reacción en cada muestra. Esta eficiencia es mayor para los materiales amino-funcionalizados con APTMS con el método en etanol que también son los materiales que más cantidad de amina en mmol/g tienen.

**Tabla 4.11. Eficiencia de la reacción de quimisorción:  $\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{RNHCO}_2\text{H}$ .**

<i>Muestra</i>	<i>Cantidad de amina (mmol/g)</i>	<i>CO<sub>2</sub>(0,1atm) mmol/g</i>	<i>Eficiencia (CO<sub>2</sub>/-NH<sub>2</sub>)</i>
<b>GOAV</b>	--	0,10	--
<b>GO-APTMS.E200</b>	2,62	0,80	0,31
<b>GO-APTMS.E600</b>	2,53	0,71	0,28
<b>GO-APTMS.T200</b>	--	0,16	--
<b>GO-APTMS.T600</b>	--	0,17	--
<b>GO-AEP</b>	2,01	0,31	0,16
<b>GO-AEAP</b>	1,96	0,24	0,13

#### 4.2.1.3 Ciclos termogravimétricos

Dentro de la evaluación de estos materiales para la captura de  $\text{CO}_2$  se ha llevado a cabo un estudio de la misma pasando un flujo de gases  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  a una concentración del 10% de  $\text{CO}_2$  en una termobalanza. Las muestras elegidas para este estudio han sido las que mejores resultados han mostrado durante su caracterización mediante isothermas de  $\text{CO}_2$ : GO-APTMS.E200 y GO-APTMS.E600. El procedimiento sobre la realización de estos ensayos se encuentra descrito en la sección 2.3.2.2 del capítulo 2 de este trabajo. Debido a como se han llevado a cabo los ensayos la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en estas condiciones se expresa como porcentaje en peso de los materiales.

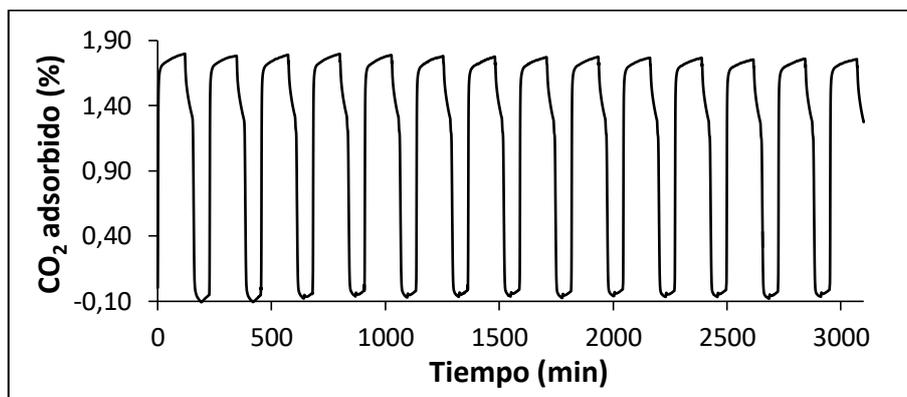
**Tabla 4.12. Porcentaje en masa de la captura de  $\text{CO}_2$  (% en peso) mediante termogravimetría de los ciclos 1-6, 15, 25 y 50.**

<i>Muestra</i>	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 1	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 2	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 3	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 4	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 5	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 6	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 15	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 25	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 50
<b>GO-APTMS.E200</b>	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7
<b>GO-APTMS.E600</b>	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6

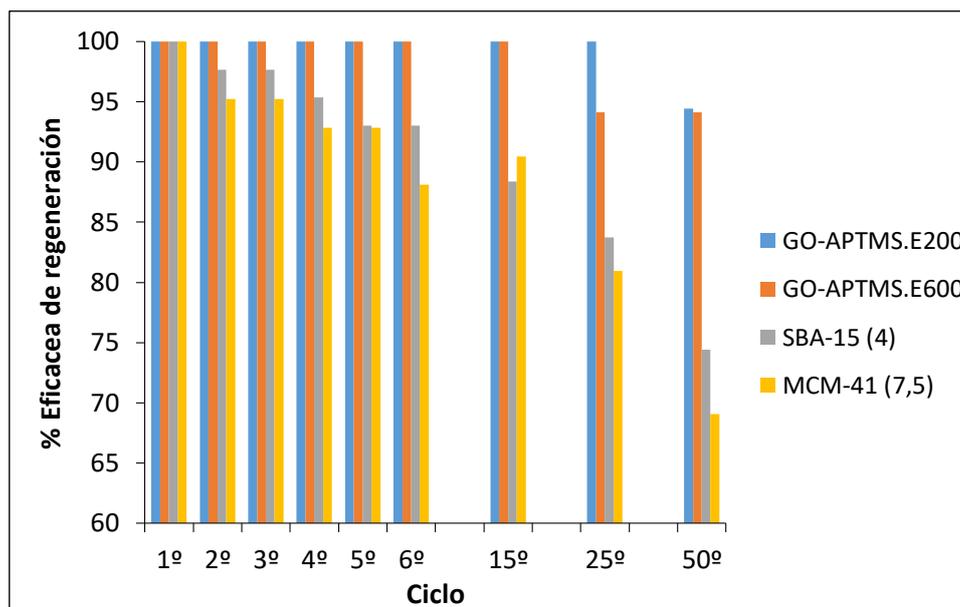
En la tabla 4.12 se presentan los porcentajes de adsorción de  $\text{CO}_2$  máximos del primer al sexto ciclo, el decimoquinto ciclo, el vigesimoquinto y el quincuagésimo ciclo. Las muestras sometidas a 15 o más ciclos lo fueron en un micro-reactor con los mismos protocolos y posterior análisis en termobalanza, mientras que las muestras sometidas a 6 ciclos o menos lo fueron en la termobalanza tal y como se ha descrito previamente. Las muestras aquí evaluadas mantienen constante su capacidad de adsorción  $\text{CO}_2$  hasta el 25º ciclo percibiéndose una ligera disminución en el 50º ciclo. Si se comparan estos resultados con los resultados de los ciclos de regeneración en TG presentados en la tabla 3.12 del capítulo 3 sección 3.1.4.2 de este trabajo sobre los materiales silícicos amino-funcionalizados, se observa que el porcentaje en peso de  $\text{CO}_2$  capturado en las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizado es menor. Pero, como

contraprestación, la regeneración de estas muestras es más estable en el tiempo, ya que, en las muestras silíceas, el % en peso de CO<sub>2</sub> capturado en cada ciclo comienza a decaer desde el 2º ciclo, y, aquí, se mantiene estable prácticamente hasta el 50º ciclo.

Una representación gráfica de los primeros catorce ciclos de captura isoterma a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración de la muestra GO-APTMS.E200 se refleja en la figura 4.43. En ella se observa una fuerte adsorción de CO<sub>2</sub> durante los primeros minutos del ciclo debido a la quimisorción producida por los grupos amino. Tras esto, se aprecia una tendencia ascendente continua durante 50min de la captura de CO<sub>2</sub> llegando prácticamente al equilibrio.



**Figura 4.43.** Catorce ciclos de captura isoterma a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración de la muestra amino-funcionalizada GO-APTMS.E200.



**Figura 4.44.** Comparativa de la eficacia en la regeneración para la captura de CO<sub>2</sub> de los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados con APTMS, GO-APTMS.E200 y GO-APTMS.E600, y los materiales silíceos amino-funcionalizados también con APTMS, SBA-15 (4) y MCM-41 (7,5).

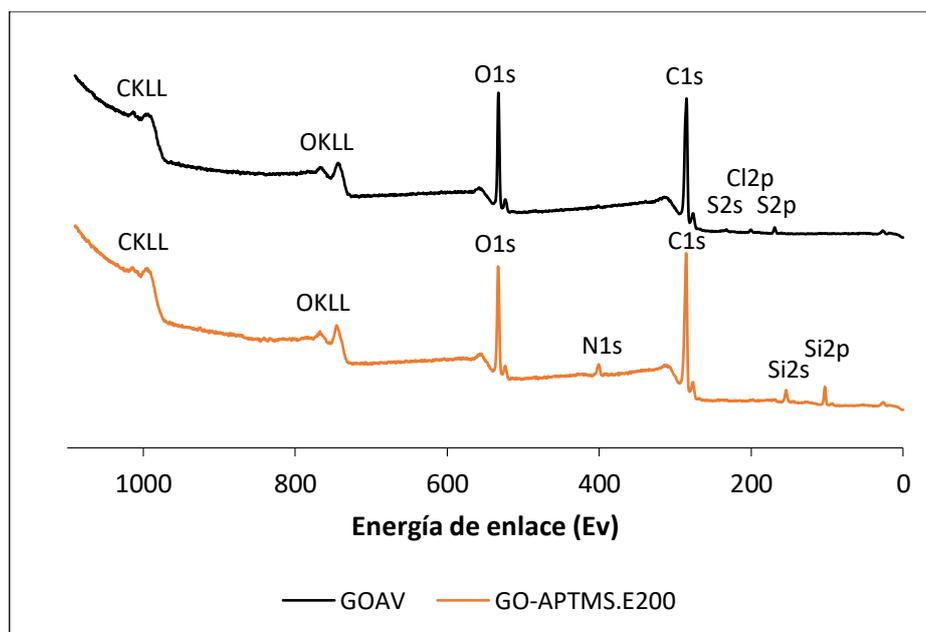
Los resultados de captura de CO<sub>2</sub> obtenidos mediante termogravimetría, tabla 4.12, se relacionan directamente con los resultados obtenidos mediante la caracterización con

isotermas de CO<sub>2</sub>, véase tabla 4.7, teniendo en cuenta que uno de los procesos se encuentra en un régimen estático con CO<sub>2</sub> puro y el otro se encuentra bajo un régimen de flujo dinámico con un porcentaje de CO<sub>2</sub> de un 10%.

Una representación gráfica de la estabilidad de regeneración de estos materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados con APTMS frente a los resultados de los ciclos de regeneración de TG de los materiales silícicos amino-funcionalizados también con esta molécula, véase figura 4.44, muestra cómo, porcentualmente, la eficacia de la captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de óxido de grafeno es mayor ya a partir del segundo ciclo y que las diferencias entre ambos grupos de materiales aumentan según aumenta el número de ciclos.

#### 4.2.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

En la figura 4.45 se recogen los espectros generales de XPS en el rango de energía de enlace 0-800eV de las muestras GOAV y GO-APTMS.E200. La muestra GOAV presenta en su espectro XPS un pico correspondiente al oxígeno (O 1s), otro al carbono (C 1s) y otros tres pequeños picos correspondientes a contribuciones muy pequeñas de azufre y cloro, tal y como se encuentra detallado en la sección 4.1.7 de este mismo capítulo. Estas contribuciones derivan del proceso de preparación del material y desaparecen en el material funcionalizado. En el material funcionalizado con APTMS (GO-APTMS.E200) aparecen los mismos picos de oxígeno (O 1s) y carbono (C 1s) que en la muestra sin funcionalizar. Además, aparecen tres picos correspondientes al nitrógeno (N 1s) y al silicio (Si 2s y Si 2p) [Krasteva 2019]. Lo que demuestra que efectivamente se ha producido la funcionalización del óxido de grafeno con la molécula APTMS.



**Figura 4.45. Espectros generales XPS de las muestras GOAV (negro) y GO-APTMS.E200 (naranja). Señaladas las bandas de los distintos elementos detectados en ellas.**

Con los datos sobre la composición elemental de estas muestras (tabla 4.13) se calcula la relación carbono/oxígeno de las mismas con ratios de 3,8 para el óxido de grafeno de partida, GOAV, y 4,9 para el óxido de grafeno amino-funcionalizado, GO-APTMS.E200. De forma que podemos comprobar como esta relación aumenta al funcionalizarse la muestra de óxido de grafeno. Además, se aprecia que el contenido de oxígeno disminuye un 5,2% atómico en la muestra amino-funcionalizada respecto a la de partida. Todo esto sugiere una reducción parcial del óxido de grafeno durante su funcionalización.

**Tabla 4.13. Composición elemental, porcentaje atómico, de las muestras GOAV y GO-APTMS.E200.**

Muestras	Carbono	Oxígeno	Nitrógeno	Silicio	C/O ratio
GOAV	77,2	20,1	-	-	3,8
GO-APTMS.E200	72,6	14,9	5,8	6,7	4,9

La medida del contenido de nitrógeno de la muestra amino-funcionalizada con APTMS es de 5,8% atómico, mientras que la muestra de partida no presenta ningún pico de nitrógeno en su espectro XPS. Esto concuerda con los datos obtenidos en las curvas de TG.

La composición elemental de nitrógeno de la muestra GO-APTMS.E200 transformada en porcentaje en peso de nitrógeno tiene un valor de 5,8%. Al comparar este valor con los datos calculados a partir de las curvas de TG, 3,66% en peso de nitrógeno, se aprecia cierta desviación sin dejar de estar en el mismo orden de magnitud. Cuando calculamos dicho valor a partir de las curvas de TG el valor es menor. Esto se debe a dos factores. El primer factor es, que en el caso de las curvas de TG, en la masa total de la muestra se encuentra englobada también la masa del agua adsorbida por la superficie, mientras que en el caso del XPS, este agua se elimina durante la preparación de la muestra mediante secado a vacío. El segundo factor es que el XPS analiza la superficie de la muestra, mientras que en las curvas de TG se analiza la muestra globalmente. Debido al tipo de material que se está analizando los grupos nitrogenados se encuentran en la superficie del mismo, donde habría una mayor concentración. Por lo que es razonable que en el análisis elemental del XPS los valores de porcentaje en peso de nitrógeno sean mayores.

En la figura 4.46 se muestra el espectro XPS C 1s de alta resolución deconvolucionado de la muestra GO-APTMS.E200. Este espectro se encuentra deconvolucionado en ocho picos mientras que el espectro C 1s de su óxido de grafeno de partida (espectro correspondiente a una muestra de GOAV, figura 4.32) se encuentra deconvolucionado en cinco picos. Esto quiere decir que se han generado tres nuevos tipos de carbonos con entornos diferentes a los ya existentes en el material de partida. Estos carbonos se encuentran asociados a nitrógenos en forma de grupos amida (287,3eV) y amina (285,6eV) [Cai 2019, Graf 2009, Ribeiro 2015] y a silicios (284,0eV) [Graf 2009, Chaus 2018]. Lo que determina cómo se ha llevado a cabo la reacción de amino-funcionalización. Por un lado, se ha producido la reacción de sililación quedando libres las aminas primarias del APTMS utilizado como reactivo tal y como se pretendía inicialmente, 10,8% atómico. Por otro lado, también se han producido reacciones de

amidación entre las aminas primarias del APTMS con los ácidos carboxílicos existentes en la estructura del óxido de grafeno, 1,4% atómico. Así mismo, se comprueba que la cantidad de carbonos asociados a silicio (12,1% atómico) es prácticamente la misma que de carbonos asociados a nitrógeno (10,8% atómico C-N más 1,4% atómico O=C-N).

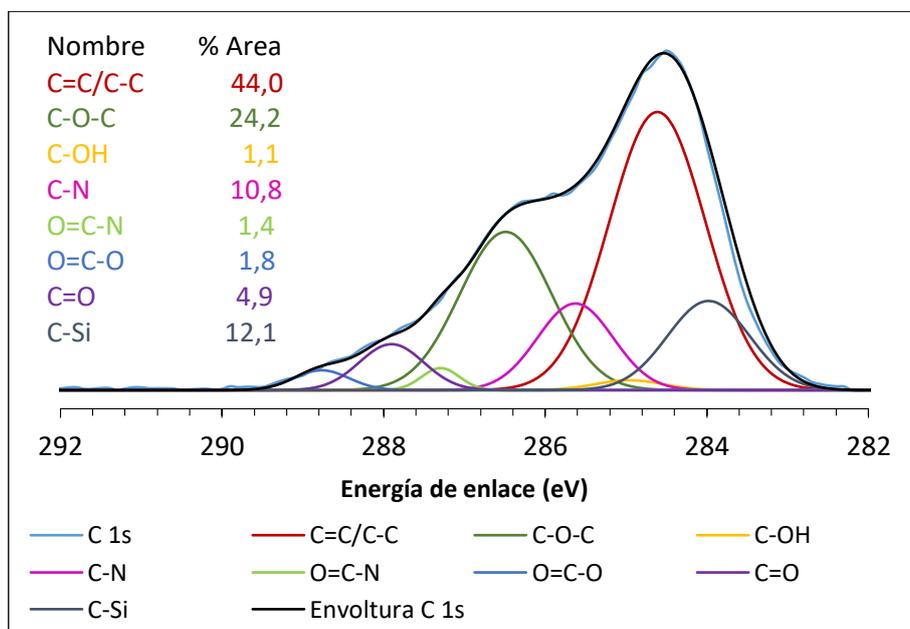


Figura 4.46. Espectro C 1s deconvolucionado de la muestra GO-APTMS.E200.

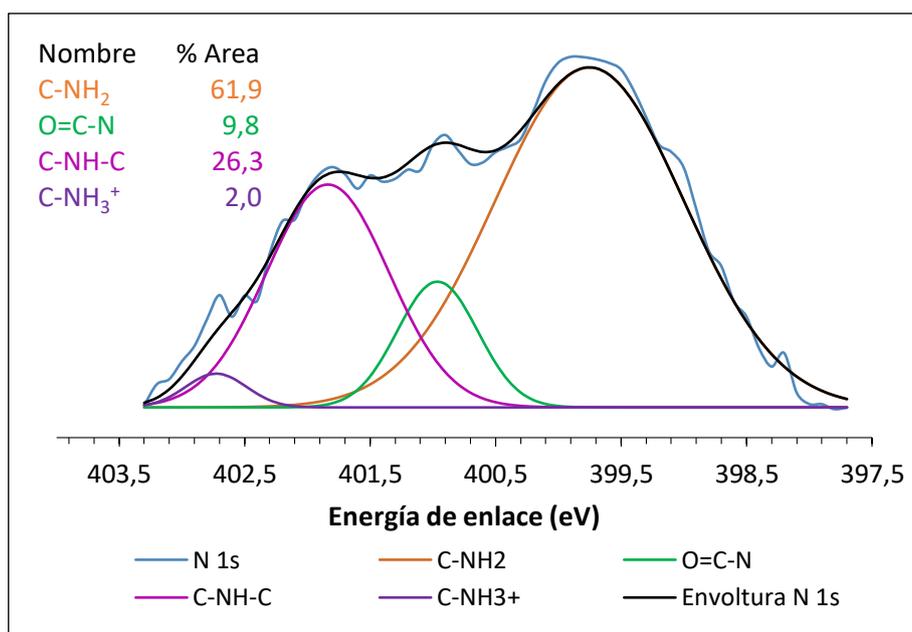
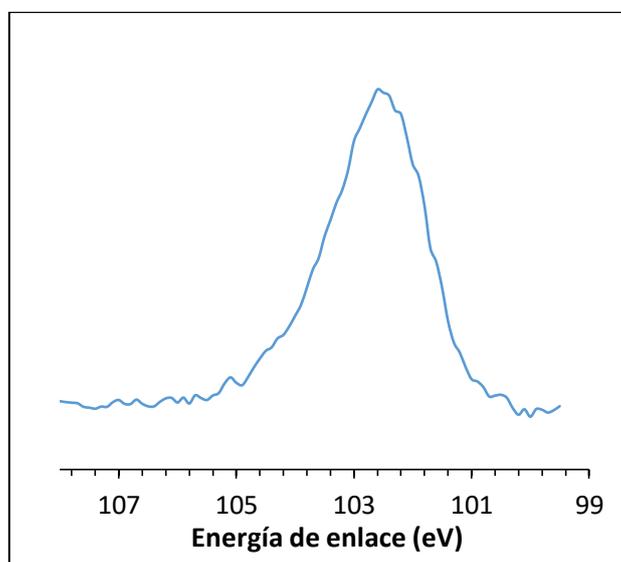


Figura 4.47. Espectro N 1s deconvolucionado de la muestra GO-APTMS.E200.

La figura 4.47 muestra el espectro N 1s deconvolucionado de alta resolución de la muestra GO-APTMS.E200. Dicho espectro está deconvolucionado en cuatro picos. El pico localizado a 402,7eV se asocia a nitrógeno cuaternario. Probablemente debido a la protonación de los grupos amina por el etanol utilizado como disolvente durante la amino-funcionalización de la muestra [Rocha 2017, Graf 2009]. El pico a 401,8eV se

corresponde con nitrógenos de aminas secundarias (C-NH-C), el pico a 401,0eV con nitrógenos de amidas (O=C-N) y el pico a 399,8eV con nitrógenos de aminas primarias (-NH<sub>2</sub>) [Cai 2019, Graf 2009, Krasteva 2019, Ribeiro 2015]. Los espectros de IR de la sección 4.2.1.5 corroboraran la presencia, en las muestras tratadas con APTMS, de los grupos aminas (primarias y secundarias) y amidas mencionados, así como la persistencia de especies oxigenadas como grupos epoxi y ácidos carboxílicos/carboxilatos. Los porcentajes atómicos de C-N, 90,2% atómico (sumatorio de 61,9% atómico C-NH<sub>2</sub>, 26,3% C-NH-C y 2,0% atómico C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), y amida, 9,8% atómico, de este espectro N 1s se correlacionan perfectamente con las proporciones de carbonos asociados con nitrógenos del espectro C 1s (figura 4.46).

Por último, la figura 4.48 muestra el espectro Si 2p de alta resolución sin deconvolucionar de la muestra GO-APTMS.E200. Dicho espectro se muestra sin deconvolucionar ya que se considera una señal debida a un único entorno químico (O-Si-C) donde la banda de silicio 2p tiene una simetría implícita gracias al desdoblamiento espín-órbita. Se trata de un doblete consistente en dos subbandas s 2p<sub>3/2</sub> y s 2p<sub>1/2</sub>, con una relación de intensidades 2:1 y desdoblamiento de aproximadamente 1,2eV [Haenel 1992]. Su máximo se encuentra a 102,6eV tal y como se puede ver en la figura. Los resultados de EIR de la sección 4.2.1.5 corroborarán los datos mencionados.



**Figura 4.48. Espectro Si 2p sin deconvolucionar de la muestra GO-APTMS.E200.**

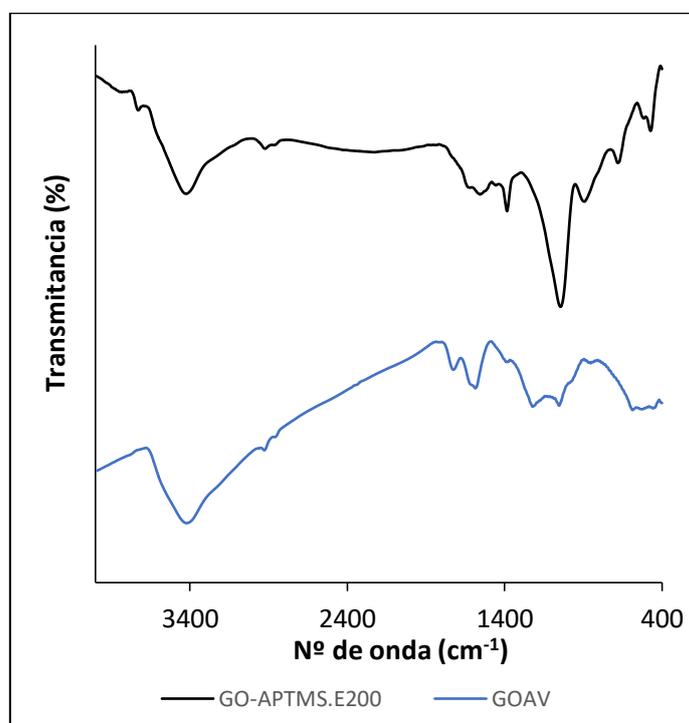
Los tres espectros de alta resolución C 1s, N 1s y Si 2p de la muestra GO-APTMS.E200 y sus deconvoluciones se apoyan unos en otros demostrando la amino-funcionalización del óxido de grafeno, GOAV, con APTMS. Resaltando que la reacción de sililación por condensación se produce de forma prioritaria sobre la de amidación obteniéndose una mayor proporción de aminas en la superficie de la muestra que de amidas.

#### 4.2.1.5 Espectroscopia infrarroja

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis mediante TG-MS y XPS, los cuales no detectaron, mediante el procedimiento del tolueno, sililación del óxido de grafeno

GOAV con la molécula APTMS, se han analizado por EIR únicamente las preparadas con etanol. En la figura 4.49 se recoge el espectro de absorción de IR de la muestra de partida GOAV y la muestra amino-funcionalizada con APTMS denominada GO-APTMS.E200, cuya síntesis se encuentra descrita en el capítulo 2 sección 2.2.2.2.

En la figura 4.49 se observa que en la región del espectro de mayores números de onda se presenta una banda intensa cuyo máximo se encuentra sobre  $3450\text{cm}^{-1}$ , en la que se aprecian, en comparación con el espectro de la muestra GOAV, nuevos hombros, asignados a los modos de vibración de tensión de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo del agua de hidratación, y de alcoholes/fenoles/ácidos carboxílicos (productos de la oxidación del grafeno). Esta banda del espectro de la muestra GO-APTMS.E200 se encuentra solapado con los modos de vibración de tensión de los enlaces N-H de aminas y/o amidas, [Bellamy 1975, Pavia 2015], provenientes de la reacción de condensación de los hidroxilos del óxido de grafeno con APTMS. Cabría esperar que la intensidad de esta banda se hubiera reducido notablemente respecto de la banda correspondiente de la muestra de GOAV, por la reacción de condensación previamente mencionada, sin embargo, al estar las bandas vibracionales de tensión de los grupos N-H en la misma región que las correspondientes a los grupos O-H, no cabe esperar que esta banda disminuya notablemente. Por lo tanto, debiera percibirse una mayor presencia de la amino-funcionalización con la molécula APTMS en las muestras donde dicha banda sea más intensa.



**Figura 4.49. Espectros IR del GOAV y la muestra amino-funcionalizada con APTMS: GO-APTMS.E200.**

En el espectro IR de la muestra GO-APTMS.E200 se observan dos bandas residuales, próximas a  $2910$  y  $2840\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a los modos vibracionales de tensión de los grupos C-H, tanto asimétrico como simétrico respectivamente, de la estructura

carbonosa del material de partida. Estas pequeñas bandas están solapadas con las correspondientes a la molécula APTMS [Bellamy 1975, Pavia 2015]. Hacia 1719 y 1585  $\text{cm}^{-1}$  la banda, con dos máximos, que en el óxido de grafeno GOAV aparecía hacia 1720 $\text{cm}^{-1}$  y 1620 $\text{cm}^{-1}$  asignada a vibraciones de tensión grupos C=O de carboxilatos/ácido carboxílico, ahora sigue detectándose como hombros lo que viene a apoyar la reacción descrita en la sección 4.2.1.4, entre la aminas primarias del APTMS con los ácidos carboxílicos y los datos recogidos en la mencionada sección 4.2.1.4 relativa a los análisis mediante XPS.

En las bandas cuyos máximos aparecían en el espectro del óxido de grafeno (GOAV) en torno a 1380 y 670 $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a las vibraciones de deformación de C-OH en el plano y fuera del plano respectivamente, de las muestras funcionalizadas se observa que se ha producido un cambio de morfología. Este hecho está motivado, como ya se ha indicado anteriormente, por la reacción de condensación de los grupos hidroxilos de la superficie del óxido de grafeno con el reactivo APTMS.

A continuación, en el espectro IR se aprecia la banda, más intensa y compleja en esta región del espectro, con máximo alrededor de 1030-1015 $\text{cm}^{-1}$ , asignada en el óxido de grafeno a los grupos epoxi, [Georgitsopoulou 2019, Rana 2015, Ma 2013, Hosseinabadi-Farahani 2015, Zhang 2014], ahora en los espectros de la muestra amino-funcionalizada sufre un ligero desplazamiento y cambio de morfología con la aparición de pequeños hombros que se asignan a los modos de vibración de tensión de los enlaces C-O-Si [Arifin 2019], solapada con la banda correspondiente de la vibración de tensión de los enlaces O-Si-O [Xin 2015, Pavia 2015], ya que se forman estos enlaces durante la reacción de condensación que tiene lugar para su amino-funcionalización [Ma 2013]. Además, conforman esta banda, los modos vibracionales de tensión C-N de la propilamina procedentes de la molécula APTMS y de amidas (-C(O)-NH-), [Bellamy 1975, Pavia 2015] formadas durante reacciones de amidación del grupo amina del APTMS con los ácidos carboxílicos existentes en el óxido de grafeno (ambas reacciones compiten durante el proceso de funcionalización). Por último, la existencia de los enlaces C-O-Si se ve confirmada por una nueva banda u hombro al final del espectro que aparece alrededor de 460 $\text{cm}^{-1}$  debido a la vibración de flexión fuera del plano de este enlace [Bellamy 1975, Pavia 2015].

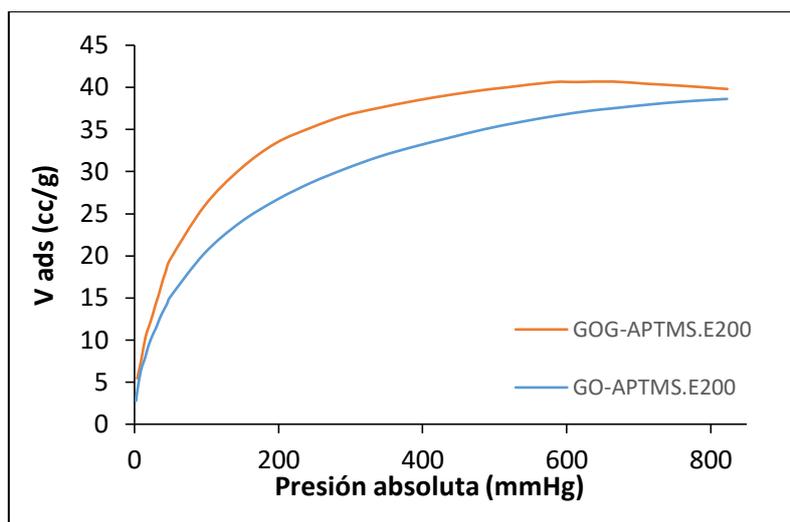
En resumen, la técnica de caracterización de espectroscopia IR pone de manifiesto en la muestra sintetizada con APTMS la presencia de bandas asignadas a enlaces N-H de grupos amina (primarias, secundarias o amidas) y C-O-Si, así como la variación de otras bandas correspondientes a los grupos funcionales existentes en el óxido de grafeno. Lo que implica que se ha logrado funcionalizar mediante reacciones de sililación el GOAV. Cabe afirmar así mismo, la continuidad presencial de grupos epoxi, C-O-C, ya existentes en el óxido de grafeno oxidado, y la de especies carboxilato. Todos estos resultados vienen a corroborar los hallados mediante XPS, expuestos en la sección 4.2.1.4, así como los correspondientes análisis térmicos de la sección 4.2.1.2.

#### 4.2.1.6 Funcionalización de GOG mediante reacciones de sililación con APTMS

Todas las muestras de óxido de grafeno tratadas con APTMS hasta este momento se han sintetizado a partir de GOAV. Una vez realizadas las pruebas de sililación anteriormente descritas se preparó una muestra a partir de GOG para comprobar cómo afecta el material grafénico de partida. Uno de los principales problemas de trabajar con este tipo de materiales es que no son materiales uniformes, es decir, no todos los óxidos de grafeno son iguales. Estos materiales pueden tener distintos grados de oxidación, distintos tamaños laterales y distintos números de capas (desde monocapa a multicapa). Esto se puede ver en la sección 4.1 de este mismo capítulo donde se analizan y se discuten los resultados de caracterización de los óxidos de grafeno GFAO, GPSIO, GOAV y GOG.

La muestra de GOG tratada con APTMS se denomina GOG-APTMS.E200 y ha seguido el mismo tratamiento químico que la muestra GO-APTMS.E200 a excepción del material grafénico de partida. Se ha elegido esta síntesis de entre todas las estudiadas con APTMS durante este trabajo por ser la que mejores resultados globales, de acuerdo con el objetivo final del mismo, ha dado.

Comparando las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de ambas muestras (figura 4.50) se observa que la muestra GOG-APTMS.E200 adsorbe más CO<sub>2</sub> que la GO-APTMS.E200 a cualquier presión tendiéndose a igualar a altas presiones. Es decir, el coeficiente de adsorción del adsorbato, *b*, es ligeramente mayor para la muestra GOG-APTMS.E200 donde la adsorción de CO<sub>2</sub> a 0,1atm es de 22,7cm<sup>3</sup>/g mientras que a 1,0atm es de 40,2cm<sup>3</sup>/g.



**Figura 4.50. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales GOG-APTMS.E200 (naranja) y GO-APTMS.E200 (azul).**

Por otra parte, en la figura 4.51 se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos de ambas muestras. Mientras que la muestra amino-funcionalizada a partir de GOAV muestra cinco caídas de masa, la muestra amino-funcionalizada a partir de GOG muestra cuatro. Esto se debe a la naturaleza de ambos materiales de partida previamente descrita en la sección 4.1.4 de este mismo capítulo.

Ya que en las curvas de TG de ambos materiales de partida ya existía una diferencia de una caída de masa entre ellos que coincide con las caídas de masa correspondientes a los tramos de temperatura entre los 430 y 900°C. El resto de intervalos térmicos correspondientes a las tres primeras caídas de masa de estos materiales coinciden entre si y se corresponden con la pérdida de agua atmosférica adsorbida por la superficie del material (20-130°C), la descomposición de los grupos oxigenados de la superficie de los distintos óxidos de grafeno (130-270°C) y la descomposición de los restos orgánicos de las moléculas de APTMS ancladas a las superficies de las muestras (270-490 ó 270-430°C). Este último intervalo no coincide exactamente en su final debido a que la combustión del óxido de grafeno reducido formado durante el proceso térmico al que se ve sometida la muestra GOG-APTMS.E200 comienza su combustión antes que en la muestra GO-APTMS.E200. Esto también es debido a la propia naturaleza de ambos materiales grafénicos de partida y coincide con sus propias curvas de TG.

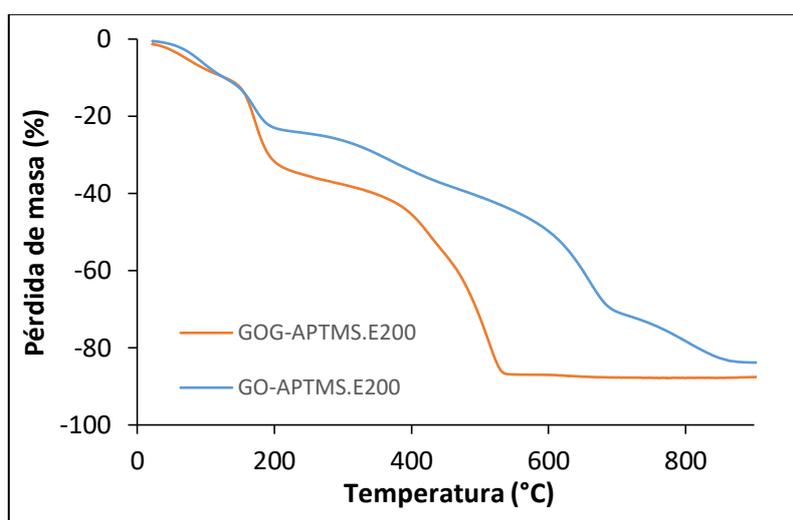


Figura 4.51. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales GOG-APTMS.E200 (naranja) y GO-APTMS.E200 (azul).

Tabla 4.14. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en las muestras GOG-APTMS.E200 y GO-APTMS.E200.

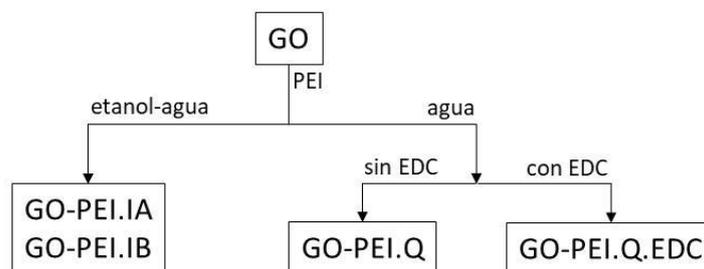
Muestra	$\Delta$ masa (%)					Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	20-130°C	130-270°C	270-490°C	490-710°C	710-900°C		
GO-APTMS.E200	10,26	14,74	15,17	31,12	12,65	83,94	16,06
Muestra	$\Delta$ masa (%)				Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)	
	20-130°C	130-270°C	270-430°C	430-900°C			
GOG-APTMS.E200	10,10	26,31	15,09	35,14	86,64	13,36	

Cabe señalar que el resto de masa no degradado durante el análisis termogravimétrico corresponde a la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que resulta de la eliminación de todo material carbonoso térmicamente de las muestras. Esta sílice procede de las moléculas de APTMS ancladas en la superficie de los óxidos de grafeno. En el caso de la muestra GO-APTMS.E200 (16,06%) es ligeramente mayor que para la muestra GOG-APTMS.E200 (13,36%) aunque del mismo orden. Al igual que sucede con el intervalo térmico correspondiente a la degradación de la molécula de APTMS donde el porcentaje de pérdida de masa es ligeramente superior (15,17%) al de la muestra GOG-APTMS.E200 (15,09%) pero también en el mismo orden de magnitud, véase tabla 4.14.

Después de estos análisis se puede afirmar que el comportamiento térmico y de adsorción de  $\text{CO}_2$  de ambos materiales de partida es similar tras de su funcionalización.

#### 4.2.2 Funcionalización mediante reacciones de amidación y/o aminación: PEI.

La caracterización, análisis y discusión de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas mediante reacciones de amidación y su aplicación en captura de  $\text{CO}_2$  se recoge en este epígrafe. La síntesis de estas muestras se encuentra descrita en la sección 2.2.2.2 del capítulo 2. Sirva la figura 4.52 como resumen en forma de esquema de las muestras así amino-funcionalizadas.



**Figura 4.52. Esquema de las muestras generadas durante la amino-funcionalización de óxido de grafeno mediante reacciones de amidación.**

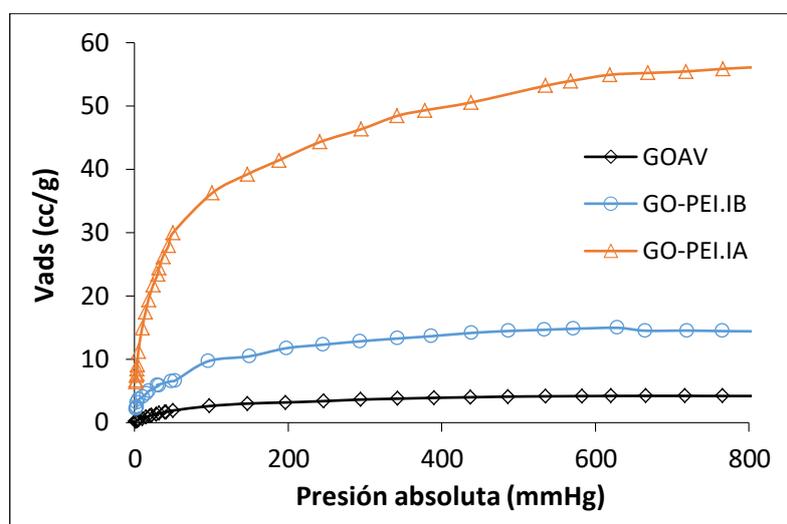
##### 4.2.2.1 Isotermas de adsorción de $\text{CO}_2$

En las figuras 4.53 y 4.54 están reflejadas las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras amino-funcionalizadas mediante aminación: GO-PEI.IA, GO-PEI.IB, GO-PEI.Q y GO-PEI.Q.EDC. Se trata de isotermas tipo I al igual que en el caso de los óxidos de grafeno amino-funcionalizados mediante sililación descritos en la 4.2.1.1 sección de este capítulo y de los materiales silícicos amino-funcionalizados descritos en el capítulo 3 sección 3.1.4.1. Tal y como se describe en estas secciones son isotermas cóncavas al eje x (presiones absolutas) donde la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida se aproxima a un valor límite a presiones altas.

La comparación de estas isotermas indica que la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras de GOAV amino-funcionalizadas con PEI es diferente según la ruta de síntesis utilizada.

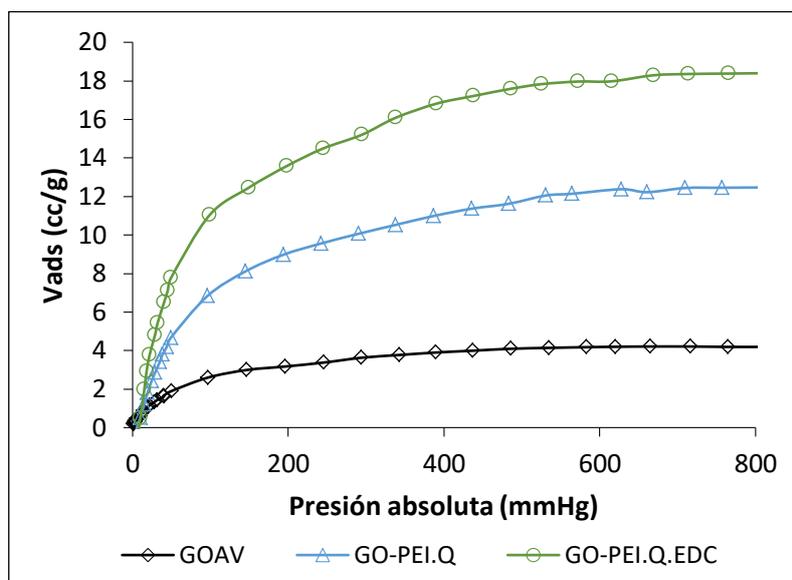
En la figura 4.53 se compara el mismo tipo de reacción de amino-funcionalización, método etanol/agua, pero distintos tipos de PEI: PEI de alto peso molecular, frente a

PEI de bajo peso molecular. Ambos mejoran la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del GOAV pero la muestra amino-funcionalizada con PEI de mayor peso molecular genera mejores resultados.



**Figura 4.53. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales GO-PEI.IB (azul), GO-PEI.IA (naranja) y GOAV (negro).**

Las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras amino-funcionalizadas con PEI con el método en agua se recogen en la figura 4.54. La muestra que mejores resultados obtiene es la amino-funcionalizada con PEI donde el GOAV estaba previamente tratado con EDC. El tratamiento con esta molécula mejora el rendimiento de las reacciones de amidación sobre la superficie del óxido de grafeno ya que genera puntos de anclaje más reactivos.

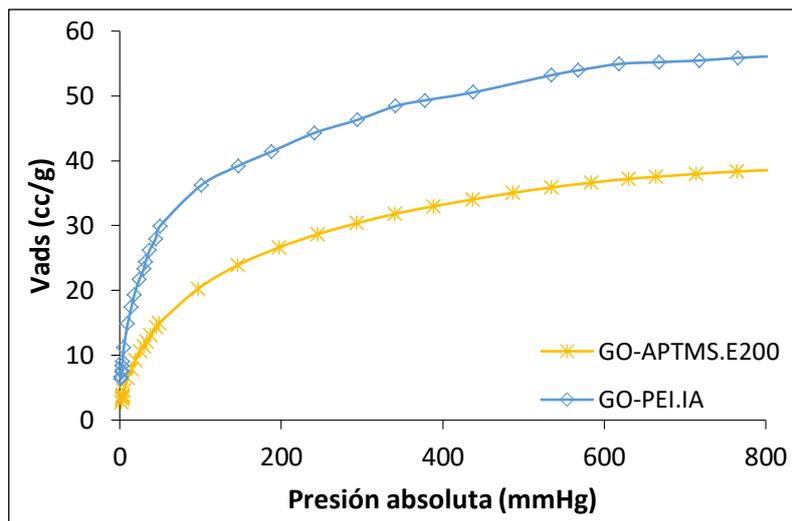


**Figura 4.54. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales GO-PEI.Q (azul), GO-PEI.Q.EDC (verde) y GOAV (negro).**

Todas las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas mediante amidación mejoran la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de su material de partida, el óxido de grafeno GOAV. La muestra que mayor capacidad de adsorción presenta es la amino-funcionalizada mediante el método etanol/agua con PEI de alto peso molecular, véase tabla 4.15. Esto se debe a que al utilizar un polímero con una longitud de cadena mayor también se están añadiendo mayor cantidad de grupos amino a la muestra respecto de la cantidad de puntos de anclaje para la reacción de amidación existentes en la superficie del óxido de grafeno.

**Tabla 4.15. Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de todas las muestras de material de óxido de grafeno amino-funcionalizado mediante amidación/aminación a presiones de 1atm y 0,1atm, obtenidas de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C.**

<i>Muestra</i>	<i>CO<sub>2</sub> (1,0atm) cm<sup>3</sup>/g</i>	<i>CO<sub>2</sub> (0,1atm) cm<sup>3</sup>/g</i>
<i>GOAV</i>	4,2	2,3
<i>GO-PEI.IA</i>	55,9	33,4
<i>GO-PEI.IB</i>	14,5	8,5
<i>GO-PEI.Q</i>	12,5	6,0
<i>GO-PEI.Q.EDC</i>	18,4	9,6



**Figura 4.55. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> del óxido de grafeno amino-funcionalizado por amidación/aminación (GO-PEI.IA) y del óxido de grafeno amino-funcionalizado por sililación (GO-APTMS.E200).**

Comparando las isotermas de los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados mediante sililación descritos en este mismo capítulo en la sección 4.2.1.1 con las isotermas descritas en la presente sección, véase figura 4.55, se observa que el coeficiente de adsorción de CO<sub>2</sub> (b) de las isotermas tipo I de los de óxido de grafeno amino-funcionalizados con PEI es mayor que en el caso de los materiales

amino-funcionalizados de óxido de grafeno con APTMS. Se trata de un fenómeno similar, aunque no tan pronunciado, al que se describe al comparar los materiales silícicos amino-funcionalizados con APTMS y los de óxido de grafeno amino-funcionalizados mediante sililación, véase figura 4.38 de la sección 4.2.1.1 de este mismo capítulo. Esto quiere decir, que, a pesar de que la forma de las isotermas es la misma, son materiales que se comportan de manera diferente frente al aumento de la presión. Esto se debe a que en el caso de los materiales de grafeno amino-funcionalizados con PEI de alto peso molecular el enlace de formación del carbamato es más fuerte que para los amino-funcionalizados con APTMS. Y se explica debido a que el efecto electrónico conjugativo positivo del par de electrones libres del nitrógeno del grupo amina con la nube electrónica del sistema  $\pi$  del óxido de grafeno, es menor, debido probablemente a una mayor distancia de los grupos amino a los sistemas aromáticos de la estructura del óxido de grafeno.

#### 4.2.2.2 Análisis térmicos y espectrometría de masas

A continuación, se describen los resultados de TG y DSC de las muestras de material de óxido de grafeno funcionalizados mediante reacciones de amidación y/o aminación.

La caracterización mediante curvas TG de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas a través de la síntesis en etanol/agua con PEI de distinto peso molecular queda recogida en la figura 4.56. Ambas curvas tienen comportamientos similares. Es decir, las caídas de las curvas asignadas a las distintas pérdidas de masa corresponden a los mismos rangos de temperatura para ambas muestras pero con diferentes porcentajes de pérdida, véase tabla 4.16. Además, volviendo a la figura 4.56, estas curvas de TG se comparan con la curva de TG correspondiente a la muestra del óxido de grafeno de partida, GOAV. De esta forma se puede ver que, la muestra de partida tiene cuatro caídas de masa diferenciadas mientras que las muestras amino-funcionalizadas tienen cinco. La nueva pérdida de masa corresponde a la descomposición del material de amino-funcionalización de las muestras, el PEI.

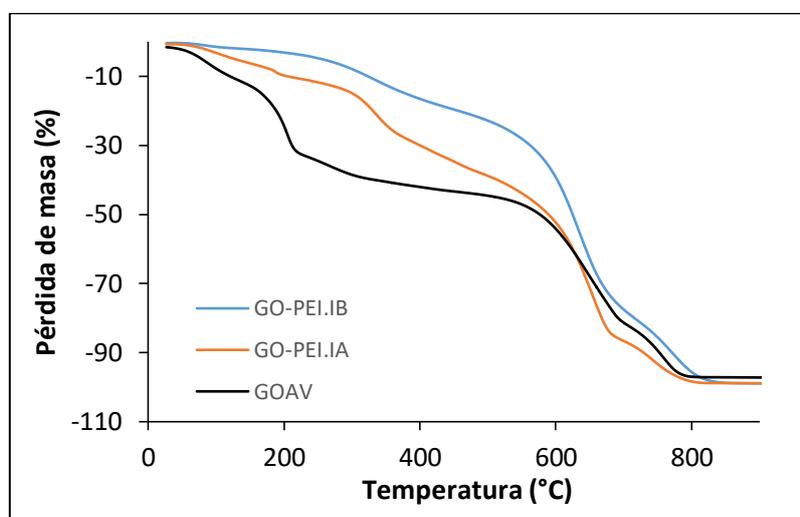
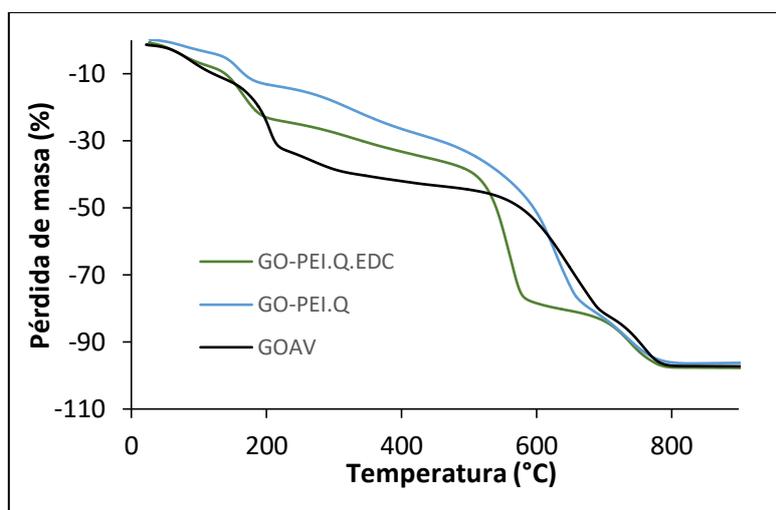


Figura 4.56. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales GO-PEI.IB (azul), GO-PEI.IA (naranja) y GOAV (negro).

En las curvas de TG de las muestras GO-PEI.IA y GO-PEI.IB se observa un primer pico endotérmico cuyo mínimo tiene lugar sobre los 70°C asociado a una pérdida de masa de agua superficial adsorbida por la muestra (3,90 y 1,64% respectivamente, tabla 4.16). Dicha pérdida de agua adsorbida es mucho menor que la correspondiente al material soporte utilizado, GOAV, que es de un 11,32% para dicho intervalo. Seguidamente, al ir aumentando la temperatura, se observan cuatro picos exotérmicos consecutivos debido a la descomposición de la muestra (95,07% para GO-PEI.IA y 97,45% para GO-PEI.IB, tabla 4.16). El primer pico exotérmico, está asociado a la eliminación de los grupos oxigenados de la superficie del GO que no han reaccionado con el PEI. El segundo pico exotérmico corresponde a la eliminación de los restos orgánicos de las moléculas de PEI ancladas a la superficie de la muestra. Para finalizar, los dos últimos picos exotérmicos, o las dos últimas caídas de masa, están relacionadas con la combustión del óxido de grafeno reducido formado durante el proceso térmico al que está siendo sometida la muestra. Esta estructura de curvas de TG se describe a lo largo de todo el capítulo en relación a las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizado usando como material de partida el GOAV, tanto en las muestras amino-funcionalizadas por sililación como por amidación/aminación.

**Tabla 4.16. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en las muestras GO-PEI.IB y GO-PEI.IA.**

Muestra	$\Delta$ masa (%)					Pérdida de masa total (%)
	20-110°C	110-240°C	240-415°C	415-700°C	700-900°C	
GO-PEI.IA	3,90	7,42	20,10	55,25	12,30	98,97
GO-PEI.IB	1,64	2,68	13,20	60,06	21,51	99,09



**Figura 4.57. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales GO-PEI.Q.EDC (azul), GO-PEI.Q (verde) y GOAV (negro).**

En la figura 4.57 se recoge el análisis termogravimétrico de las muestras amino-funcionalizadas con PEI mediante la síntesis en agua con y sin EDC: GO-PEI.Q.EDC y GO-PEI.Q. Además, se comparan ambas curvas con la de su óxido de grafeno de partida, GOAV. De esta forma se pone de manifiesto que, la muestra de partida tiene cuatro

caídas de masa diferenciadas mientras que las muestras amino-funcionalizadas tienen cinco. La nueva pérdida de masa corresponde a la descomposición del material de amino-funcionalización de las muestras, el PEI. Tal y como se ha comentado previamente, esta característica se repite a lo largo del capítulo para prácticamente todas las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizado, tanto mediante reacciones de sililación como de amidación.

De nuevo, se observa un primer pico endotérmico cuyo mínimo tiene lugar sobre los 70°C, asociado a una pérdida de masa de agua superficial adsorbida por la muestra. Seguidamente, al ir aumentando la temperatura, se observan cuatro picos exotérmicos consecutivos debido a la descomposición de la muestra. El primer pico exotérmico, corresponde a la eliminación de los grupos oxigenados de la superficie del GO que no han reaccionado con el PEI entre los 110 y 220°C. El segundo pico exotérmico está asociado a la eliminación de los restos orgánicos de las moléculas de PEI ancladas a la superficie de la muestra entre los 220 y 415°C. Para terminar, los dos últimos picos exotérmicos, o las dos últimas caídas de masa entre los 415 y 700°C y entre los 700 y 900°C, están relacionados con la combustión del óxido de grafeno reducido formado durante el proceso térmico al que está siendo sometida la muestra. En la tabla 4.17 se recogen los porcentajes de pérdida de masa de estas muestras para cada una de las caídas de masa de su curva TG.

**Tabla 4.17. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en las muestras GO-PEI.Q.EDC y GO-PEI.Q.**

Muestra	$\Delta$ masa (%)					Pérdida de masa total (%)
	20-110°C	110-220°C	220-415°C	415-700°C	700-900°C	
GO-PEI.Q	3,48	10,42	13,53	55,47	13,31	96,21
GO-PEI.Q.EDC	7,48	16,57	9,93	49,73	13,98	97,69

**Tabla 4.18. Porcentaje en peso de materia orgánica procedente de la molécula de amino-funcionalización y porcentaje en peso de nitrógeno de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas mediante amidación y/o aminación.**

Muestra	% (masa)	% N (masa)	Cantidad de amina (mmol/g)
GOAV	--	--	--
GO-PEI.IA	20,10	6,54	4,99
GO-PEI.IB	13,20	4,30	3,27
GO-PEI.Q	13,53	4,41	3,36
GO-PEI.Q.EDC	9,93	3,23	2,46

Por último, en la tabla 4.18 se recogen los porcentajes de materia orgánica total de cada una de las muestras amino-funcionalizadas con PEI, así como el porcentaje de nitrógeno correspondiente a cada muestra, basado en una relación estequiométrica

entre el peso atómico del nitrógeno, el peso molecular de cada unidad monomérica de PEI y el porcentaje de materia orgánica de cada muestra, asumiendo que toda esa materia orgánica corresponde al reactivo utilizado para sus respectivas amino-funcionalizaciones. En la tercera columna de la tabla 4.18 se expresa el contenido de grupos amino en mmoles/g en cada una de las muestras. De esta forma, al comprobar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de cada una de las muestras se podrá relacionar también con la cantidad de amina disponible en las mismas.

En la tabla 4.19 se presenta la cantidad de grupos amino en cada tipo de muestra en mmol/g y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 0,1atm de cada tipo de muestra también en mmol/g, de forma que con estos datos y sabiendo que la reacción de quimisorción a estudio tiene una relación de un mol de amina por cada mol de CO<sub>2</sub> podemos deducir la eficiencia de dicha reacción en cada muestra. Esta eficiencia es del 30% para la muestra amino-funcionalizada con PEI de alto peso molecular mediante el método etanol/agua: GO-PEI.IA. Esto quiere decir que el 30% de los grupos amino existentes en la muestra intervienen en la captura de CO<sub>2</sub>. Mientras que en las demás muestras la eficiencia es menor. Es decir, menos de un tercio de los grupos amino existentes en la muestra son capaces de intervenir en la formación de carbamatos con el CO<sub>2</sub>. Esto se debe a los impedimentos estéricos presentes en la estructura de la muestra. Cabe señalar también que los materiales que más cantidad de amina en mmol/g tienen son los de mayor eficiencia, esto también sucede con los óxidos de grafeno amino-funcionalizados mediante sililación, tabla 4.11 de la sección 4.2.1.2 de este mismo capítulo.

**Tabla 4.19. Eficiencia de la reacción de quimisorción: RNH<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ⇌ RNHCO<sub>2</sub>H.**

<i>Muestra</i>	<i>Cantidad de amina (mmol/g)</i>	<i>CO<sub>2</sub>(0,1atm) mmol/g</i>	<i>Eficiencia (CO<sub>2</sub>/N)</i>
<b>GOAV</b>	--	0,10	--
<b>GO-PEI.IA</b>	4,99	1,49	0,30
<b>GO-PEI.IB</b>	3,27	0,38	0,12
<b>GO-PEI.Q</b>	3,36	0,27	0,08
<b>GO-PEI.Q.EDC</b>	2,46	0,43	0,18

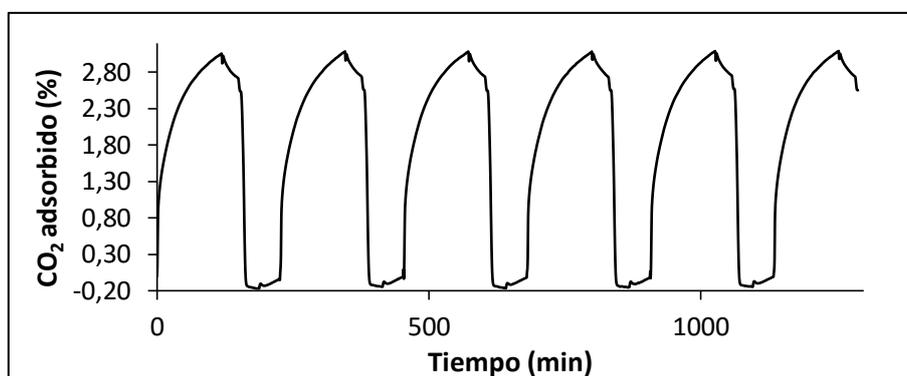
#### 4.2.2.3 Ciclos termogravimétricos

Dentro de la evaluación de estos materiales para la captura de CO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo un estudio de la misma pasando un flujo de gases N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones en una termobalanza. Las muestras elegidas para este estudio han sido las que mejores resultados han mostrado durante su caracterización mediante isothermas de CO<sub>2</sub>, GO-PEI.IA, y su homóloga amino-funcionalizada con PEI de bajo peso molecular, GO-PEI.IB. El procedimiento sobre la realización de estos ensayos se encuentra descrito en la sección 2.3.2.2 del capítulo 2 de este trabajo. Debido a como se han llevado a cabo los ensayos, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en estas condiciones se expresa como porcentaje en peso de los materiales.

En la tabla 4.20 se presentan los porcentajes de adsorción de CO<sub>2</sub> máximos del primer al sexto ciclo, el decimoquinto ciclo, el vigesimoquinto y el quincuagésimo ciclo. Las muestras sometidas a 15 o más ciclos lo fueron en un micro-reactor con los mismos protocolos y posterior análisis en termobalanza, mientras que las muestras sometidas a 6 ciclos o menos lo fueron en la termobalanza tal y como se ha descrito previamente. La muestra GO-PEI.IA mantiene constante su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> hasta al menos el 6º ciclo, mostrando una disminución en su capacidad de adsorción en el 15º ciclo y luego en el 25º ciclo, tras lo que se estabiliza hasta al menos el 50º ciclo. Mientras que en la muestra GO-PEI.IB la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de la muestra se mantiene estable hasta el 25º ciclo, disminuyendo ligeramente al llegar al 50º ciclo. Si se comparan estos resultados con los resultados de los ciclos de regeneración en TG presentados en la tabla 3.12 del capítulo 3 sección 3.1.4.2 de este trabajo sobre los materiales silícicos amino-funcionalizados, se observa que el porcentaje en peso de CO<sub>2</sub> capturado en las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizado es menor. Pero, como contraprestación, la regeneración de estas muestras es más estable en el tiempo, ya que, en las muestras silícicas, el % en peso de CO<sub>2</sub> capturado en cada ciclo comienza a decaer desde el 2º ciclo, y, aquí, se mantiene estable en ciclos consecutivos.

**Tabla 4.20. Porcentaje en masa de la captura de CO<sub>2</sub> (% en peso) mediante termogravimetría de los ciclos 1-6, 15, 25 y 50.**

<i>Muestra</i>	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 1	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 2	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 3	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 4	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 5	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 6	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 15	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 25	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 50
GO-PEI.IA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,8	2,6	2,6
GO-PEI.IB	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7

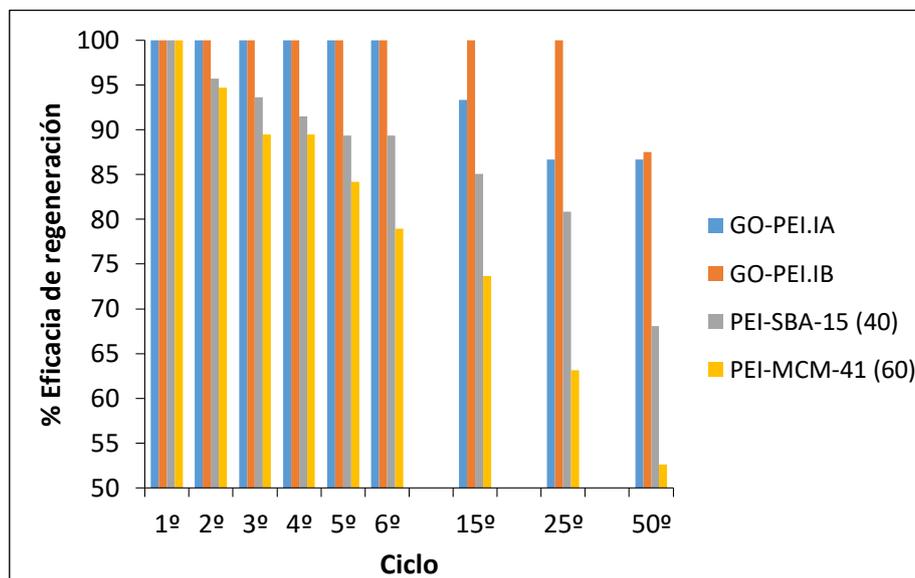


**Figura 4.58. Seis ciclos de captura isoterma a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración de la muestra de óxido de grafeno amino-funcionalizada con PEI, GO-PEI.IA.**

Una representación gráfica de los primeros seis ciclos de captura isoterma a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración de la muestra GO-PEI.IA se refleja en la figura 4.58. En ella se observa una fuerte adsorción de CO<sub>2</sub> durante los primeros minutos del ciclo debido a la quimisorción producida por los grupos amino. Después de esto, se aprecia una

tendencia ascendente continua durante 90min de la captura de CO<sub>2</sub> llegando prácticamente al equilibrio.

La figura 4.59 es una representación gráfica de la estabilidad de regeneración de estos materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados con PEI frente a los resultados de los ciclos de regeneración de TG de los materiales silícicos amino-funcionalizados también con esta molécula. Esta figura muestra cómo, porcentualmente, la eficacia de la captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de óxido de grafeno es mayor ya a partir del segundo ciclo y que las diferencias entre ambos grupos de materiales aumentan según aumenta el número de ciclos.

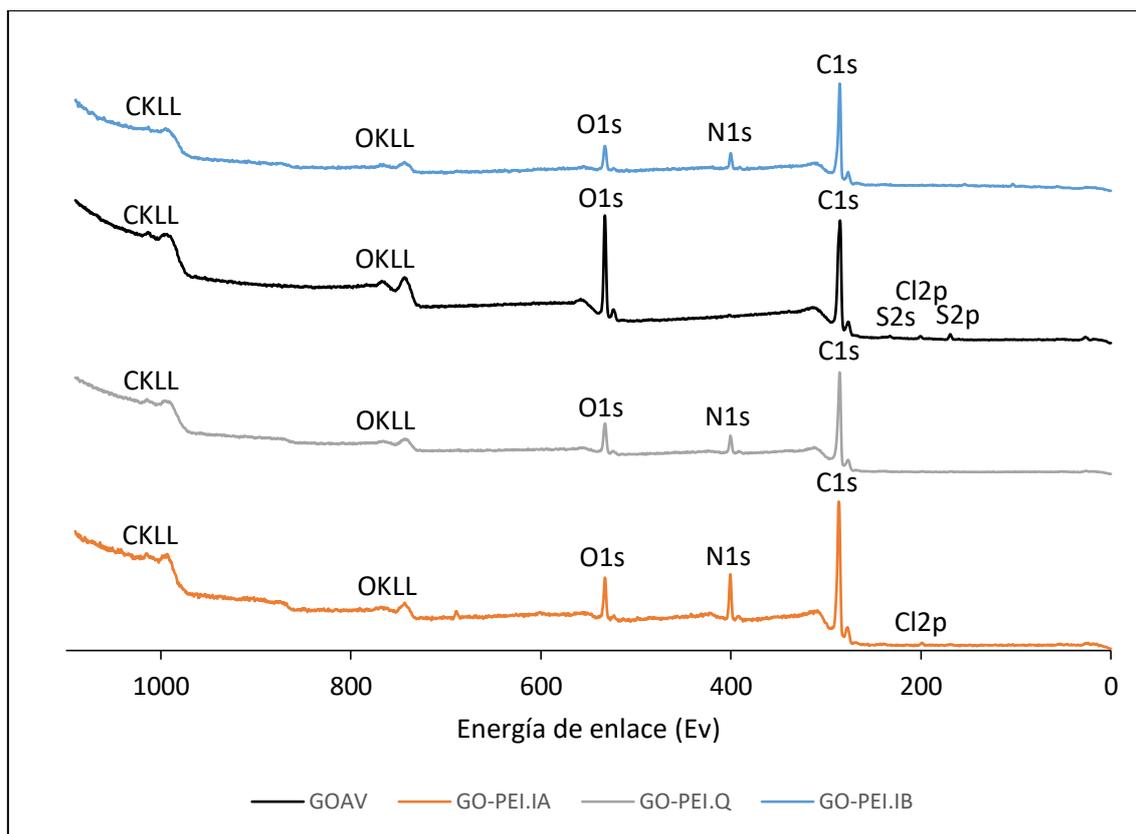


**Figura 4.59. Comparativa de la eficacia en la regeneración para la captura de CO<sub>2</sub> de los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados con PEI, GO-PEI.IA y GO-PEI.IB, y los materiales silícicos amino-funcionalizados también con PEI, PEI-SBA-15 (40) y PEI-MCM-41 (60).**

#### 4.2.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

El análisis por XPS de las muestras amino-funcionalizadas mediante amidación/aminación se encuentra recogido en esta sección. En la figura 4.60 se pueden ver los espectros generales de XPS en el rango de energía de enlace 0-800eV de las muestras GOAV, GO-PEI.IA, GO-PEI.IB y GO-PEI.Q. Dichos espectros de XPS son la representación del número de cuentas por segundo en ordenadas frente a la energía de ligadura en abscisas. La muestra GOAV presenta en su espectro XPS un pico correspondiente al oxígeno (O 1s), otro al carbono (C 1s) y otros tres pequeños picos correspondientes a contribuciones muy pequeñas de azufre y cloro. Como ya se ha comentado con anterioridad, estas contribuciones derivan del proceso de preparación del material y desaparecen en el material funcionalizado. En el material funcionalizado con PEI (GO-PEI.IA, GO-PEI.IB y GO-PEI.Q) aparecen los mismos picos de oxígeno (O 1s) y carbono (C 1s) que en la muestra sin funcionalizar. Además, aparece un pico correspondiente al nitrógeno (N 1s) [Krateva 2019]. Lo que demuestra que

efectivamente se ha producido la funcionalización del óxido de grafeno con la molécula PEI bien sea mediante un método u otro (GO-PEI.IA, GO-PEI.IB y GO-PEI.Q).



**Figura 4.60. Espectros generales XPS de las muestras GOAV (negro), GO-PEI.IA (naranja), GO-PEI.IB (azul) y GO-PEI.Q (gris). Señaladas las bandas de los distintos elementos detectados en ellas.**

Con los datos sobre la composición elemental de estas muestras (tabla 4.21) se calcula la relación carbono/oxígeno de las mismas con ratios de: 3,8 para el óxido de grafeno de partida (GOAV) y 10,6, 12,3 y 8,2 para los óxidos de grafeno amino-funcionalizados (GO-PEI.IA, GO-PEI.IB y GO-PEI.Q respectivamente). De esta forma se comprueba cómo esta relación aumenta al funcionalizar la muestra de óxido de grafeno. Además, se aprecia que el contenido en oxígeno disminuye un 12,6% en la muestra GO-PEI.IA frente a la muestra de óxido de grafeno de partida, GOAV, y un 13,2% y 10,0% en las muestras GO-PEI.IB y GO-PEI.Q respectivamente. Todo ello sugiere una reducción parcial del óxido de grafeno durante su funcionalización.

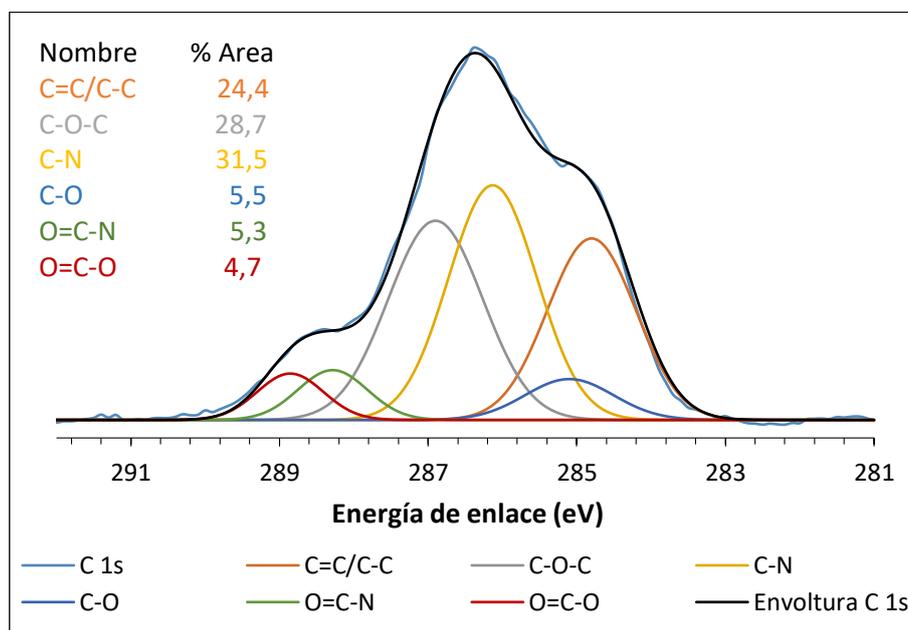
La medida del contenido de nitrógeno de las muestras amino-funcionalizadas es de 11,5% para GO-PEI.IA, 6,1% para GO-PEI.IB y 7,5% para GO-PEI.Q, mientras que la muestra del óxido de grafeno de partida no muestra picos de nitrógeno en su espectro XPS. Esto no solo indica que se ha producido la amino-funcionalización de las muestras sino también que la muestra GO-PEI.IA es la de mayor contenido en nitrógeno y por lo tanto en grupos amino. Esto concuerda con los datos extraídos de las curvas de TG donde también se ve que ese es el material de mayor contenido en nitrógeno (véase sección 4.2.2.2 de este mismo capítulo). Al comparar estos resultados de composición

elemental con los datos calculados a partir de las curvas de TG, los datos numéricos de los porcentajes en masa de nitrógeno de las muestras GO-PEI.IA, GO-PEI.IB y GO-PEI.Q no coinciden. Este mismo fenómeno también se aprecia en los análisis de los resultados de composición elemental de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas con APTMS, sección 4.2.1.4 de este mismo capítulo donde se explican las razones de este fenómeno. Cuando calculamos dicho valor a partir de las curvas de TG el valor es menor.

**Tabla 4.21. Composición elemental, porcentaje atómico, de las muestras GOAV, GO-PEI.IA, GO-PEI.IB y GO-PEI.Q.**

Muestra	Carbono	Oxígeno	Nitrógeno	C/O ratio
GOAV	77,2	20,1	-	3,8
GO-PEI.IA	79,6	7,5	11,5	10,6
GO-PEI.IB	84,7	6,9	6,1	12,3
GO-PEI.Q	82,4	10,1	7,5	8,2

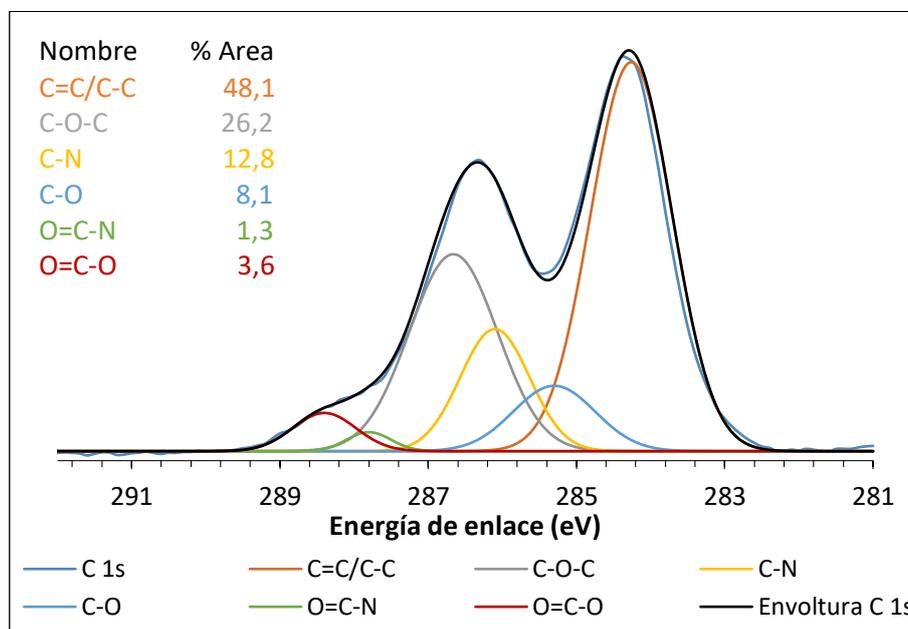
En las figuras 4.61 y 4.62 se muestran los espectros XPS C 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestras GO-PEI.IA y GO-PEI.IB respectivamente. En todas ellas el espectro se ha deconvolucionado en 6 picos correspondientes a carbonos con 6 entornos químicos diferentes.



**Figura 4.61. Espectro C 1s deconvolucionado de la muestra GO-PEI.IA.**

El espectro XPS C 1s de la muestra GO-PEI.IA, figura 4.61, muestra una primera deconvolución centrada a 284,8eV que se corresponde con el entorno C=C/C-C (24,4% atómico), la segunda a 285,1eV se corresponde con C-O (5,5% atómico), la tercera a 286,1eV con C-N (31,5%), la cuarta a 286,9eV con C-O-C (28,7%), la quinta a 288,3eV con N-C=O (5,3% atómico) y por último a 288,9eV O=C=O (4,7% atómico) [Im 2012, Al-Gaashani 2019, Graf 2009, Krasteva 2019, Cai 2019]. Mientras que en el espectro C 1s de la muestra GO-PEI.IB, figura 4.62, se observan los mismo entornos químicos con

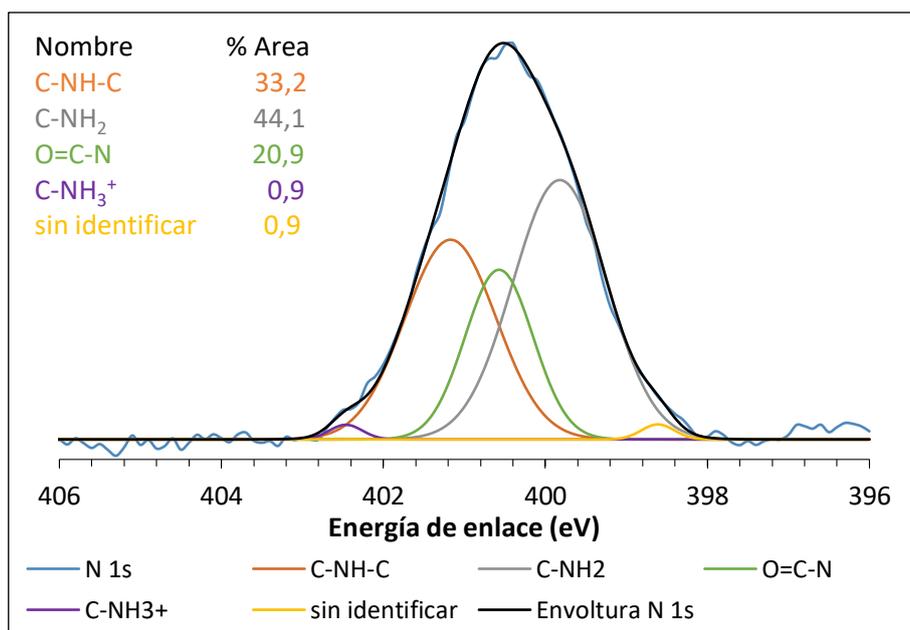
deconvoluciones prácticamente centradas a las mismas energías de enlace pero con porcentajes de área bajo la curva diferentes: centrado a 284,3eV se encuentran los carbonos con entornos C=C/C-C (48,1% atómico), a 285,3 C-O (8,1% atómico), a 286,1eV C-N (12,8% atómico), a 286,7eV C-O-C (26,2% atómico), a 287,8eV N-C=O (1,3% atómico) y a 288,4eV O=C=O (3,6% atómico) [Im 2012, Al-Gaashani 2019, Graf 2009, Krasteva 2019, Cai 2019].



**Figura 4.62. Espectro C 1s deconvolucionado de la muestra GO-PEI.IB.**

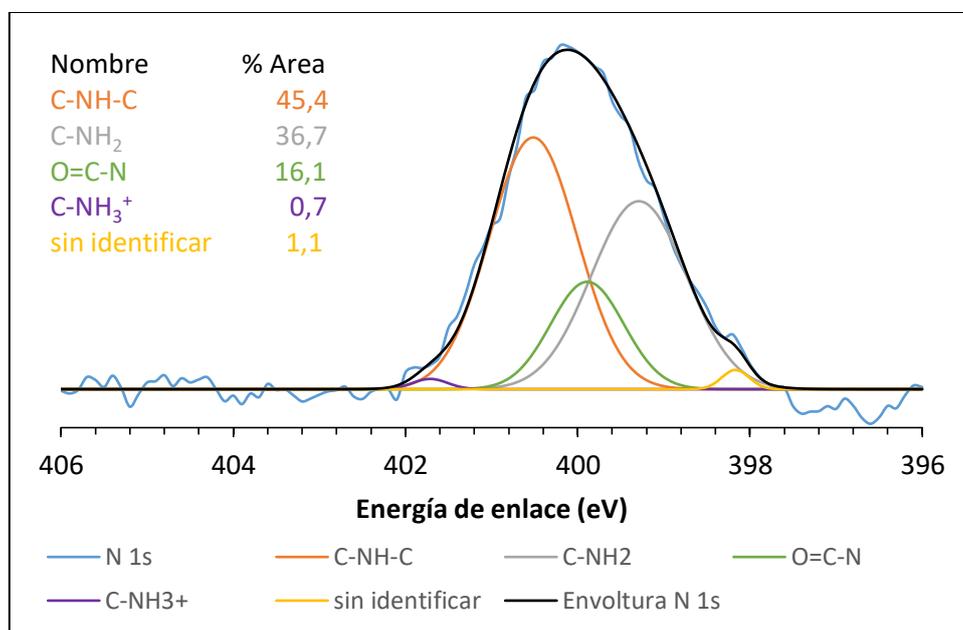
Al comparar los espectros C 1s deconvolucionados de las muestras GO-PEI.IA y GO-PEI.IB se observa que el porcentaje atómico de carbonos sin funcionalizar (C=C/C-C) en la muestra GO-PEI.IA es prácticamente la mitad que en la muestra GO-PEI.IB, que el porcentaje atómico de grupos epóxido se mantiene similar en ambas muestras y que el porcentaje atómico de grupos con presencia de nitrógeno es mucho mayor en la muestra GO-PEI.IA (36,8% atómico frente al 14,1% atómico de la muestra GO-PEI.IB). Todo esto se encuentra relacionado con la naturaleza del polímero usado para la amino-funcionalización del grafeno. Para la muestra GO-PEI.IA se ha utilizado una polietilenimina (PEI) de alto peso molecular mientras que para la GO-PEI.IB se ha utilizado el mismo polímero pero de bajo peso molecular. El alto peso molecular del polímero implica una mayor cantidad de grupos amina primaria y secundaria por molécula lo que se relaciona directamente con la diferencia de porcentajes atómicos con carbonos nitrogenados. Lo mismo sucede con el porcentaje de carbonos sin funcionalizar. Por otro lado, se puede afirmar que los grupos epóxido de la superficie del óxido de grafeno no se ven afectados por la reacción de amino-funcionalización.

Finalmente, en las figuras 4.63 y 4.64 se recogen los espectros XPS N 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestras GO-PEI.IA y GO-PEI.IB. Los espectros de alta resolución de estos materiales se han deconvolucionado en cinco componentes correspondientes a nitrógenos con cinco entornos químicos diferentes.



**Figura 4.63. Espectro N 1s deconvolucionado de la muestra GO-PEI.IA.**

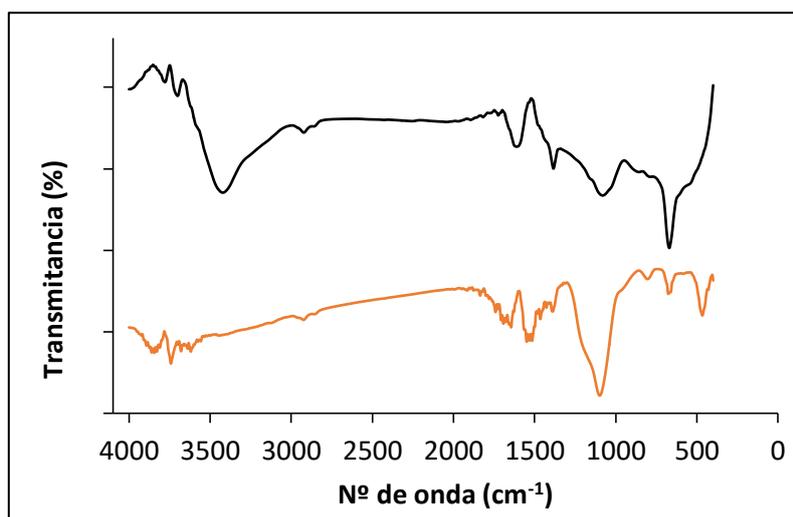
En el espectro N 1s de la muestra GO-PEI.IA, figura 4.63, se observan cinco deconvoluciones centradas a: 398,6eV sin identificar (0,9% atómico), 399,8eV C-NH<sub>2</sub> (44,1% atómico), 400,6eV O=C-N (20,9% atómico), 401,2eV C-NH-C (33,2% atómico) y 402,5eV C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (0,9%) [Ribeiro 2015, Yamada 2014, Cai 2019, Graf 2009, Krasteva 2019]. Por otro lado, en la figura 4.64 se muestran las mismas deconvoluciones ligeramente desplazadas en sus correspondientes energías de enlace y con porcentajes de área bajo la curva diferentes. Estas cinco deconvoluciones se encuentran centradas a: 398,2eV sin identificar (1,1% atómico), 399,3eV C-NH<sub>2</sub> (36,7% atómico), 399,9eV O=C-NH (16,1% atómico), 400,5eV C-NH-C (45,4% atómico) y 401,7eV C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (0,7% atómico) [Ribeiro 2015, Yamada 2014, Cai 2019, Graf 2009, Krasteva 2019].



**Figura 4.64. Espectro N 1s deconvolucionado de la muestra GO-PEI.IB.**

Como ya se sabe, en XPS no existe una relación biunívoca entre la energía de enlace y el grupo funcional concreto al que pertenece. Esta afirmación es especialmente cierta en el caso del espectro N 1s. Ya que, dependiendo de la historia térmica del material, pueden estar presentes unos grupos u otros con energías de enlace coincidentes. En las muestras GO-PEI.IA y GO-PEI.IB, los materiales no han sido sometidos durante su síntesis a temperaturas elevadas, sino que se han funcionalizado a baja temperatura con reacciones de química orgánica habitual. Las aminas primarias y secundarias presentes en el PEI han reaccionado con los grupos ácido carboxílico (O=C-O) de la superficie del óxido de grafeno formando grupos amida (O=C-NH).

#### 4.2.2.5 Espectroscopia infrarroja



**Figura 4.65. Espectros IR de la muestra amino-funcionalizada con PEI (GO-PEI.IA, en naranja) y de la muestra de óxido de grafeno de partida GOAV (en negro).**

El espectro de absorción IR de la muestra amino-funcionalizada con PEI, GO-PEI.IA, se encuentra representado en la figura 4.65 junto al espectro del GOAV. El cambio más llamativo respecto al espectro IR del material de partida, GOAV, se observa en la banda correspondiente a las vibraciones de tensión de los enlaces O-H (cuyo máximo se encuentra en el óxido de grafeno hacia los  $3400\text{cm}^{-1}$ ), la cual se ve muy disminuida, en las muestras amino-funcionalizadas, y se halla solapada con las vibraciones de los enlaces N-H. Esta disminución se debe a que la interacción del GOAV con el PEI no solamente hace disminuir notablemente el agua de hidratación de las muestras sino que, reacciona con los grupos hidroxilos de los ácidos carboxílicos del óxido de grafeno cuyas bandas de tensión o valencia se encuentran en esta región y por tanto han disminuido notablemente. En la banda más intensa del espectro, cuyo máximo se halla hacia  $1095\text{cm}^{-1}$ , se asignan las bandas más significativas correspondientes a los modos de vibración de tensión del enlace C-N, tanto en su forma de amida como de amina situadas sobre  $1190$  (hombro) y  $1095\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Lo que evidencia que la amino-funcionalización ha sucedido, corroborando los resultados encontrados en las secciones 4.2.2.2 y 4.2.2.4. En esta misma e intensa banda, y hacia menores números de onda se detecta un pequeño hombro, que se asignan a vibraciones de tensión de grupos epoxi (C-O-C), grupos cuya existencia fue consignada en los óxidos de grafeno en la sección 4.1.2 y que podrían aun estar presentes después de la funcionalización.

## 4.3 Conclusiones

### *I. En relación con la oxidación del grafito mediante método Hummers' modificado y la posterior formación de óxido de grafeno.*

- i. Los resultados de los espectros IR, de rayos X, Raman y XPS, así como los análisis térmicos y de AFM infieren que la oxidación del grafito y que su exfoliación para obtener óxido de grafeno se ha alcanzado con éxito. En este proceso de oxidación se han formado los siguientes grupos funcionales oxidados: hidroxilos (-OH), carbonilos (-C=O), ácidos carboxílicos (-COOH) y éteres o epoxi (-O-) en el interior del dominio aromático, así como la confirmación de la alteración del esqueleto carbonado por pérdida de aromaticidad.
- ii. El análisis de las imágenes de AFM afirma que los tamaños laterales de los óxidos de grafeno formados en las síntesis de laboratorio mediante Hummers' modificado, GFAO y GPSIO, son menores que en el caso de los grafenos comerciales. Por otro lado, dichos análisis demuestran que el espesor de las láminas de óxido de grafeno, alrededor de 1nm, es coherente con la bibliografía. Además, los resultados mediante TG de la muestra GFAO, manifiestan que la cantidad de óxido de grafito exfoliada a óxido de grafeno es muy pequeña (18,51% del peso de la muestra). Lo cual implica que la síntesis en estas condiciones no es recomendable para preparar las muestras de la presente tesis a partir de ese material. Estos dos hechos motivan seguir trabajando con los óxidos de grafeno comerciales donde el grado de oxidación, tal y como muestran sus espectros XPS, en GOAV es del 54% y el del GOG del 50%.

### *II. En relación al tratamiento del óxido de grafeno con las aminas (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) y polietilenimina (PEI):*

- i. El tratamiento de muestras con APTMS:

Considerando la presencia del pico exotérmico (cuyo intervalo de temperaturas se encuentra entre 270 y 450/490°C) asociado a la descomposición, en atmósfera de aire, de la cadena carbonosa procedente de la molécula de APTMS en los resultados de los análisis TG-DSC y el resto silíceo generado después de la descomposición de la estructura carbonosa durante los tratamientos térmicos por encima de los 800°C; considerando las señales de nitrógeno y silicio presentes en los espectros XPS así como la aparición en los espectros IR de las bandas asociadas a los enlaces N-H, C-N y C-O-Si en las muestras, se concluye que se ha alcanzado con éxito la amino-funcionalización de las mismas mediante este proceso. Paralelamente, la técnica de caracterización de espectroscopia IR pone de manifiesto en las muestras sintetizadas con APTMS la presencia de bandas correspondientes a enlaces N-H (grupos amina o amida) y C-O-Si, lo que infiere que se ha logrado funcionalizar mediante reacciones de sililación el GOAV.

ii. El tratamiento de muestras con PEI:

Considerando la presencia del pico exotérmico asociado a la descomposición, en atmósfera de aire, y las cadenas carbonosas procedentes del PEI en los análisis TG-DSC (entre 220/240 y 415°C); considerando la señal de nitrógeno presente en los espectros de XPS y la aparición en los espectros IR de las bandas asociadas a los enlaces C-NH<sub>2</sub> y O=C-NH, se concluye que la amino-funcionalización del GOAV con PEI se ha logrado con éxito a través de reacciones de amidación.

*III. En relación con la adsorción de CO<sub>2</sub>:*

- i. La caracterización de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas con APTMS y PEI mediante isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> muestra una mejora de la capacidad de adsorción de este gas en relación a las muestras de óxido de grafeno sin tratar. La evaluación de la adsorción frente a la cantidad de nitrógeno presente en las muestras indica una capacidad de adsorción proporcional al número de grupos amino incorporados al óxido de grafeno.
- ii. Cuando se comparan las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados frente a las de los materiales silícicos amino-funcionalizados (evaluados en el capítulo 3 de esta tesis) se pone de manifiesto que los materiales silícicos alcanzan su límite de adsorción a presiones más bajas. Lo que implica que la quimisorción del CO<sub>2</sub> de los materiales de grafeno es más débil. Esto evidencia un efecto conjugativo positivo, del par de electrones libres del nitrógeno del grupo amina con la nube electrónica del sistema  $\pi$  del óxido de grafeno, mientras que en los materiales silícicos esto no sucede.
- iii. Los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados presentan un incremento en la estabilidad de los procesos de regeneración de los ciclos adsorción-desorción del CO<sub>2</sub> respecto a los materiales silícicos amino-funcionalizados evaluados en el capítulo anterior. Lo que conlleva a afirmar que la naturaleza del sustrato, grafeno, sobre el que están incorporados los grupos amino, influye positivamente. Dado que la captura de CO<sub>2</sub> para generar carbamatos es un proceso exotérmico, y la estructura de grafeno/óxido de grafeno facilita la transmisión de calor conservando así porcentajes muy altos de su capacidad de adsorción después de 25 y 50 ciclos de regeneración.

## Referencias

- [Al-Gaashani 2019] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M. A. Atieh. *Ceram. Int.* 45 (2019) 14439-14448.
- [Arifin 2019] N. F. T. Arifin, N. A. N. Zulkipli, N. Yusof, A. F. Ismail, F. Aziz, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, N. A. H. M. Nordin, N. Sazali. *J. Adv. Res. Fluid Mechan. Thermal Sci.* 6661 (2019) 297-305.
- [Bellamy 1975] L. J. Bellamy. *The infra-red spectra of complex molecules*; Ed. Chapman and Hall Ltd, Londres (1975).
- [Buzaglo 2017] M. Buzaglo, I. P. Bar, M. Varenik, L. Shunak, S. Pevzner, O. Regev. *Adv. Mater.* 29 (2017) 1603528.
- [Cai 2019] J. Cai, J. Chen, P. Zeng, Z. Pang, X. Kong. *Chem. Mater.* 31 (2019) 3729-3735.
- [Chaus 2018] A. S. Chaus, X. H. Jiang, P. Pokorný, D. G. Piliptsou, A. V. Rogachev. *Diam. Relat. Mater.* 82 (2018) 137-142.
- [Cuong 2010] T. V. Cuong, V. H. Pham, Q. T. Tran, S. H. Hahn, J. S. Chung, E. W. Shin, E. J. Kim. *Mater. Lett.* 64 (2010) 399-401.
- [Georgitsopoulou 2019] S. Georgitsopoulou, O. Petrai, V. Georgakilas. *Surf. Interface* (2019) Manuscrito Aceptado.
- [Graf 2009] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E.S. Unger. *Surf. Sci.* 603 (2009) 2849-2860.
- [Gregg 1982] S. J. Gregg, K. S. W. Sing. *Adsorption, surface area, and porosity*; Ed. Academic Press, Londres (1982).
- [Haenel 1992] M.W. Haenel. *Fuel* 71 (1992) 1211-1223.
- [Hosseinabadi-Farahani 2015] Z. Hosseinabadi-Farahani, N. M. Mahmoodi, H. Hosseini-Monfared. *Fibers and Polymers* 6 (2015) 1035-1047.
- [Im 2012] H. Im, J. Kim. *Carbon* 50 (2012) 5429-5440.
- [JCPDS] JCPDS-*International Centre for Diffraction Data*. Base de datos de espectros cristalográficos.
- [Krasteva 2019] N. Krasteva, M. Keremidaska-Markova, K. Hristova-Panusheva, T. Andreeva, G. Speranza, D. Wang, M.

- Draganova-Filipova, G. Miloshev, M. Georgieva. *Oxid. Med. Cell. Longev.* (2019).
- [Ma 2013] W. Ma, L. Wu, D. Zhang, S. Wang. *Colloid. Polym. Sci.* 291 (2013) 2765-2773.
- [Mantilla 2010] P. Mantilla Gilart. Universidad de Cantabria. Proyecto Fin de Máster: *Desarrollo de materiales compuestos PCM/matriz base carbono* (2010).
- [Marcano 2010] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour. *ACS Nano* 4 (2010) 4806-4814.
- [Murariu 2010] M. Murariu, A. L. Dechief, L. Bonnaud, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 889-900.
- [Paredes 2008] J. L. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón. *Langmuir* 24 (2008) 10560-10564.
- [Pavia 2015] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. V. Vyvyan. *Introduction to spectroscopy*; 5ª ed., Ed. Cengage Learning, Stamford (2015).
- [Pham 2011] T. A. Pham, J. S. Kim, J. S. Kim, Y. T. Jeong. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 384 (2011) 543-548.
- [Ramanathan 2005] T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, L. C. Brinson. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1290-1295.
- [Rana 2015] S. Rana, S. Maddila, S. B. Jonnalagadda. *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3235-3241.
- [Ribeiro 2015] H. Ribeiro, W. Marcos da Silva, J. C. Neves, H. D. R. Calado, R. Paniago, L. M. Seara, D. M. Camarano, G. G. Silva. *Polym. Test.* 43 (2015) 182-192.
- [Rocha 2017] R. P. Rocha, O. S. G. P. Soares, A. G. Gonçalves, J. J. M. Órfao, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo. *App. Catal: A, Gen.* 548 (2017) 62-70.
- [Shao 2009] L. Shao, Y. P. Bai, X. Huang, Z. F. Gao, L. H. Meng, D. Huang. *J. Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 323-326.
- [Shen 2007] J. F. Shen, W. S. Huang, L. P. Wu, Y. Z. Hu, M. X. Ye. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 1331-1336.
- [Si 2008] Y. Si, E. T. Samulski. *Nano Lett.* 8 (2008) 1679-1682.

- [Singh 2011] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 1178-1271.
- [Varela-Rizo 2010] H. Varela-Rizo, I. Rodriguez-Pastor, C. Merino, I. Martin-Gullon. Carbon 48 (2010) 3640–3643.
- [Xin 2015] Q. Xin, Z. Li, C. Li, S. Wang, Z. Jiang, H. Wu, Y. Zhang, J. Yang, X. Cao. J. Mat. Chem. A 3 (2015) 6629-6641.
- [Yamada 2014] Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo, S. Sato. Carbon 70 (2014) 59-74.
- [Zhang 2014] F. Zhang, H. Jiang, X. Li, X. Wu, H. Li. ACS Catal. 4 (2014) 394-401.



# Capítulo 5.

## Caracterización y amino-funcionalización de composites de sílice/óxido de grafeno

---

### Introducción

El propósito de este capítulo es presentar, analizar y discutir los resultados de caracterizar y evaluar la captura de CO<sub>2</sub> de los composites amino-funcionalizados: sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido. Para ello el capítulo se divide en tres secciones: la primera de ellas corresponde a los resultados de caracterización y su discusión de los materiales sustrato, es decir, sin amino-funcionalizar, la segunda corresponde a los resultados de caracterización y su discusión de estos materiales amino-funcionalizados con APTMS, y, por último, una sección de conclusiones.

### Contenido

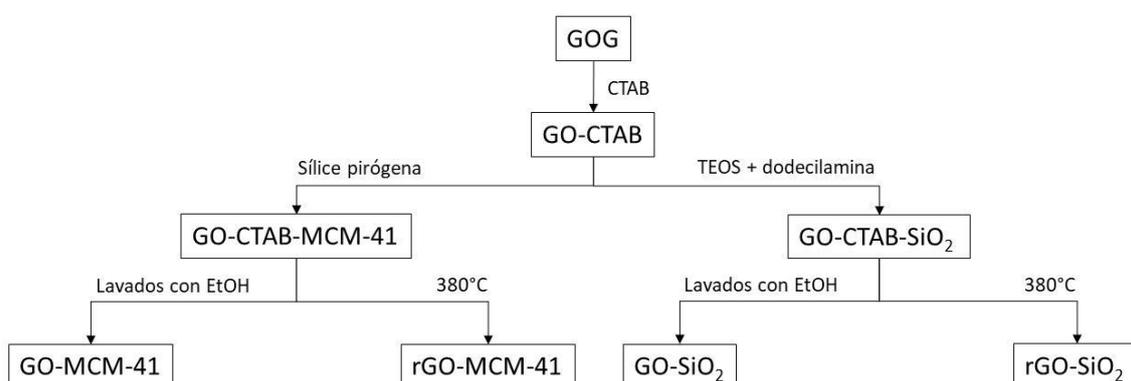
---

5.1 Composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido .....	158
5.1.1 Difracción de rayos X.....	158
5.1.2 Análisis térmicos.....	160
5.1.3 Isotermas de adsorción .....	165
5.1.3.1 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	165
5.1.3.2 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	167
5.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	169
5.1.5 Microscopio electrónico de transmisión .....	171
5.2 Composites de sílice/óxido de grafeno amino-funcionalizados .....	176
5.2.1 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	177
5.2.2 Análisis térmicos y espectrometría de masas.....	179
5.2.3 Ciclos de regeneración .....	183
5.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	185
5.3 Conclusiones .....	189
Referencias.....	192

---

## 5.1 Composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido

El desarrollo de los nuevos materiales está motivado por los resultados obtenidos en la captura de CO<sub>2</sub> de los materiales silíceos y de los óxidos de grafeno amino-funcionalizados discutidos en los capítulos 3 y 4 de este trabajo. Por este motivo, se plantea el desarrollo de un composite de sílice/óxido de grafeno amino-funcionalizado que combine la alta quimisorción a bajas presiones de CO<sub>2</sub> de los materiales silíceos amino-funcionalizados con la alta estabilidad de los óxidos de grafeno amino-funcionalizados en los ciclos de adsorción-desorción. Para ello se generan nuevas estructuras compuestas mesoporosas de sílice intercaladas entre las láminas de óxido de grafeno. La síntesis de estas estructuras se encuentra descrita en la sección 2.2.3.1 del capítulo 2, y en la figura 5.1 se muestra de forma esquemática los distintos pasos de estas síntesis y las muestras generadas durante los mismos.



**Figura 5.1. Esquema de las muestras generadas durante la síntesis de los composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido.**

### 5.1.1 Difracción de rayos X

Inicialmente se ha realizado un análisis por difracción de rayos X de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno con CTAB (GO-CTAB) para examinar si el espacio basal entre láminas de GO cambia al tratarse con el CTAB. En la figura 5.2 se muestra el difractograma de RX de ambas muestras. El difractograma del GOG muestra una estructura en capas con distancias interplanares de 0,79nm entre ellas. La presencia de líneas de difracción en los análisis de rayos X del GO-CTAB vuelve a indicar una estructura laminar. Tras la intercalación del CTAB entre las láminas de GO el espacio entre las mismas aumenta, generándose una distancia entre planos de GO de 3,3nm.

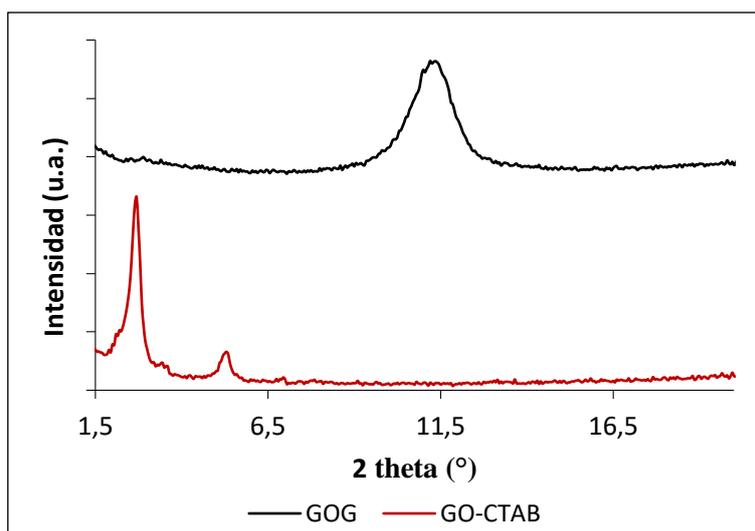


Figura 5.2. Difractograma de XR de la muestra de GO y la de GO-CTAB.

Haciendo uso de la Ley de Bragg y a partir de los datos de los difractogramas del GOG y el GO-CTAB se obtienen las distancias interplanares previamente comentadas y recogidas en la tabla 5.1, así como los ángulos de difracción a los que aparecen las propias líneas de difracción. La muestra GO-CTAB tiene dos picos de difracción frente al único pico de la muestra GOG. El segundo pico corresponde a la reflexión del plano d(002) lo que indica que se trata de una estructura altamente ordenada.

Tabla 5.1. Ángulos de difracción y distancia interplanar de las muestras GO y GO-CTAB.

Muestra	2θ (°)		Distancia interplanar (nm)	
	Máximo (001)	Máximo (002)	d(001)	d(002)
GOG	11,23	-	0,79	-
GO-CTAB	2,68	5,29	3,30	3,34

Todos estos datos vienen a demostrar que el GO-CTAB ha sido sintetizado según lo previsto consiguiendo expandir el espacio interlamilar de las láminas del GOG. En la figura 5.3 se muestra un esquema del proceso de intercalado del CTAB entre las láminas del GOG.

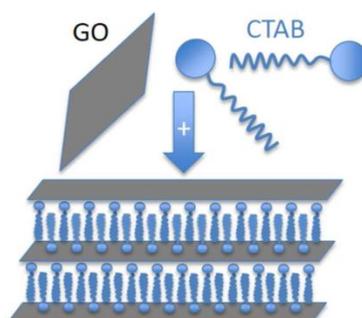


Figura 5.3. Esquema del proceso de intercalado del CTAB en el GOG [Meng 2015].

### 5.1.2 Análisis térmicos

Al igual que en el capítulo 4 de la presente tesis se han realizado análisis TG-DSC de todas las muestras generadas durante la síntesis de los composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido. En este epígrafe se describen y discuten los resultados de estas caracterizaciones.

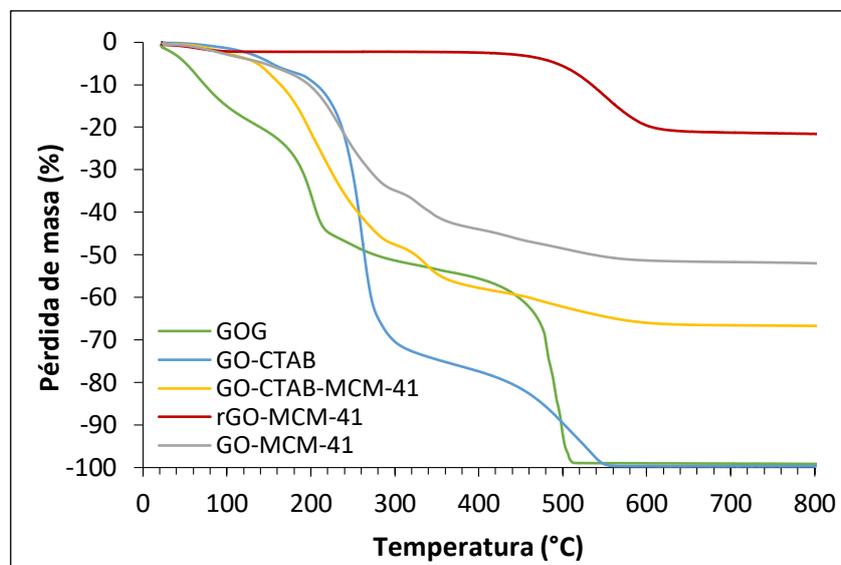


Figura 5.4. Curvas TG de las muestras GOG, GO-CTAB, GO-CTAB-MCM-41, rGO-MCM-41 y GO-MCM-41.

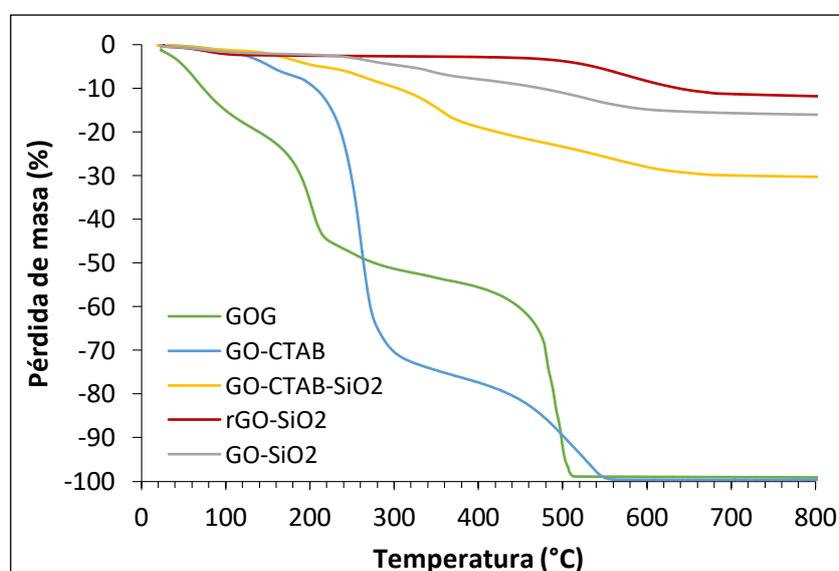
Tabla 5.2. Relación entre el contenido de la estructura carbonosa de óxido de grafeno reducido (rGO) producida durante el tratamiento térmico en los ensayos TG y el contenido de sílice en las muestras GO-CTAB-MCM-41, rGO-MCM-41 y GO-MCM-41.

Muestra	% rGO	% sílice	rGO/sílice
GO-CTAB-MCM-41	9,8	33,3	0,3
GO-MCM-41	8,8	48,0	0,2
rGO-MCM-41	19,3	78,4	0,2

En la figura 5.4 se muestran las curvas TG de las muestras asociadas a la preparación de los composites a partir de sílice pirógena denominados GO-MCM-41 y rGO-MCM-41. Complementariamente a estas, en la figura 5.7 se recogen las curvas DSC de las muestras GO-MCM-41 y rGO-MCM-41. En todas las curvas TG de la figura 5.4 se produce una primera caída endotérmica de masa asociada a la desorción del agua ambiente adsorbida por la superficie de la muestra (20-135°C) y una caída exotérmica de masa final (370-800°C) que corresponde a la combustión de la estructura carbonosa del óxido de grafeno una vez perdidos los grupos funcionales durante las etapas anteriores del tratamiento térmico. Entre los 135°C y los 370°C dependiendo de la muestra, se suceden distintas pérdidas de masa que corresponden a la descomposición térmica-combustión de los compuestos orgánicos que se han utilizado en la síntesis del material y los grupos funcionales de la superficie del mismo. Por último, hay que destacar que la pérdida de masa de las muestras previas al

tratamiento con sílice pirógena (GOG y GO-CTAB) al concluir el ensayo TG es prácticamente total, mientras que en las demás muestras (GO-CTAB-MCM-41, GO-MCM-41 y rGO-MCM-41) no sucede lo mismo. El material no degradado de dichas muestras corresponde a la estructura silícica generada, véase tabla 5.2.

De igual manera, en la figura 5.5 se muestran las curvas de TG de las muestras asociadas a la preparación de los composites a partir de TEOS denominados GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>. Paralelamente al grupo de muestras previamente descrito, en todas estas muestras se observan dos caídas de masa análogas: por un lado se produce una primera caída de masa correspondiente a un pico endotérmico (20-110°C) en sus DSCs (que en esta figura no se muestran pero están recogidos en la figura 5.6), y por otro, una última caída de masa correspondiente a un pico exotérmico (370-800°C). Al igual que en el grupo anterior de muestras, estas dos caídas corresponden respectivamente a la pérdida de agua adsorbida y la descomposición térmica del resto de estructura carbonosa ya reducida del óxido de grafeno. Todas las caídas de masa intermedias corresponden a picos exotérmicos en los que se están produciendo descomposiciones-oxidaciones tanto de los grupos oxigenados de la superficie del óxido de grafeno como del resto de materia orgánica intercalada en los mismos (CTAB y/o dodecilamina).



**Figura 5.5. Curvas TG de las muestras GOG, GO-CTAB, GO-CTAB-SiO<sub>2</sub>, rGO-SiO<sub>2</sub> y GO-SiO<sub>2</sub>.**

Las muestras GO-CTAB-SiO<sub>2</sub>, rGO-SiO<sub>2</sub> y GO-SiO<sub>2</sub>, que contienen una estructura silícica muestran en su curva de TG un resto de material sin descomponer. Este resto corresponde a la masa de dicha estructura silícica. En la tabla 5.3 se recogen los datos de los porcentajes de masa, tanto de la estructura silícica de cada una de estas muestras como, de la estructura carbonosa correspondiente al óxido de grafeno ya reducido tras el tratamiento térmico al que está sometido durante el ensayo TG y la relación entre ambos porcentajes.

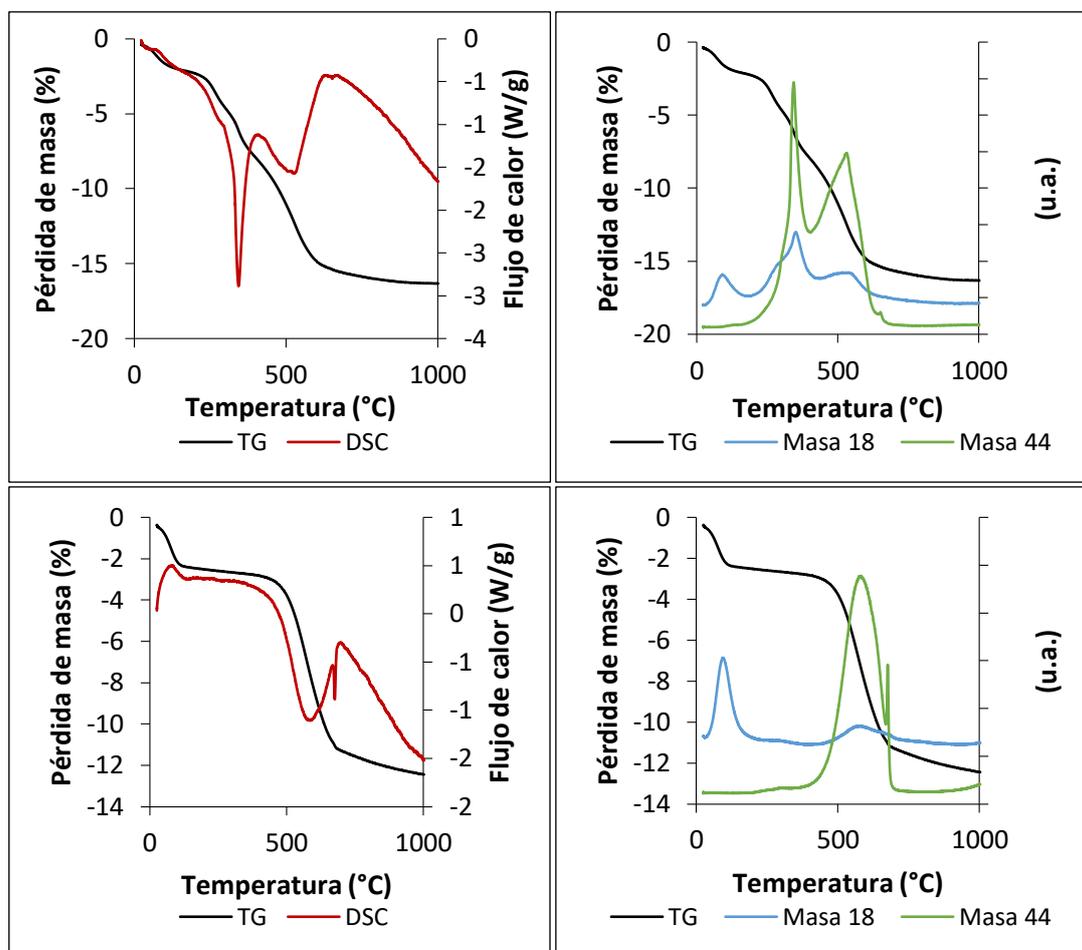
Comparando los datos de las tablas 5.2 y 5.3 se aprecia que las muestras de la familia cuya fuente de silicio ha sido la sílice pirógena contienen proporcionalmente el doble de óxido de grafeno reducido que la familia cuya fuente de silicio ha sido el TEOS.

Además, al fijar la atención sobre la relación entre las proporciones de óxido de grafeno reducido y sílice entre las dos muestras de la misma familia se aprecia que la extracción del CTAB mediante lavados con etanol ha sido más eficaz para el caso de la muestra GO-SiO<sub>2</sub> que para la GO-MCM-41.

**Tabla 5.3. Relación entre el contenido de la estructura carbonosa de óxido de grafeno reducido (rGO) producida durante el tratamiento térmico en los ensayos TG y el contenido de sílice en las muestras GO-CTAB-SiO<sub>2</sub>, rGO-SiO<sub>2</sub> y GO-SiO<sub>2</sub>.**

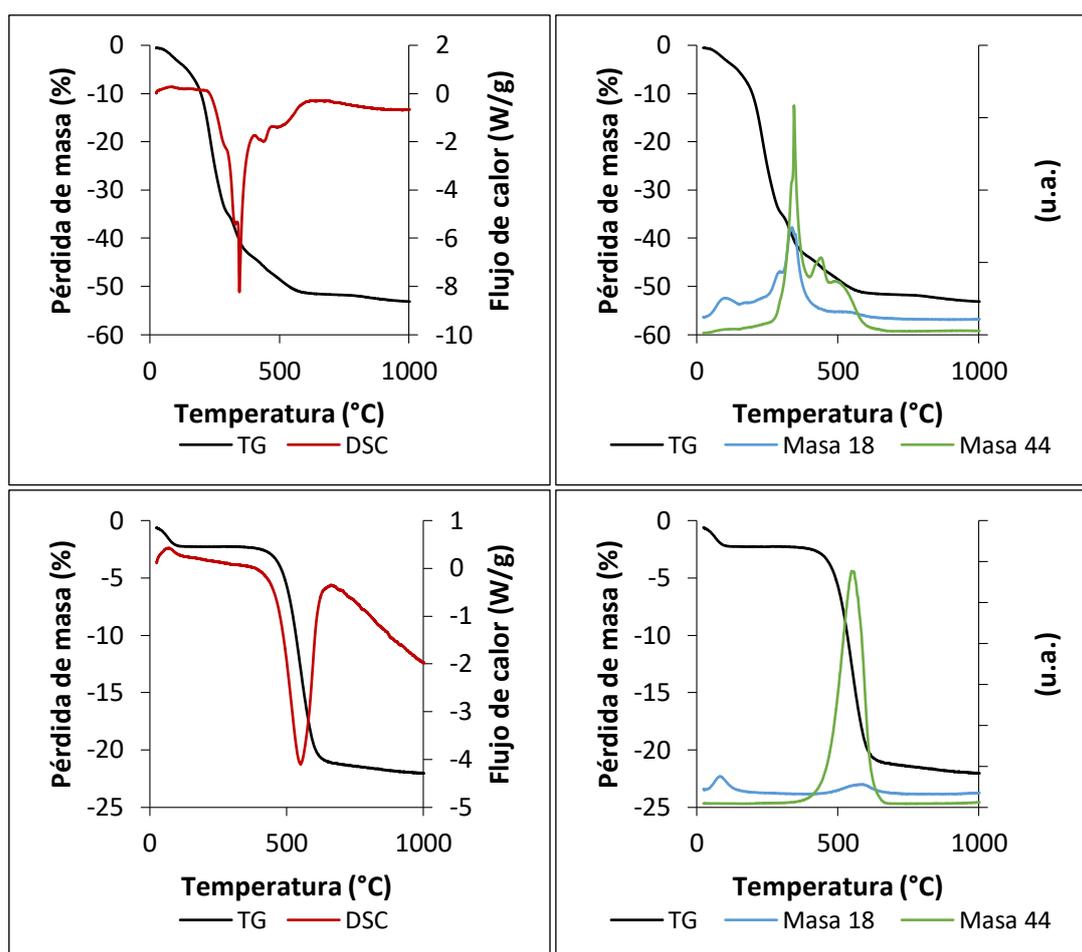
Muestra	% rGO	% sílice	rGO/sílice
GO-CTAB-SiO <sub>2</sub>	12,6	69,7	0,2
GO-SiO <sub>2</sub>	8,6	84,0	0,1
rGO-SiO <sub>2</sub>	9,1	88,2	0,1

A continuación se analizan en detalle los resultados TG-DSC de las muestras finales de ambas familias de composites: GO-SiO<sub>2</sub>, rGO-SiO<sub>2</sub>, GO-MCM-41 y rGO-MCM-41.



**Figura 5.6. Curvas TG (negro) y DSC (rojo) izquierda y curva TG (negro) y seguimiento de las masas 18 (azul) y 44 (verde) derecha, de las muestras: GO-SiO<sub>2</sub> (arriba) y rGO-SiO<sub>2</sub> (abajo).**

Analizando los resultados termogravimétricos de la muestra GO-SiO<sub>2</sub>, véase figura 5.6 arriba, se observan cuatro caídas de masa. La primera, tal y como ya se ha comentado, corresponde a la pérdida de agua adsorbida (2,0%) y a un pico endotérmico. Ambos detalles se comprueban mediante su curva DSC y el seguimiento de las masas 18 (agua) y 44 (dióxido de carbono). Las otras tres caídas de masa corresponden a tres picos exotérmicos con mínimos a 280, 340 y 530°C. Cada una de ellas esta generada por la descomposición de la muestra: descomposición de los diferentes grupos oxigenados de la superficie del óxido de grafeno en torno a 280°C (2,4%), descomposición del CTAB que aún permanece en la muestra a pesar de los repetidos lavados con etanol alrededor de 340°C (3,6%) y la combustión del óxido de grafeno ya reducido en torno a 520°C (8,6%). El residuo sólido recogido en la termobalanza tras este análisis TG-DSC es un polvo blanco (83,4%) que se atribuye al contenido en sílice de la muestra.



**Figura 5.7.** Curvas TG (negro) y DSC (rojo) izquierda y curva TG (negro) y seguimiento de las masas 18 (azul) y 44 (verde) derecha, de las muestras: GO-MCM-41 (arriba) y rGO-MCM-41 (abajo).

De la misma forma, en la propia figura 5.6 abajo se presentan los análisis TG-DSC y el seguimiento de las masas 18 y 44 de la muestra rGO-SiO<sub>2</sub>. En este caso se observa que la curva TG tiene dos caídas de masa. La primera, en el entorno a los 100°C, corresponde a la pérdida de masa del agua adsorbida (2,4%), esto se ve confirmado

con el seguimiento de las masas y con la curva DSC que indica un pico endotérmico. La segunda pérdida de masa corresponde a un pico exotérmico con un mínimo a 580°C (9,1%). Esta pérdida de masa es debida a la combustión del óxido de grafeno reducido presente en la muestra. El polvo blanco presente en la termobalanza al finalizar el ensayo es un 88,5% de la masa inicial de la muestra y se trata de la parte silícica de la misma.

Al comparar ambas curvas de TG, las correspondientes a GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>, se observa que el tratamiento hasta los 380°C elimina, mediante calcinación, el 100% del CTAB presente en la muestra GO-CTAB-SiO<sub>2</sub>, material de partida para la preparación de ambos materiales, mientras que la extracción mediante etanol deja un resto de surfactante en el interior de la estructura porosa. Además, muestra que la extracción mediante etanol preserva los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno, mientras que el tratamiento térmico los elimina parcialmente reduciéndolo a rGO.

Los mismos resultados se aprecian en las curvas TG-DSC y el seguimiento de las masas 18 y 44 de las muestras análogas a estas de la familia sintetizada en paralelo: GO-MCM-41 y rGO-MCM-41, véase figura 5.7.

Por otro lado, en la figura 5.8 se muestra una comparación de las curvas TG de las muestras finales de ambas familias tras la eliminación del CTAB mediante extracción con etanol. En ellas se aprecian las mismas cuatro caídas de masa. La diferencia fundamental entre ambas curvas se encuentra en los porcentajes de resto silícico en cada una de ellas. En el caso de GO-SiO<sub>2</sub> este porcentaje es del 83,4% mientras que para GO-MCM-41 es del 48,0%. Lo que demuestra una proporción mucho mayor de sílice respecto al óxido de grafeno en la muestra GO-SiO<sub>2</sub>.

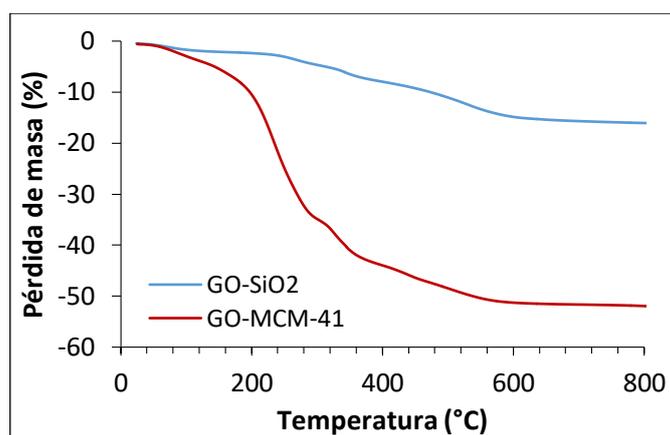
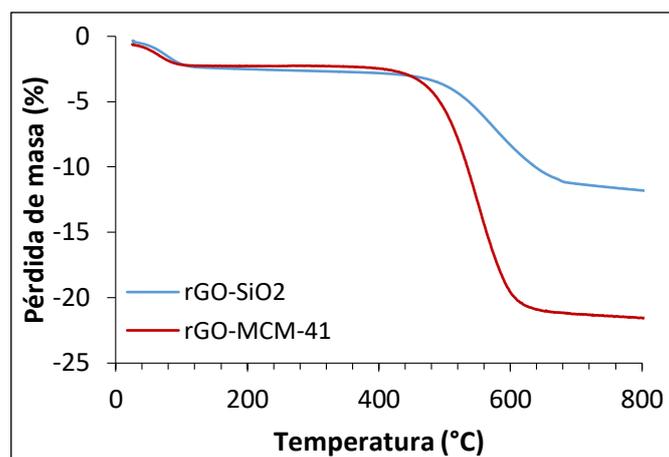


Figura 5.8. Curvas TG de las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y GO-MCM-41.

Lo mismo sucede al comparar las muestras rGO-SiO<sub>2</sub> y rGO-MCM-41, véase figura 5.9, donde ambas curvas presentan las mismas dos caídas de masa y donde su diferencia fundamental radica en la proporción de sílice/rGO: rGO-SiO<sub>2</sub> muestra un porcentaje de resto silícico del 88,2% mientras que rGO-MCM-41 posee un 78,4%.



**Figura 5.9. Curvas TG de las muestras rGO-SiO<sub>2</sub> y rGO-MCM-41.**

También se observa que la familia de muestras sintetizadas a partir de sílice pirógena tiene una mayor proporción de material grafénico y, por lo tanto, una menor proporción de material silícico que la familia de las muestras sintetizadas a partir de TEOS. La relación entre material grafénico y material silícico de las muestras GO-MCM-41 y rGO-MCM-41 es del doble que en las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>, véanse tablas 5.2 y 5.3.

### 5.1.3 Isotermas de adsorción

#### 5.1.3.1 Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

Para evaluar la superficie de los materiales compuestos de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido se han realizado isotermas de N<sub>2</sub> a las muestras: GO-MCM-41, rGO-MCM-41, GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>. En este apartado se encuentran recogidas y analizadas dichas evaluaciones.

En la figura 5.10 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y la distribución de tamaño de poro de las muestras GO-MCM-41 y rGO-MCM-41. Se trata de isotermas tipo IV, características de materiales mesoporosos [Sing 1985], con un pequeño ciclo de histéresis que se puede atribuir a espacios entre agregados de partículas. Además, en la figura 5.10 se observa también la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> del MCM-41, y, la distribución de tamaño de poro del material utilizado y analizado en el capítulo 3 de la presente tesis. Las isotermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro de estos composites sugieren una estructura similar al MCM-41 [González 2009].

Además, la distribución de tamaño de poro mediante el método BJH [Barret 1951] indica que el tamaño de poro más frecuente ( $D_0$ ) es de 2,6nm en la muestra rGO.MCM-41 y de 2,8nm en la MCM-41. Esto pone de manifiesto la presencia de mesoporos [Serrano 2018], con un ancho de distribución de tamaño de poro mucho más homogéneo en la MCM-41, figura 5.10 izquierda.

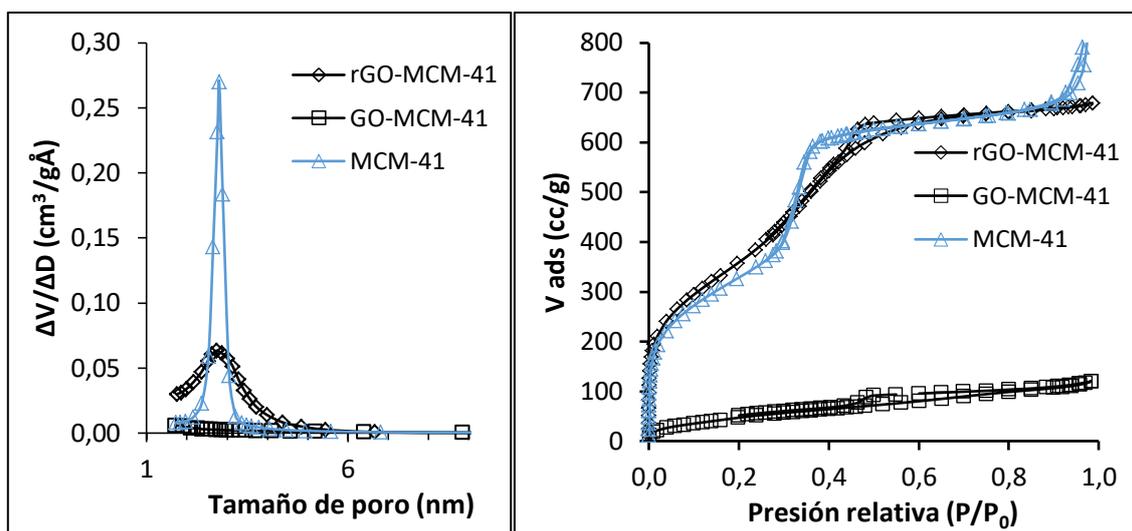


Figura 5.10. Distribución de tamaño de poro (izquierda) e isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (derecha) de las muestras GO-MCM-41 y rGO-MCM-41 comparadas con la isoterma de la muestra MCM-41.

Por otra parte, en la figura 5.11 se observan tanto las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> como la distribución de tamaño de poro de las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>. Al igual que en la familia de muestras de la figura 5.10, se trata de isothermas tipo IV [Sing 1985] con ciclo de histéresis, pero en este caso un ciclo de histéresis tipo III característico de poros laminares o tipo sándwich. Además, se aprecia un incremento de la adsorción de N<sub>2</sub> prácticamente lineal en el rango de presiones relativas de 0,03-0,25, que es un signo de poros de tamaños entre 1,5 y 3,0nm. De igual manera, la distribución de tamaño de poro realizada mediante el método BHJ [Barret 1951] indica la presencia de mesoporos [Serrano 2018] de diámetro de poro más frecuente de 2,3nm para la muestra GO-SiO<sub>2</sub> y de 2,7nm para rGO-SiO<sub>2</sub>.

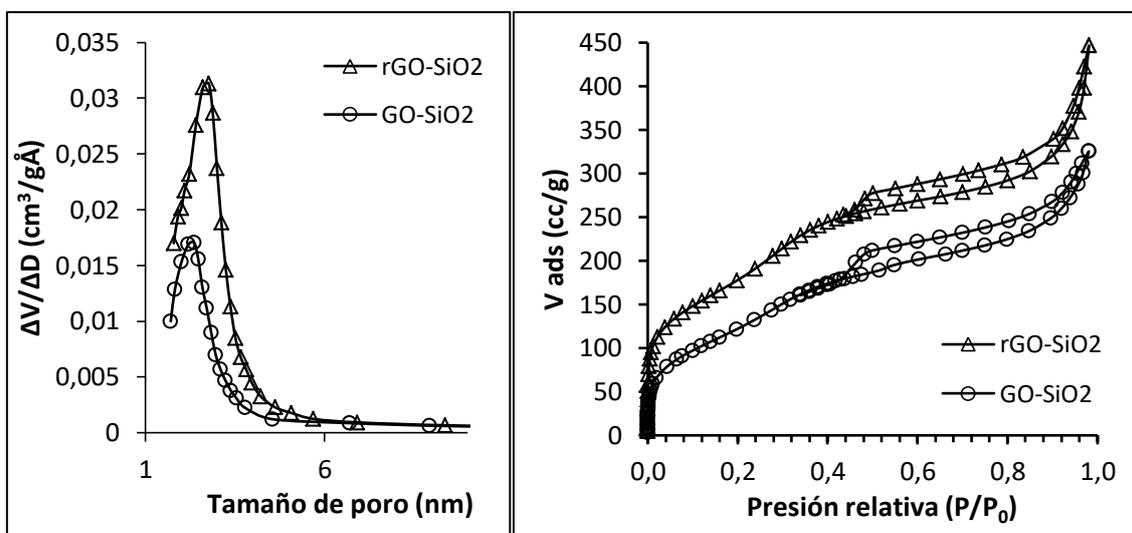


Figura 5.11. Distribución de tamaño de poro (izquierda) e isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (derecha) de las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>.

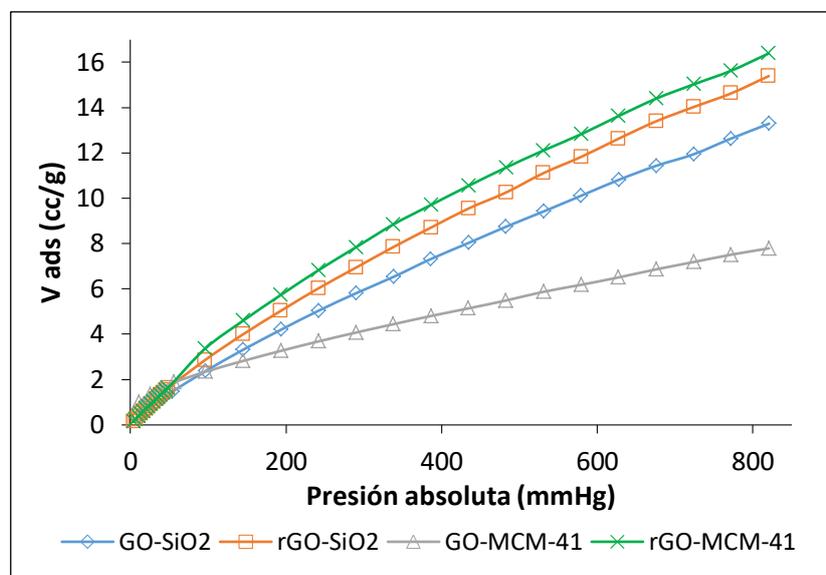
En ambas parejas de muestras la superficie específica, que ha sido calculada mediante el método BET [Gregg 1982], es mayor en la del óxido de grafeno reducido. Esto es debido a la cantidad de surfactante, CTAB, que es eliminado con cada método, tratamiento térmico o extracción con etanol. Ya que, tal y como muestran los análisis TG-DSC el tratamiento térmico elimina el 100% de dicho surfactante mientras que, en la extracción con etanol no se consigue eliminar por completo de las muestras. En las muestras donde este surfactante está presente en los poros, estos están parcialmente ocupados por él de forma que la superficie específica disminuye. Además, la muestra de mayor superficie específica es la rGO-MCM-41 que a pesar de tener un alto contenido en sílice no es la muestra con la mayor proporción de SiO<sub>2</sub>. En la tabla 5.4 se recogen estos parámetros además del volumen y el diámetro de poro más frecuente o moda (D<sub>0</sub>).

**Tabla 5.4. Parámetros de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> (superficie específica, S<sub>BET</sub>, volumen de poro, V<sub>poro</sub>, diámetro de poro más frecuente, D<sub>0</sub>) y contenido en sílice de las muestras GO-MCM-41, rGO-MCM-41, GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>.**

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>0</sub> (nm)	% SiO <sub>2</sub>
MCM-41	1202	1,30	2,8	100,0
GO-MCM-41	166	0,18	-	48,0
rGO-MCM-41	1271	1,06	2,6	78,4
GO-SiO <sub>2</sub>	446	0,51	2,3	84,0
rGO-SiO <sub>2</sub>	710	0,69	2,7	88,2

### 5.1.3.2 Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los materiales GO-MCM-41, rGO-MCM-41, GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub> se evalúa a través de isotermas de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente.



**Figura 5.12. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras GO-SiO<sub>2</sub>, rGO-SiO<sub>2</sub>, GO-MCM-41 y rGO-MCM-41.**

La figura 5.12 muestra los resultados de dichas isotermas de CO<sub>2</sub>. Se trata de adsorciones prácticamente lineales que se asemejan en su forma a las isotermas de CO<sub>2</sub> realizadas para los materiales MCM-41 y SBA-15, analizados en el capítulo 3 sección 3.1.4.1 de la presente tesis, aunque con capacidades de adsorción a altas presiones algo menores pero del mismo orden. Por otro lado, si comparamos estos resultados con los de las isotermas de CO<sub>2</sub> de óxidos de grafeno comentadas en el capítulo 4 sección 4.1.6.2, se observa que, en este caso, se pierde la forma de isoterma tipo I pero aumenta su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a cualquier presión.

En la tabla 5.5 se recogen los resultados sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> tanto de los materiales silícicos evaluados en el capítulo 3, como de los óxidos de grafeno del capítulo 4, como de los materiales a estudio de este capítulo, todos ellos antes de su amino-funcionalización. Tal y como se observa en dicha tabla los valores de adsorción de CO<sub>2</sub> a 1atm de los materiales sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido se encuentran en valores de adsorción medios entre los resultados de los materiales silícicos y los óxidos de grafeno. La capacidad de adsorción mediante fisorción de este tipo de materiales depende de sus propiedades texturales y su morfología, esto permite dilucidar relaciones estructura/adsorción. La relación entre superficie BET y capacidad de adsorción en este caso no es directa, ya que la alta porosidad y su morfología son también factores principales a tener en cuenta [Nocito 2020].

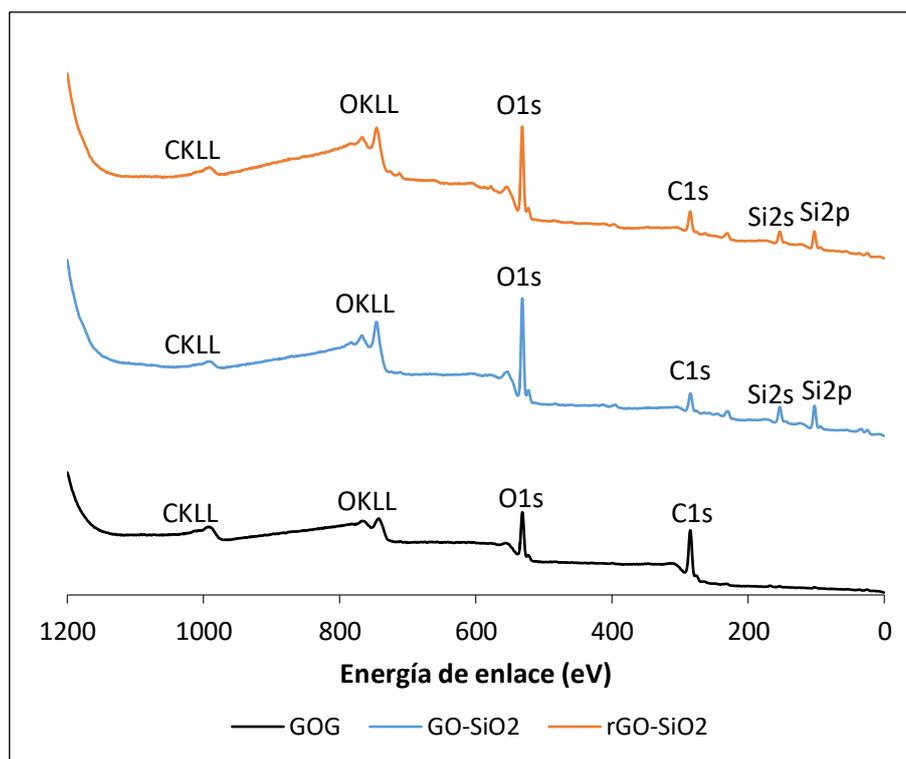
**Tabla 5.5. Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras MCM-41, SBA-15, GFAO, GOG, GOAV, GO-MCM-41, rGO-MCM-41, GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub> a presiones de 1atm y 0,1atm, obtenidas de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C.**

Muestra	CO <sub>2</sub> (1,0atm)	CO <sub>2</sub> (0,1atm)
	cm <sup>3</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g
<b>MCM-41</b>	20,7	2,1
<b>SBA-15</b>	20,8	3,5
<b>GFAO</b>	6,2	3,4
<b>GOG</b>	5,7	2,3
<b>GOAV</b>	4,2	2,3
<b>GO-MCM-41</b>	7,3	2,1
<b>rGO-MCM-41</b>	15,3	2,5
<b>GO-SiO<sub>2</sub></b>	12,3	1,9
<b>rGO-SiO<sub>2</sub></b>	14,3	2,2

Entre las parejas de materiales sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido la adsorción es mayor, y con un ajuste más lineal, en los que tienen el óxido de grafeno reducido. Siendo el rGO-SiO<sub>2</sub> el de mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. La linealidad de estas isotermas indica una adsorción exclusiva mediante mecanismos de fisorción, incrementándose la adsorción en multicapa y, de forma lineal, al incrementarse la presión de gas, por tanto, siendo la pendiente función del área superficial del material.

### 5.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

A continuación se muestran y discuten los análisis de espectroscopia de electrones emitidos por rayos X (XPS) de las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>



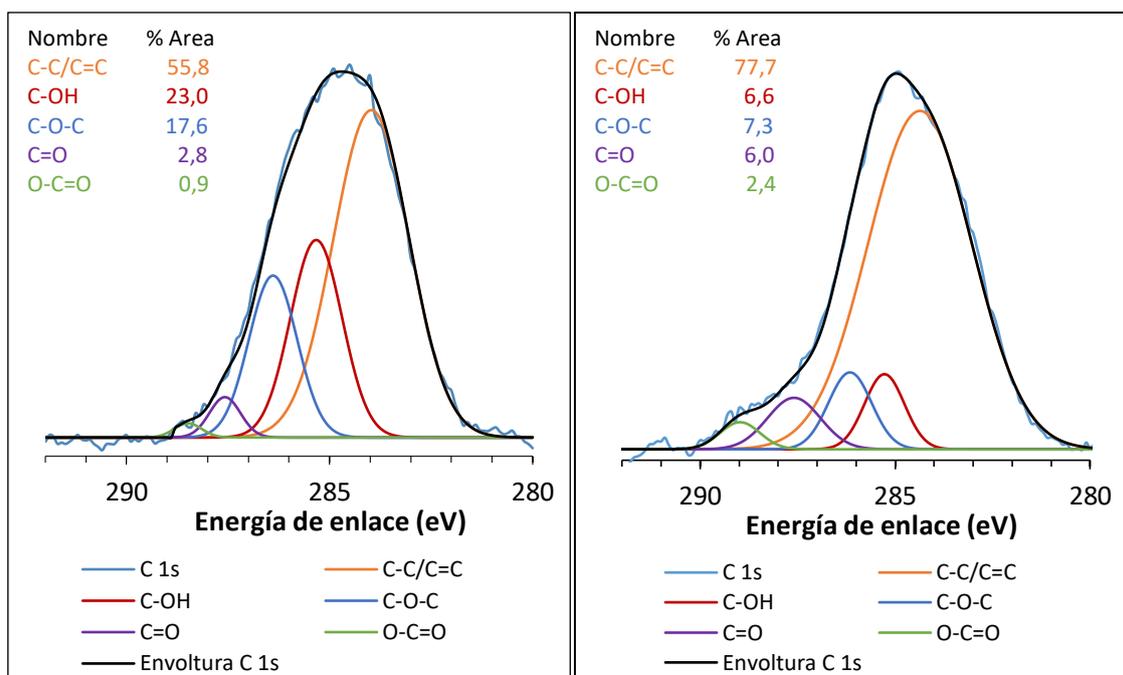
**Figura 5.13. Espectros XPS generales de GOG, GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>.**

La figura 5.13 muestra los espectros XPS generales de estas muestras y de su óxido de grafeno de partida, GOG. El espectro XPS del GOG presenta un pico correspondiente al oxígeno (O 1s) y otro correspondiente al carbono (C 1s), tal y como se encuentra detallado en la sección 4.1.7 del capítulo 4, sin presencia de picos asignados al silicio. En los materiales sintetizados con este óxido de grafeno y TEOS como precursor de la sílice aparecen, además de estos dos picos, otros dos picos correspondientes al silicio (Si 2s y Si 2p) [Chaus 2018, Krasteva 2019].

De esta forma se obtienen la composición química atómica de estas muestras, véase tabla 5.6. El GOG está mayoritariamente compuesto de carbono (84,2% atómico) y oxígeno (15,8% atómico), mientras que las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub> están compuestas de carbono (28,3 y 31,5% atómico respectivamente), oxígeno (36,3 y 43,2% atómico respectivamente) y silicio (35,4% y 25,3% atómico respectivamente).

**Tabla 5.6. Composición elemental, porcentaje atómico, de las muestras GOG, GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>.**

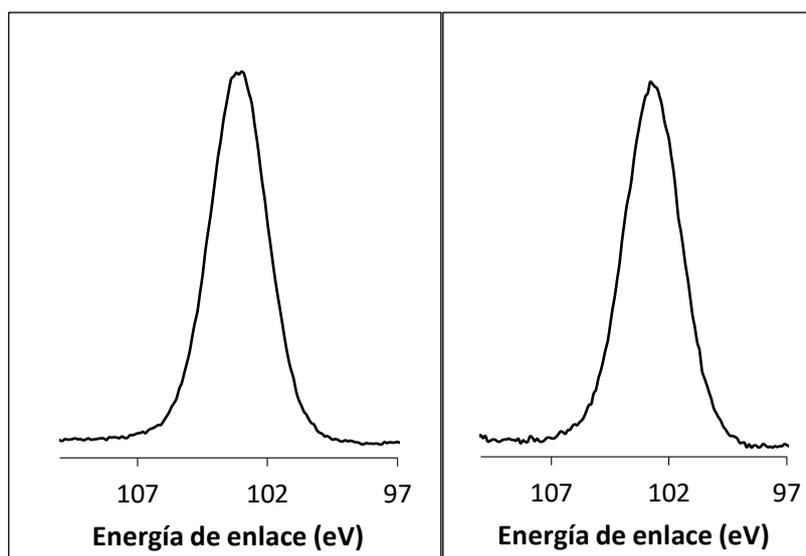
Muestras	Carbono	Oxígeno	Silicio
GOG	84,2	15,8	-
GO-SiO <sub>2</sub>	28,3	36,3	35,4
rGO-SiO <sub>2</sub>	31,5	43,1	25,4



**Figura 5.14. Espectros XPS C 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestra GO-SiO<sub>2</sub> (izquierda) y rGO-SiO<sub>2</sub> (derecha).**

En la figura 5.14 se muestran los espectros XPS C 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestra GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>. En ellos se puede evaluar el estado químico de los elementos y la presencia de distintos grupos funcionales en las muestras. Los picos C 1s deconvolucionados asignados a los enlaces C-C/C=C (284,0 y 284,4eV respectivamente), C-OH (285,3eV), C-O-C (286,4 y 286,2eV respectivamente), C=O (287,6eV) y O-C=O (288,5 y 289,0eV respectivamente) [Al-Gaashani 2019, Cai 2019, Chaus 2018]. Cada pico deconvolucionado tiene su porcentaje de área de pico correspondiente. Estos porcentajes de área muestran cuanto porcentaje de carbono corresponde a cada grupo funcional. Tal y como es de esperar, el GO-SiO<sub>2</sub> tiene más grupos funcionales de carbono oxigenados que el rGO-SiO<sub>2</sub>, 44,3% frente al 22,3%. Esto se debe a la reducción parcial del óxido de grafeno durante el tratamiento térmico para producir la muestra rGO-SiO<sub>2</sub>. Tratamiento al que el GO-SiO<sub>2</sub> no ha sido sometido, ya que en este caso se ha procedido a la eliminación del CTAB mediante extracción con etanol.

Por último, señalar que el espectro XPS de alta resolución del pico Si 2p tanto del GO-SiO<sub>2</sub> como del rGO-SiO<sub>2</sub> únicamente muestra una deconvolución a 103,0eV que corresponde al enlace Si-O [Chaus 2018], véase figura 5.15. Tanto esta deconvolución, como las realizadas en los espectros XPS de alta resolución del C 1s demuestra que en estos materiales no existe una interacción química entre los carbonos de las estructuras gráficas y el silicio de la sílice.



**Figura 5.15. Espectros XPS C 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestra GO-SiO<sub>2</sub> (izquierda) y rGO-SiO<sub>2</sub> (derecha).**

### 5.1.5 Microscopio electrónico de transmisión

El uso de la microscopía electrónica de transmisión permite la visualización de las estructuras de estos materiales. En las figuras 5.16 y 5.17 se muestran varias imágenes TEM a distintos aumentos de las muestras GO-MCM-41 y rGO-MCM-41 respectivamente. En ellas se distingue una estructura porosa homogénea similar a la estructura del MCM-41 donde las láminas de óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido se encuentran distribuidas aleatoriamente, lo que concuerda con los resultados de los análisis de las isotermas de N<sub>2</sub>, apartado 5.1.3.1 de este mismo capítulo. Las isotermas de estas muestras tienen una forma similar a las isotermas del MCM-41.

Por otro lado, en las figuras 5.18 y 5.19 se recogen distintas imágenes TEM de las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub> respectivamente. En dichas imágenes se observa que la estructura mesoporosa de la sílice ha crecido entre las láminas de óxido de grafeno. La distancia interplanar entre láminas de grafeno es regular y las láminas de óxido de grafeno se sitúan de forma plano-paralela, tal y como se puede ver claramente en las imágenes de TEM. Además, el espacio interplanar se encuentra alrededor de los 25nm.

Por otro lado, en las figuras 5.20 y 5.21 se muestran los resultados de los análisis EDX de distintos puntos de las muestras GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>. Dichos puntos se encuentran localizados en las figuras 5.18 y 5.19 respectivamente. Los resultados de estos análisis indican que la composición de la muestra, tal y como se observa en los análisis XPS, es de carbono, oxígeno y silicio. En alguno de estos análisis también se observa un pico correspondiente al cobre, se trata del material soporte de las muestras para el análisis con esta técnica.

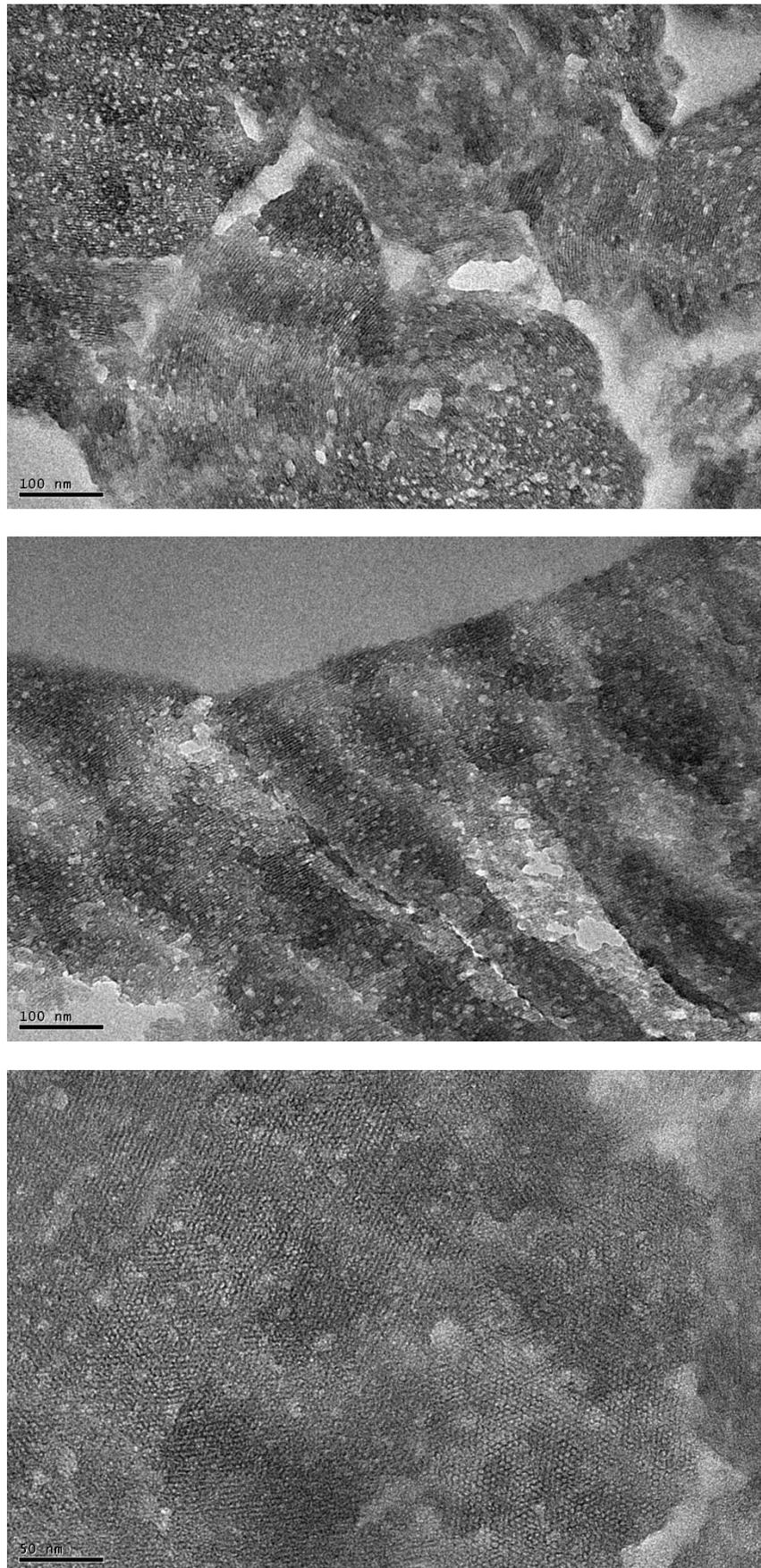
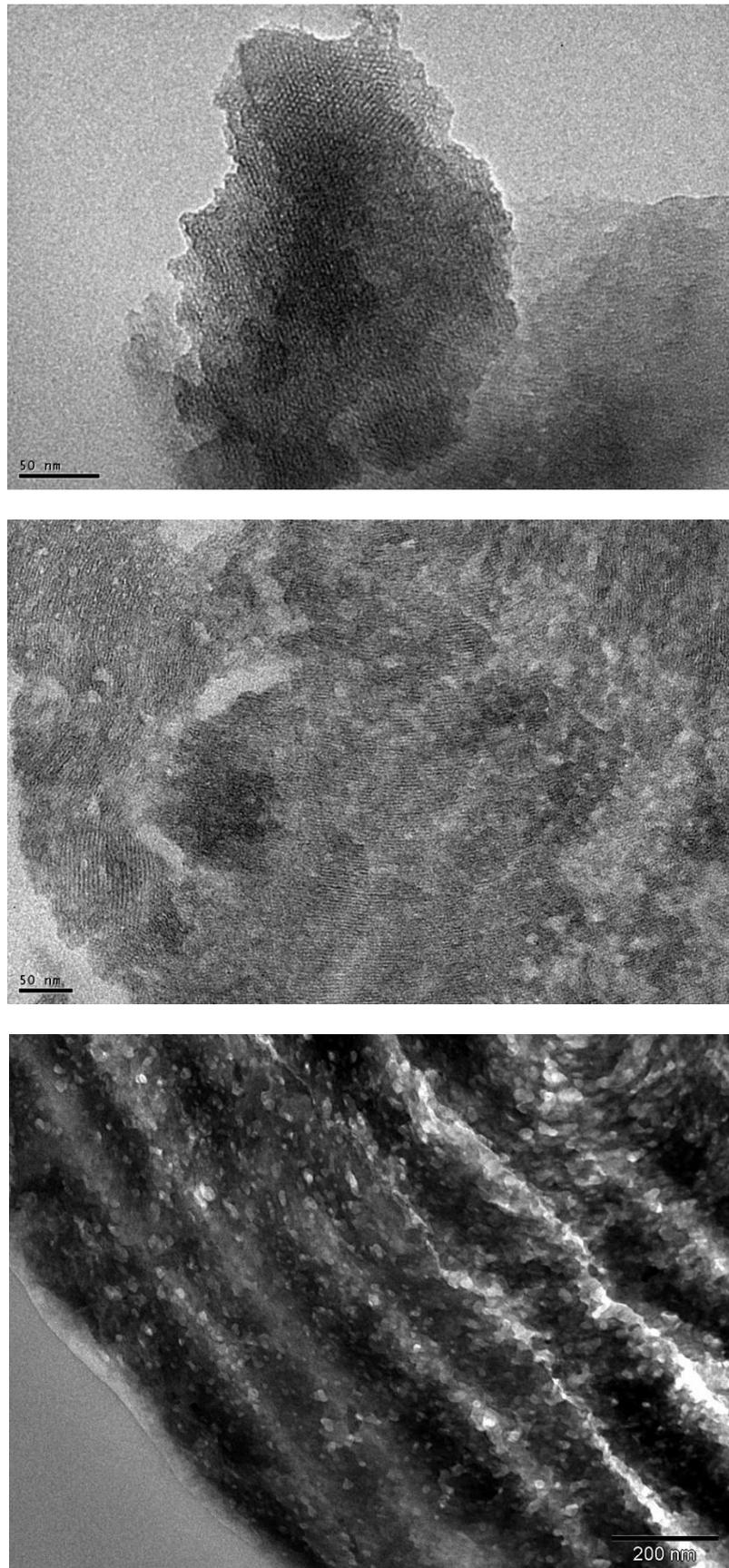
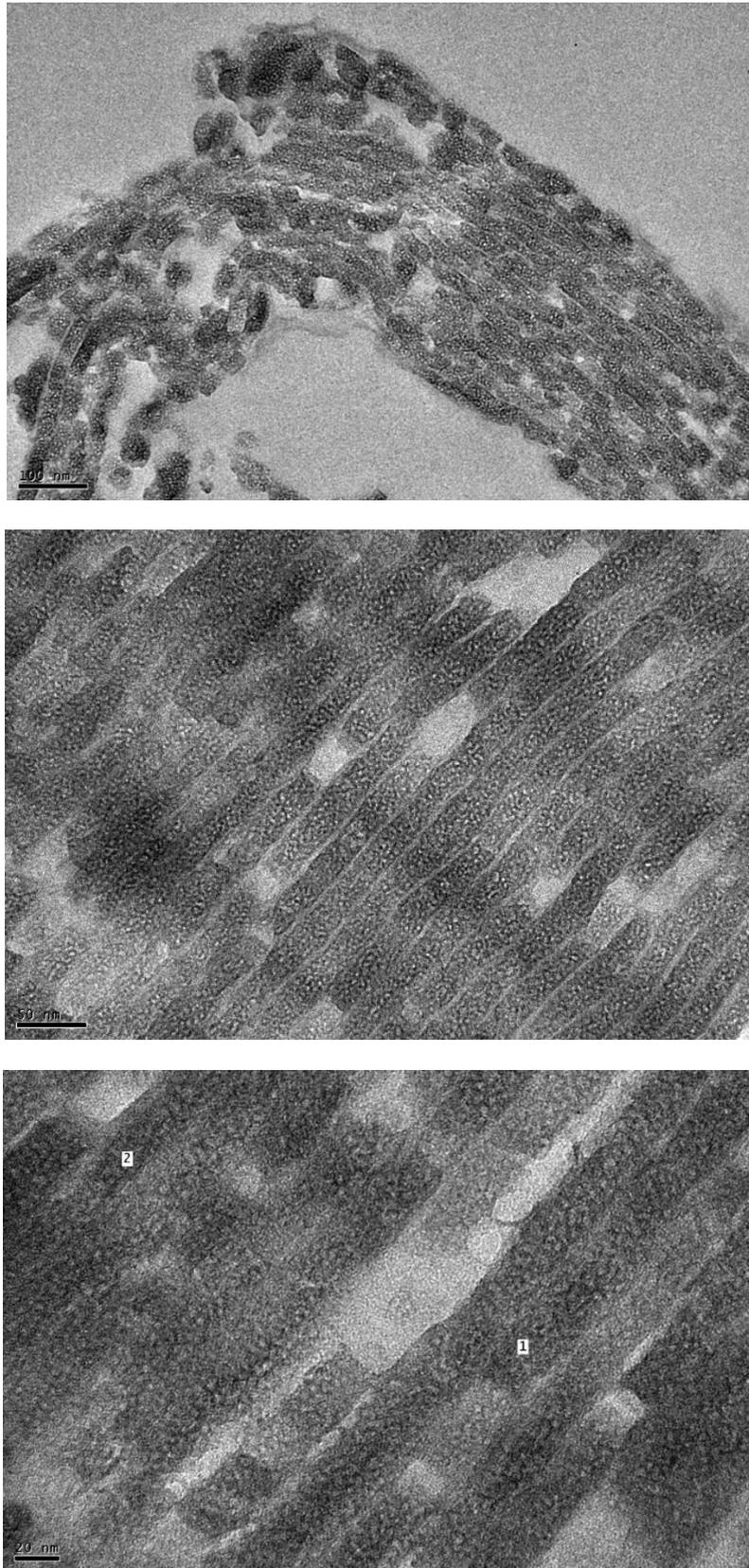


Figura 5.16. Imágenes TEM a distintos aumentos de la muestra GO-MCM-41.



**Figura 5.17. Imágenes TEM a distintos aumentos de la muestra rGO-MCM-41.**



**Figura 5.18.** Imágenes TEM a distintos aumentos de la muestra GO-SiO<sub>2</sub>. Los puntos 1 y 2 indicados en la última imagen son los lugares donde se han tomado las medidas EDX de la figura 5.20.

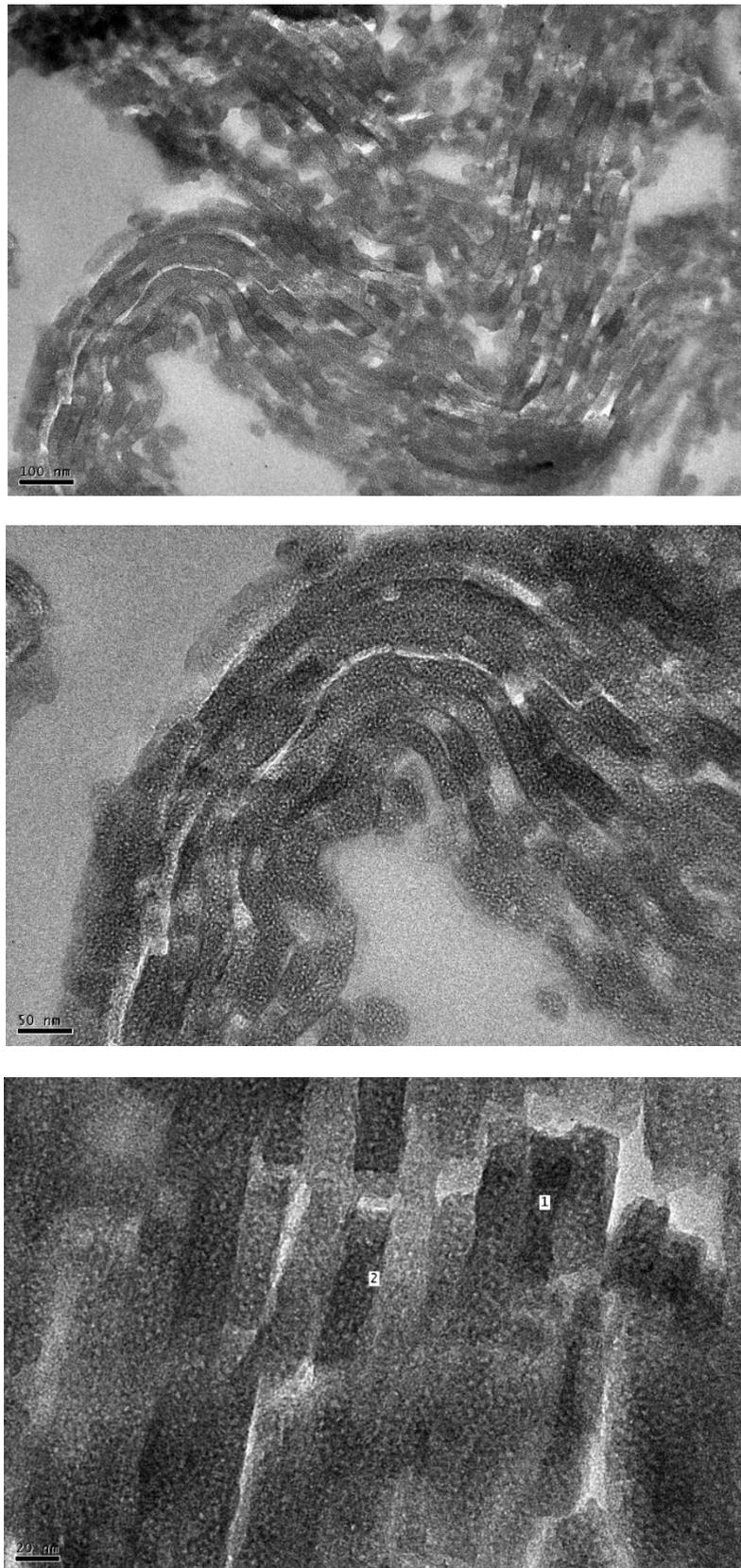


Figura 5.19. Imágenes TEM a distintos aumentos de la muestra rGO-SiO<sub>2</sub>. Los puntos 1 y 2 indicados en la última imagen son los lugares donde se han tomado las medidas EDX de la figura 5.21.

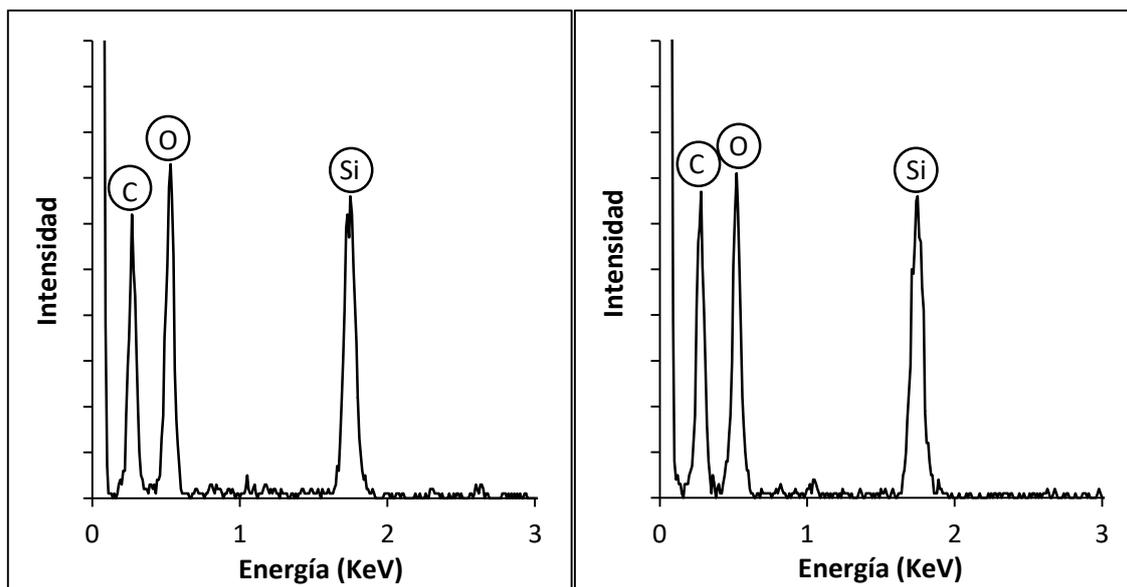


Figura 5.20. Resultados EDX de los puntos 1 (izquierda) y 2 (derecha) de la última imagen de la figura 5.18.

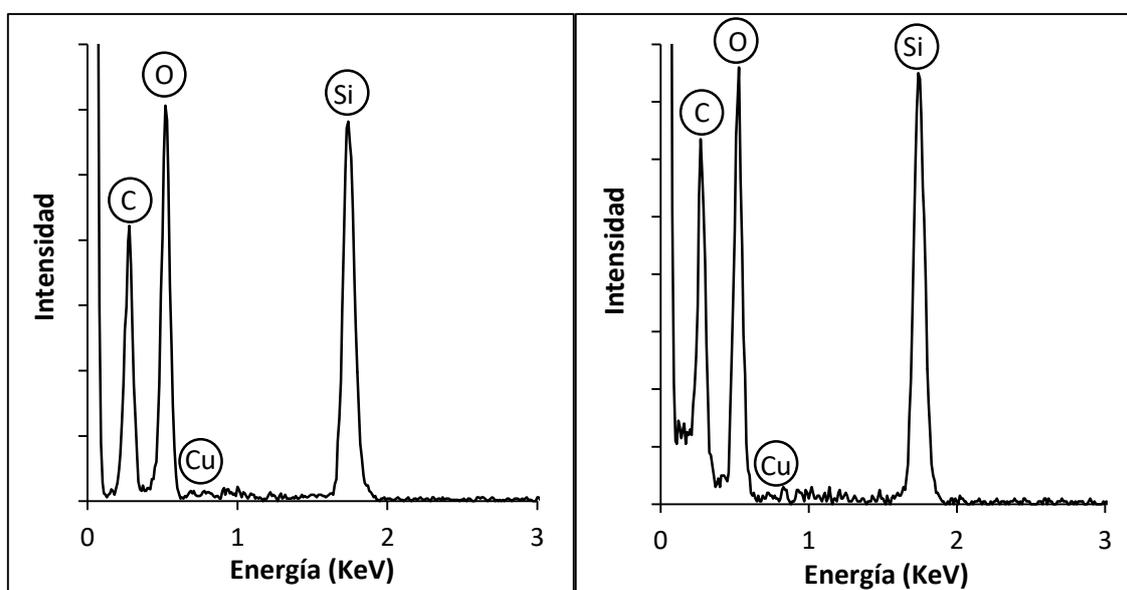
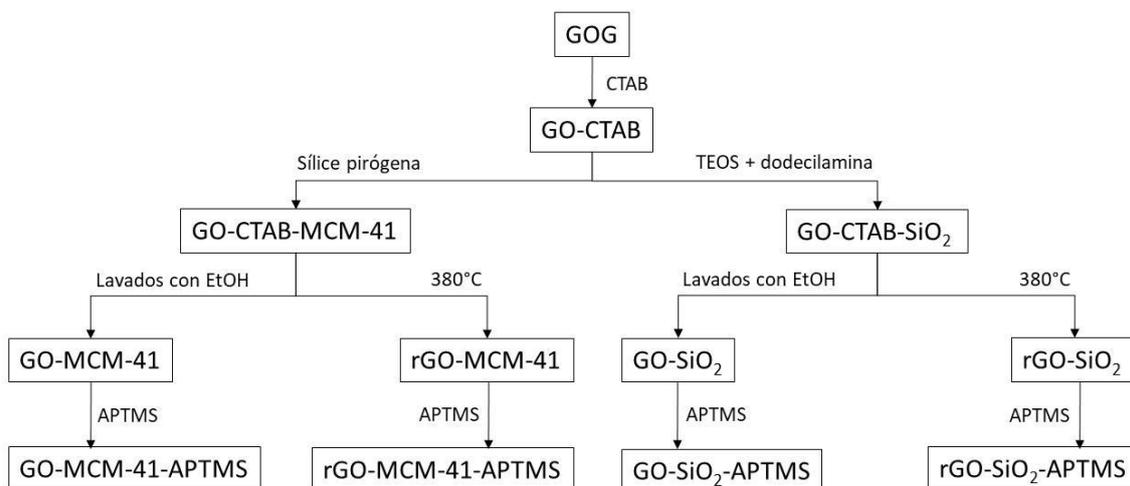


Figura 5.21. Resultados EDX de los puntos 1 (izquierda) y 2 (derecha) de la última imagen de la figura 5.19.

## 5.2 Composites de sílice/óxido de grafeno amino-funcionalizados

Este epígrafe recoge la caracterización, análisis y discusión de las muestras sílice/óxido de grafeno amino-funcionalizados y sílice/óxido de grafeno reducido amino-funcionalizados así como su aplicación en captura de  $\text{CO}_2$ . La síntesis de estas estructuras se encuentra descrita en la sección 2.2.3.2 del capítulo 2, véase la figura 5.22 en la que se muestra de forma esquemática los distintos pasos de estas síntesis y las muestras generadas durante los mismos. La elección del APTMS como molécula para la amino-funcionalización de estos materiales se basa en los resultados de captura de  $\text{CO}_2$  y de eficiencia frente a los ciclos de adsorción-desorción de los

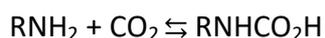
materiales estudiados en los capítulos 3 y 4. Se alcanzan mejores resultados de captura de CO<sub>2</sub> en materiales silícicos amino-funcionalizados con APTMS que con PEI. Mientras que solo en uno de los casos de los materiales grafénicos amino-funcionalizados con PEI el resultado es mejor que con APTMS.



**Figura 5.22. Esquema de las muestras generadas durante las síntesis de los composites de sílice/óxido de grafeno amino-funcionalizados y sílice/óxido de grafeno reducido amino-funcionalizados.**

### 5.2.1 Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>

Tal y como se observa en los materiales amino-funcionalizados tanto en el capítulo 3, materiales silícicos amino-funcionalizados, como en el capítulo 4, óxidos de grafeno amino-funcionalizados, al amino-funcionalizar las muestras sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido sus isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> se transforman en isotermas tipo I. Isotermas cóncavas al eje x (presiones absolutas) y cuya cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> se acerca a un valor límite a altas presiones. Tal y como se ha explicado, tanto en la sección 4.2.1.1 como en la sección 3.1.4.1 de este trabajo, este tipo de isotermas se producen cuando la adsorción es en monocapa, es decir, cuando se trata de un fenómeno de adsorción por quimisorción. Esta quimisorción viene dada, como en las otras ocasiones, por la reacción de los grupos amina con el CO<sub>2</sub> para formar carbamatos:



Se recogen en la tabla 5.7 los resultados sobre capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras GO-MCM-41-APTMS, rGO-MCM-41-APTMS, GO-SiO<sub>2</sub>-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS a presiones de 1atm y 0,1atm a 298K (25°C). Datos obtenidos de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de estas muestras, véase figura 5.23. Tras la amino-funcionalización con APTMS de los materiales GO-MCM-41, rGO-MCM-41, GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub> la capacidad de adsorción de los mismos aumenta considerablemente tanto a altas como a bajas presiones. Siendo este incremento notablemente mayor a mayor presión, en el rango de presiones ensayado, como consecuencia de que los procesos de adsorción se ven favorecidos con la presión. En ambas familias las muestras de

mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> son las de sílice/óxido de grafeno reducido, adsorbiendo ligeramente por encima la rGO-MCM-41-APTMS.

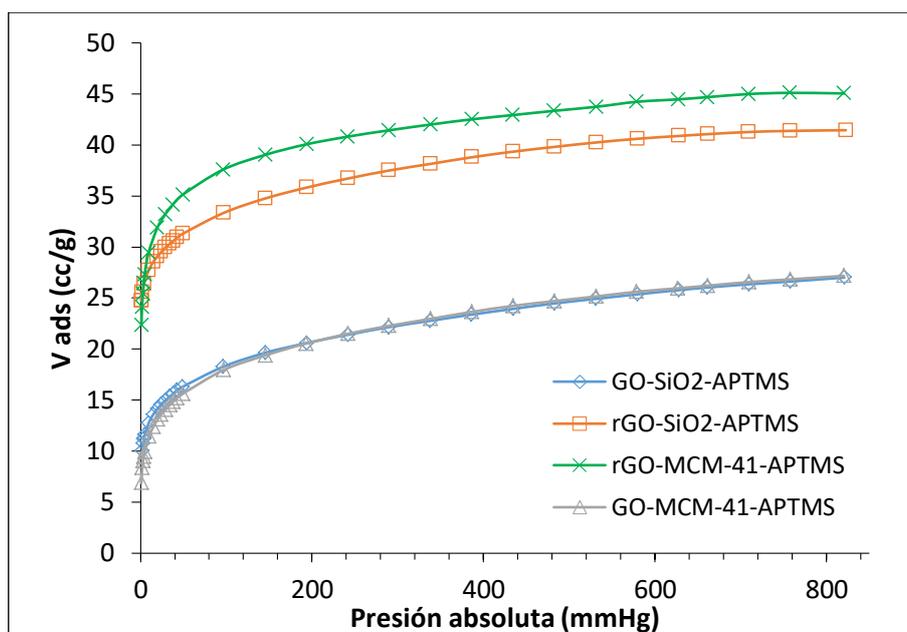


Figura 5.23. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras GO-SiO<sub>2</sub>-APTMS, rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS, GO-MCM-41-APTMS y rGO-MCM-41-APTMS.

Tabla 5.7. Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras GO-MCM-41-APTMS, rGO-MCM-41-APTMS, GO-SiO<sub>2</sub>-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS a presiones de 1atm y 0,1atm, obtenidas de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C.

Muestra	CO <sub>2</sub> (1,0atm) cm <sup>3</sup> /g	CO <sub>2</sub> (0,1atm) cm <sup>3</sup> /g
GO-MCM-41-ATMS	26,8	16,8
rGO-MCM-41-APTMS	45,1	36,4
GO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	26,6	17,3
rGO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	41,4	32,3

Comparando las isotermas con resultados de mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales amino-funcionalizados con APTMS a lo largo la presente tesis por distintos tipos de materiales, véase figura 5.24, se observa que los materiales amino-funcionalizados de sílice y sílice/óxido de grafeno reducido tienen comportamientos muy similares y capacidades de adsorción dentro del mismo rango. Mientras que los óxidos de grafeno amino-funcionalizados se comportan de manera diferente frente al aumento de presión, véase sección 4.2.1.1 del capítulo 4, y tienen menor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> tanto a altas como a bajas presiones.

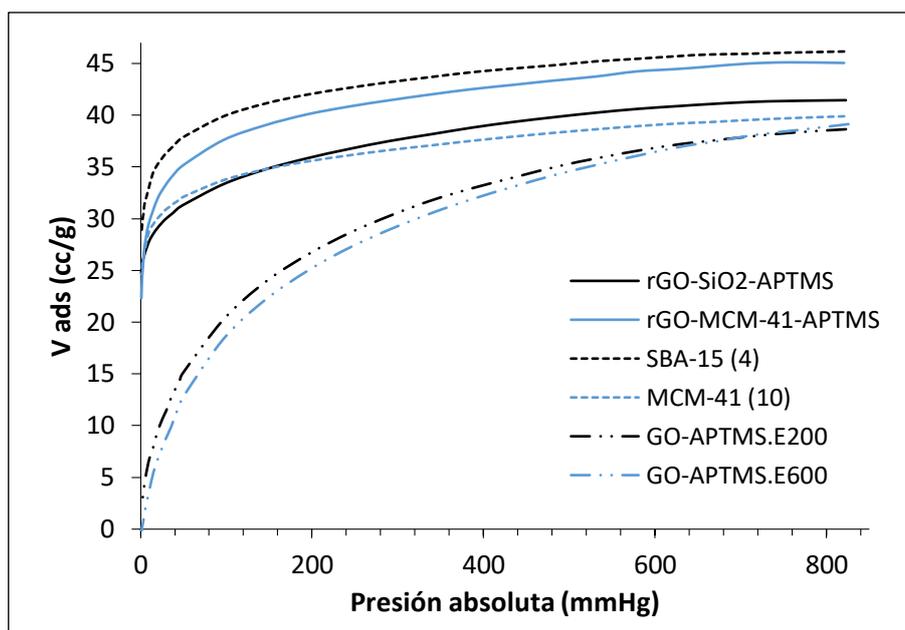


Figura 5.24. Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras amino-funcionalizadas con APTMS de mayor capacidad de adsorción del capítulo 3, MCM-41 (10) y SBA-15 (4), del capítulo 4, GO-APTMS.E200 y GO-APTMS.E600, y del presente capítulo, rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS y rGO-MCM-41-APTMS.

### 5.2.2 Análisis térmicos y espectrometría de masas

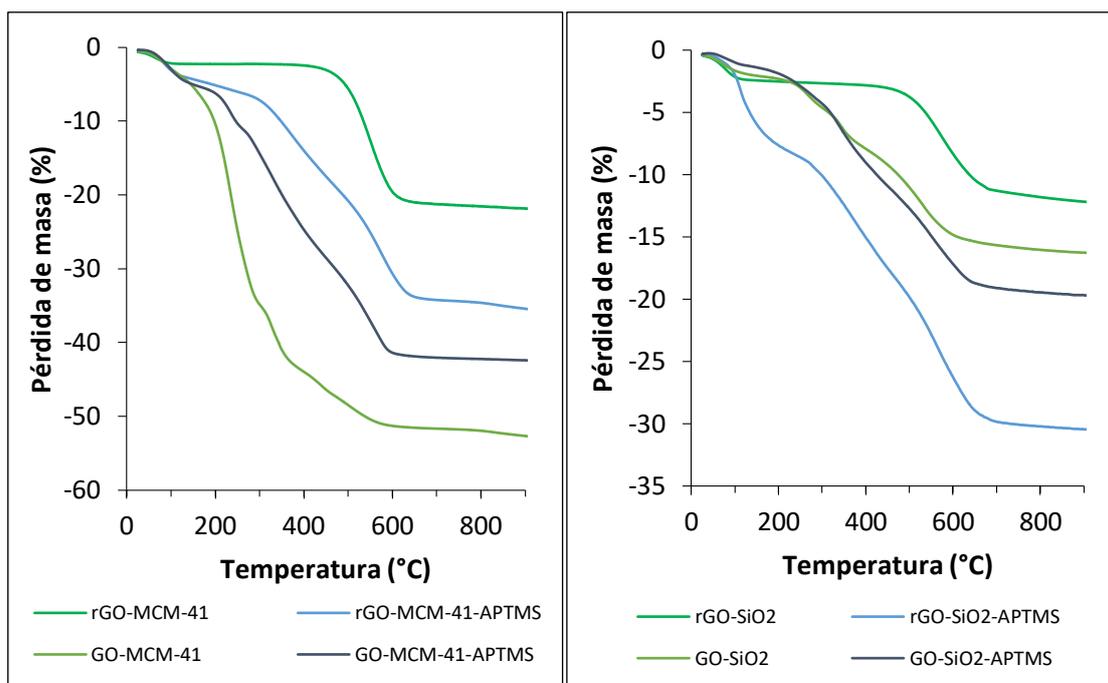
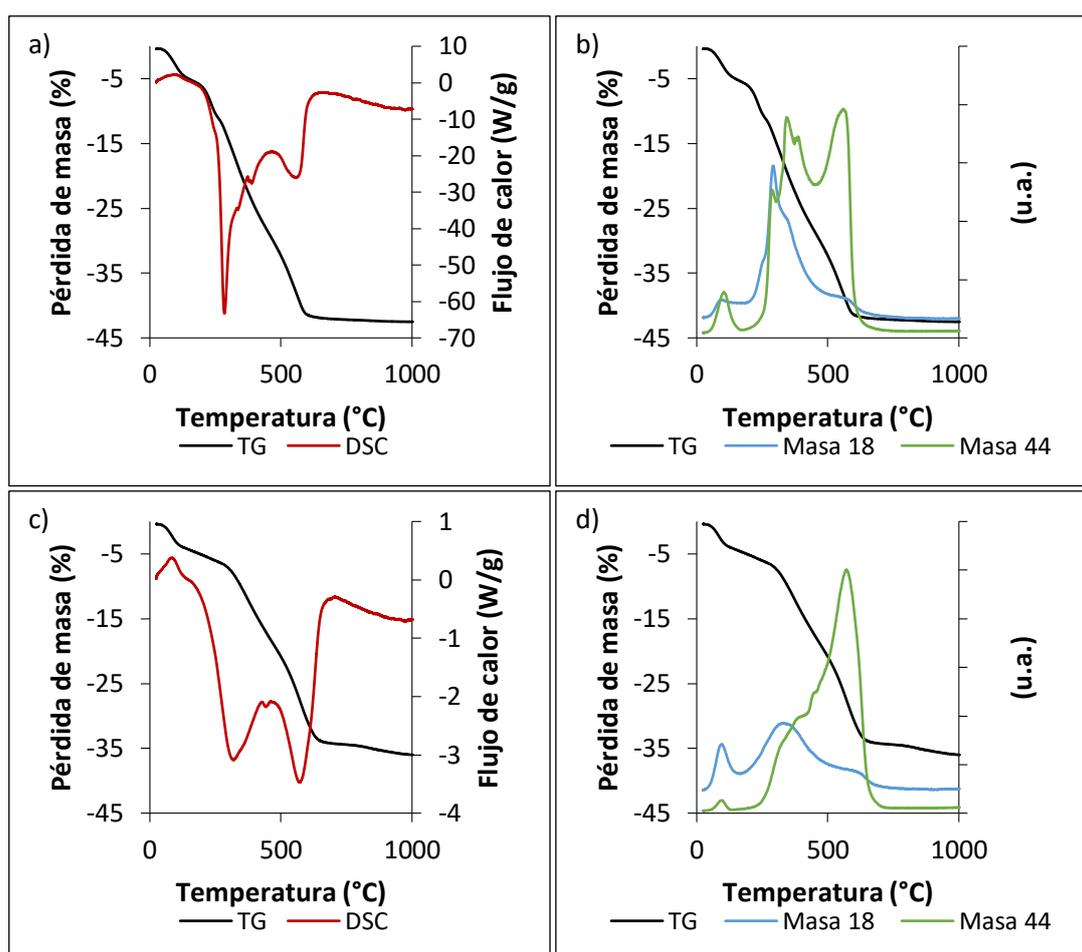


Figura 5.25. Curvas TG de las muestras rGO-MCM-41, GO-MCM-41, rGO-MCM-41-APTMS y GO-MCM-41-APTMS (izquierda) y de las muestras rGO-SiO<sub>2</sub>, GO-SiO<sub>2</sub>, rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS, GO-SiO<sub>2</sub>-APTMS (derecha).

Los análisis termogravimétricos de las muestras de los composites de sílice/óxido de grafeno y de sílice/óxido de grafeno reducido tanto amino-funcionalizadas como sin amino-funcionalizar se recogen en la figura 5.25. A la izquierda se observan las muestras procedentes de la familia de composites sintetizada con sílice pirógena como fuente de sílice y, a la derecha, las sintetizadas con TEOS. En azul las curvas de las muestras amino-funcionalizadas y en verde sus precursoras sin amino-funcionalizar. Tal y como se ha comentado en la sección 5.1.2 de este capítulo, las muestras de la familia sintetizada con TEOS posee mayor proporción de sílice que la familia de las muestras sintetizadas a partir de sílice pirógena.

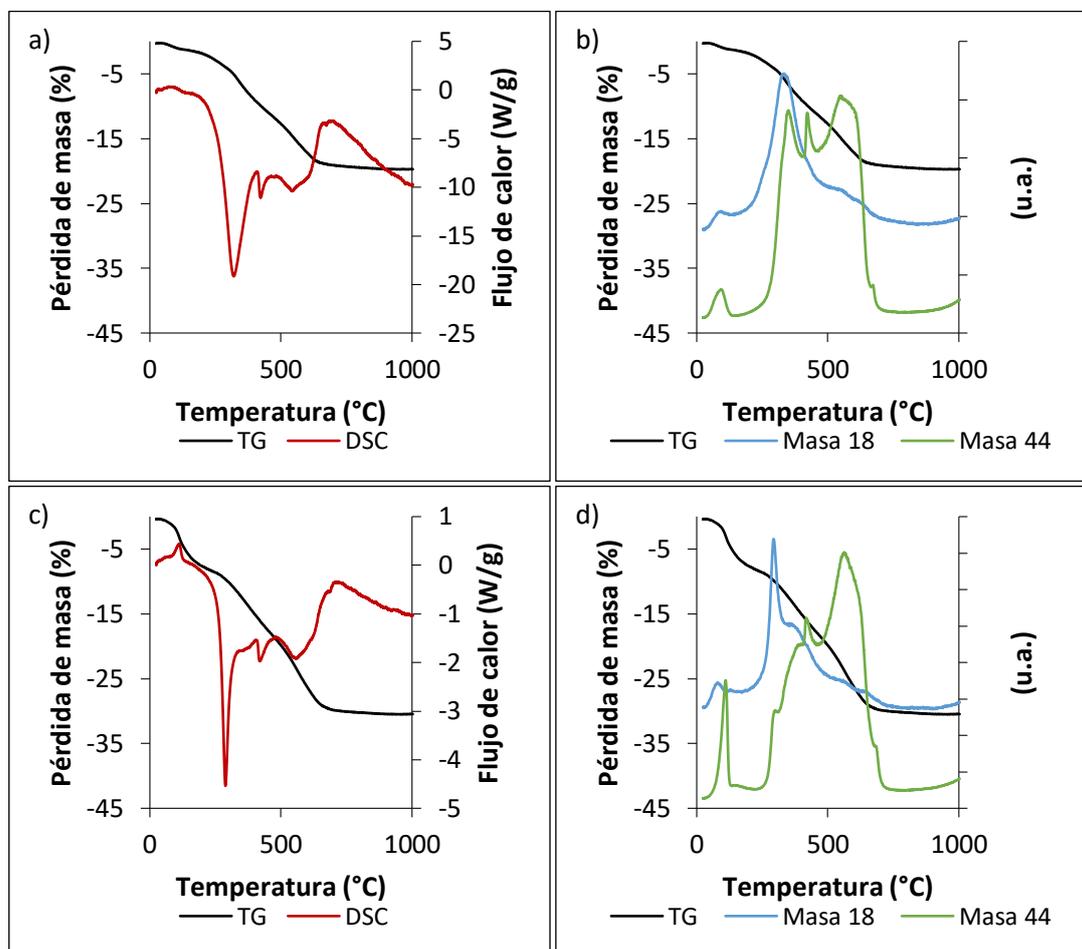
A continuación se muestran los resultados TG-DSC y el seguimiento de las masas 18 (agua) y 44 (CO<sub>2</sub>) de cada una de las muestras amino-funcionalizadas finales comenzando por las muestras de la familia sintetizada a partir de sílice pirógena, véase figura 5.26.



**Figura 5.26. a, c) Curvas TG (negro) y DSC (rojo), y, b, d) curvas TG (negro) y seguimiento de las masas 18 (azul) y 44 (verde) de la muestra GO-MCM-41-APTMS (superior) y de la muestra rGO-MCM-41-APTMS (inferior).**

En ella se observa, tanto para la muestra sílice/óxido de grafeno amino-funcionalizada como para la muestra sílice/óxido de grafeno reducido amino-funcionalizada, una primera caída de masa correspondiente a un pico endotérmico con un máximo sobre

los 90°C donde se aprecia tanto la eliminación de agua como de CO<sub>2</sub>. La incorporación de la molécula APTMS en estas estructuras genera que a esta temperatura no sólo se elimine el agua del ambiente fisisorbida por su superficie (tal y como ya sucedía en las muestras sin amino-funcionalizar, véanse figuras 5.6 y 5.7 de la sección 5.1.2 de este capítulo), sino que también se elimine el CO<sub>2</sub> ambiente quimisorbido por dicha superficie. De forma análoga, se aprecia también este fenómeno en la figura 5.27 donde están representadas las curvas TG-DSC y el seguimiento de las masas 18 y 44 de las muestras amino-funcionalizadas de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido sintetizadas a partir de TEOS.



**Figura 5.27. a, c) Curvas TG (negro) y DSC (rojo), y, b, d) curvas TG (negro) y seguimiento de las masas 18 (azul) y 44 (verde) de la muestra GO-SiO<sub>2</sub>-APTMS (superior) y de la muestra rGO- SiO<sub>2</sub>-APTMS (inferior).**

Después de esta primera caída de masa, se suceden distintas pérdidas de masa consecutivas, todas ellas asociadas a picos exotérmicos, donde se produce la descomposición térmica de la muestra. En el caso de las muestras amino-funcionalizadas de sílice/óxido de grafeno, se descomponen los grupos oxigenados de la superficie del óxido de grafeno, la descomposición del CTAB aún presente en la estructura a pesar de los lavados con etanol, y la combustión de la estructura carbonosa del APTMS anclado a la muestra liberándose tanto agua como CO<sub>2</sub>. En el caso de las muestras amino-funcionalizadas de sílice/óxido de grafeno reducido sucede

algo parecido, pero, en este caso, lo que se descompone es únicamente la cadena carbonosa del APTMS incorporada a la estructura del material.

La última caída de masa en todas estas muestras amino-funcionalizadas, asociada a un pico endotérmico con un mínimo sobre los 520-580°C, corresponde a la descomposición térmica de la estructura carbonosa del óxido de grafeno reducido (estructura que para el caso de las muestras que contienen óxido de grafeno se reduce térmicamente durante la evolución del análisis TG). En esta descomposición, tal y como indica el seguimiento de las masas 18 y 44, se libera mayoritariamente CO<sub>2</sub>. Finalmente, el resto blanco que no se descompone térmicamente durante estos análisis corresponde al contenido en sílice de cada muestra al igual que sucedía en las muestras sin amino-funcionalizar descritas en la sección 5.1.2.

La tabla 5.8 recoge los intervalos de temperatura de las distintas pérdidas de masa de las muestras amino-funcionalizadas de sílice/óxido de grafeno reducido frente a sus porcentajes de pérdida de masa. En ella se observa que dichos intervalos coinciden para ambas muestras. Una primera caída se produce entre 25 y 220°C, que, como se ha descrito previamente, corresponde a la eliminación tanto del agua como del CO<sub>2</sub> adsorbido por las muestras. La segunda caída coincide con el intervalo entre 220 y 470°C donde se produce la descomposición térmica de la cadena carbonosa de las moléculas de APTMS. Y, por último, la tercera caída entre 470 y 1000°C se debe a la combustión del óxido de grafeno reducido de la muestra.

**Tabla 5.8. Porcentajes de pérdida de masa frente a intervalos de temperatura en las muestras amino-funcionalizadas de sílice/óxido de grafeno reducido.**

Muestra	$\Delta$ masa (%)			Pérdida de masa total (%)	Resto de masa (%)
	25-220°C	220-470°C	470-1000°C		
rGO-MCM-41-APTMS	5,51	13,31	17,16	35,98	64,02
rGO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	8,06	10,33	12,06	30,45	69,55

Basando los cálculos de la tabla 5.9 en la relación estequiométrica entre el peso atómico del nitrógeno, el peso molecular del APTMS y el porcentaje de materia orgánica perdida en el intervalo de temperaturas 220-470°C se estima el porcentaje en peso de nitrógeno y la cantidad de amina existente en ambas muestras.

**Tabla 5.9. Porcentaje en peso de materia orgánica correspondiente al APTMS y porcentaje en peso de nitrógeno de las muestras amino-funcionalizadas de sílice/óxido de grafeno reducido.**

Muestra	% (masa)	% N (masa)	Cantidad de amina (mmol/g)
rGO-MCM-41-APTMS	13,31	3,21	2,29
rGO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	10,33	2,49	1,78

De esta manera, con los datos calculados para la tabla 5.9 y los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0,1atm procedentes de las isotermas de adsorción de las muestras amino-

funcionalizadas de sílice/óxido de grafeno reducido analizadas en la sección 5.2.1 de este capítulo, se calcula la eficiencia de la reacción de quimisorción a estudio en esta tesis, donde la relación entre reactivos es mol a mol. Esta eficiencia, véase tabla 5.10, es mayor para la muestra rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS a pesar de contener menos cantidad de grupos amino. Esto se debe a que la accesibilidad del CO<sub>2</sub> a los centros activos (grupos amino) en la muestra rGO-MCM-41-APTMS es menor.

**Tabla 5.10. Eficiencia de la reacción de quimisorción para la formación de carbamatos.**

<i>Muestra</i>	<i>Cantidad de amina (mmol/g)</i>	<i>CO<sub>2</sub> (0,1atm) mmol/g</i>	<i>Eficiencia (CO<sub>2</sub>/-NH<sub>2</sub>)</i>
rGO-MCM-41-APTMS	2,29	1,63	0,71
rGO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	1,78	1,44	0,81

Además, al comparar estos resultados de eficiencia con los calculados para las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas también con APTMS, sección 4.2.1.2 del capítulo 4, o las muestras de estructuras silícicas amino-funcionalizadas con APTMS, sección 3.1.4.1 del capítulo 3, esta eficiencia es significativamente mayor.

### 5.2.3 Ciclos de regeneración

Para llevar a cabo el análisis de los ciclos de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras amino-funcionalizadas, al igual que en los capítulos anteriores, se han llevado a cabo unos ciclos de regeneración en TG con un flujo de gas N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a una concentración del 10% de CO<sub>2</sub>. El procedimiento de la realización de estos ensayos se encuentra descrito en la sección 2.3.2.2 del capítulo 2 del presente trabajo. Debido a cómo se han llevado a cabo los ensayos, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en estas condiciones se expresa como porcentaje en masa de los materiales.

En la tabla 5.11 se recogen los porcentajes de adsorción de CO<sub>2</sub> máximos del primer al sexto ciclo, el decimoquinto, el vigesimoquinto y el quincuagésimo ciclo de regeneración TG de las muestras GO-MCM-41-APTMS, rGO-MCM-41-APTMS, GO-SiO<sub>2</sub>-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS.

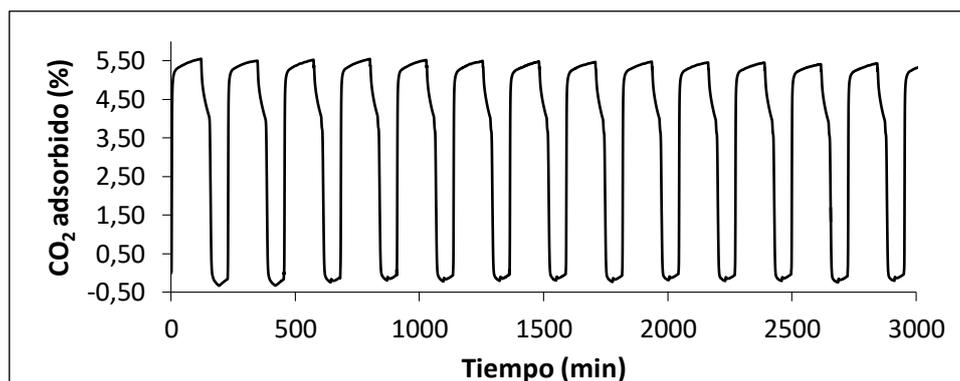
Durante los seis primeros ciclos se aprecia una ligera disminución de la capacidad de adsorción que después se mantiene prácticamente estable hasta el decimoquinto ciclo. Entre el decimoquinto y el vigesimoquinto ciclo se produce una disminución de un 0,1% en todas las muestras excepto en la rGO-MCM-41-APTMS que se mantiene constante. Entre el decimoquinto y el quincuagésimo ciclo se produce una disminución de 0,2% para todas ellas excepto para la rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS que es de un 0,1% y cuya capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se mantiene constante entre el vigesimoquinto y quincuagésimo ciclo.

**Tabla 5.11. Porcentaje en masa de la captura de CO<sub>2</sub> (%) mediante termogravimetría de los ciclos 1-6, 15, 25 y 50.**

<i>Muestra</i>	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 1	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 2	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 3	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 4	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 5	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 6	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 15	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 25	Masa CO <sub>2</sub> (%) Ciclo 50
GO-MCM-41-APTMS	2,7	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,3	2,2
rGO-MCM-41-APTMS	5,8	5,7	5,7	5,7	5,6	5,6	5,4	5,4	5,2
GO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9	2,9	2,8	2,7	2,6
rGO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	5,4	5,3	5,4	5,4	5,3	5,4	5,3	5,2	5,2

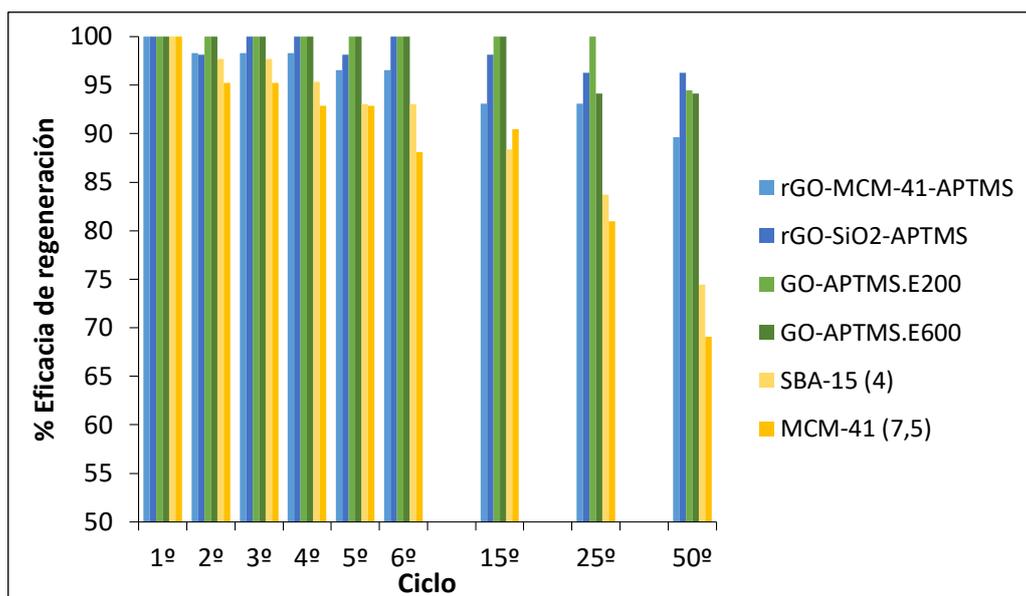
Tal y como ya se apreciaba en las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales, sección 5.2.1 de este capítulo, los composites con mayor capacidad de adsorción son, para ambas familias, los que contienen óxido de grafeno reducido. Ambos con capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> muy similares. Siendo también los dos composites que mejor estabilidad presentan según avanzan los ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub>, destacando el rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS como el más estable de los cuatro.

Como ejemplo de cómo discurren los catorce primeros ciclos de captura isotermal a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración, se representan gráficamente en la figura 5.28 los resultados de los mismos para la muestra rGO-MCM-41-APTMS. En ella se observa una fuerte adsorción de CO<sub>2</sub> durante los primeros minutos del ciclo debido a la quimisorción producida por la formación de los carbamatos entre los grupos amino y el CO<sub>2</sub> gas. Después, se produce una tendencia ascendente continua durante 50min de la captura de CO<sub>2</sub> llegando prácticamente al equilibrio.


**Figura 5.28. Catorce ciclos de captura isotermal a 25°C de CO<sub>2</sub>-regeneración de la muestra amino-funcionalizada rGO-MCM-41-APTMS.**

Al comparar los resultados de estabilidad de regeneración de los materiales amino-funcionalizados con APTMS de mayor adsorción de CO<sub>2</sub> de cada uno de los grupos analizados en este trabajo: materiales silíceos amino-funcionalizados (SBA-15 (4) y MCM-41 (7,5)), óxidos de grafeno amino-funcionalizados (GO-APTMS.E200 y GO-APTMS.E600) y los composites amino-funcionalizados sílice/óxido de grafeno reducido (rGO-MCM-41-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS), se observa que, tal y como ya se señala en

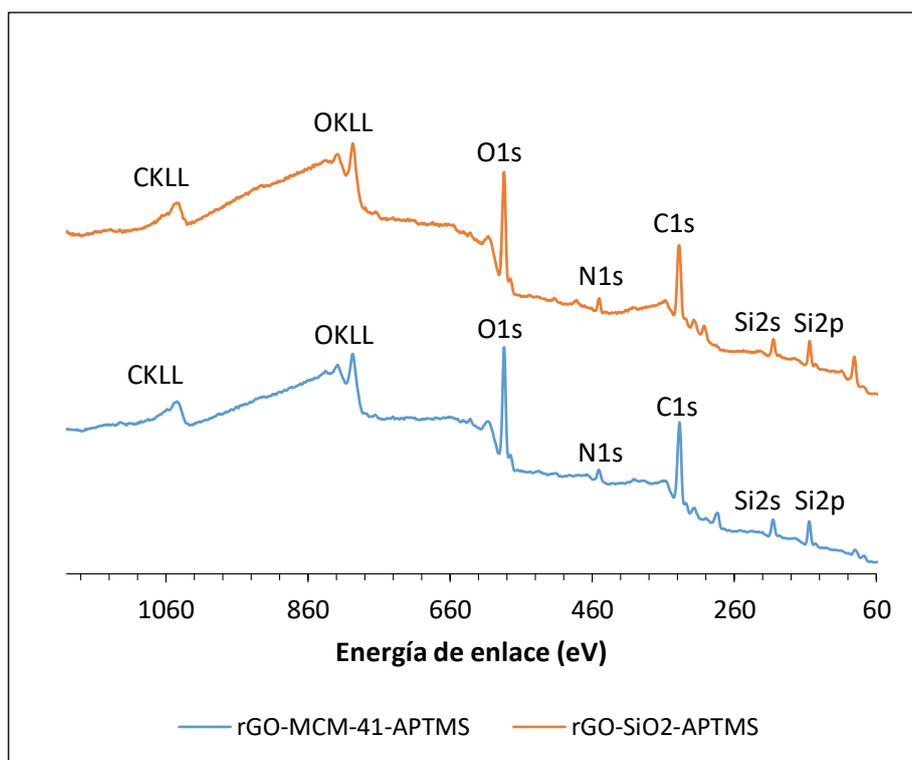
el capítulo 4 sección 4.2.1.3, porcentualmente, la estabilidad de la captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de óxido de grafeno amino-funcionalizadas es mayor que en los materiales silíceos amino-funcionalizados. Esta diferencia aumenta según avanza el número de ciclos. Al generar los composites sílice/óxido de grafeno reducido amino-funcionalizado se pretendía encontrar una sinergia entre ambos grupos de materiales. En este contexto, se aprecia cómo, efectivamente, al introducir las láminas de óxido de grafeno reducido en estructuras de sílice la estabilidad durante los ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales mejora, véase figura 5.29. Esta estabilidad es debida, seguramente, a la capacidad del óxido de grafeno reducido de transmitir el calor generado durante la captura de CO<sub>2</sub> para la generación de los carbamatos (proceso exotérmico), reduciendo la fatiga térmica del sistema durante los ciclos adsorción-desorción.



**Figura 5.29. Comparativa de la estabilidad en la regeneración para la captura de CO<sub>2</sub> de los composites amino-funcionalizados de sílice/óxido de grafeno reducido, rGO-MCM-41-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS, de los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados con APTMS, GO-APTMS.E200 y GO-APTMS.E600, y los materiales silíceos amino-funcionalizados también con APTMS, SBA-15 (4) y MCM-41 (7,5).**

#### 5.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La figura 5.30 recoge los espectros generales de XPS de las muestras rGO-MCM-41-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS. Ambas muestran presentan en sus espectros XPS un pico correspondiente al oxígeno (O 1s), otro al nitrógeno (N 1s), otro al carbono (C 1s) y dos picos correspondientes al silicio (Si 2s y Si 2p) [Krasteva 2019]. La mayor diferencia de estos espectros con los analizados en la sección 5.1.4 de este mismo capítulo es la aparición de los picos de nitrógeno que demuestra la funcionalización de ambas muestras precursoras, rGO-MCM-41 y rGO-SiO<sub>2</sub>, con la molécula APTMS.



**Figura 5.30.** Espectros XPS generales de rGO-MCM-41-APTMS (azul) y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS (naranja).

A partir de estos datos de XPS se calcula la composición elemental en las muestras rGO-MCM-41-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS, tabla 5.12. Las dos muestras tienen un porcentaje atómico mayoritario en carbono (54,2 y 61,6% atómico respectivamente) y porcentajes similares de silicio (15,7 y 16,0% atómico respectivamente) y de nitrógeno (4,4 y 3,4% atómico). Diferenciándose en sus porcentajes de oxígeno (25,7% frente a 19,0% respectivamente).

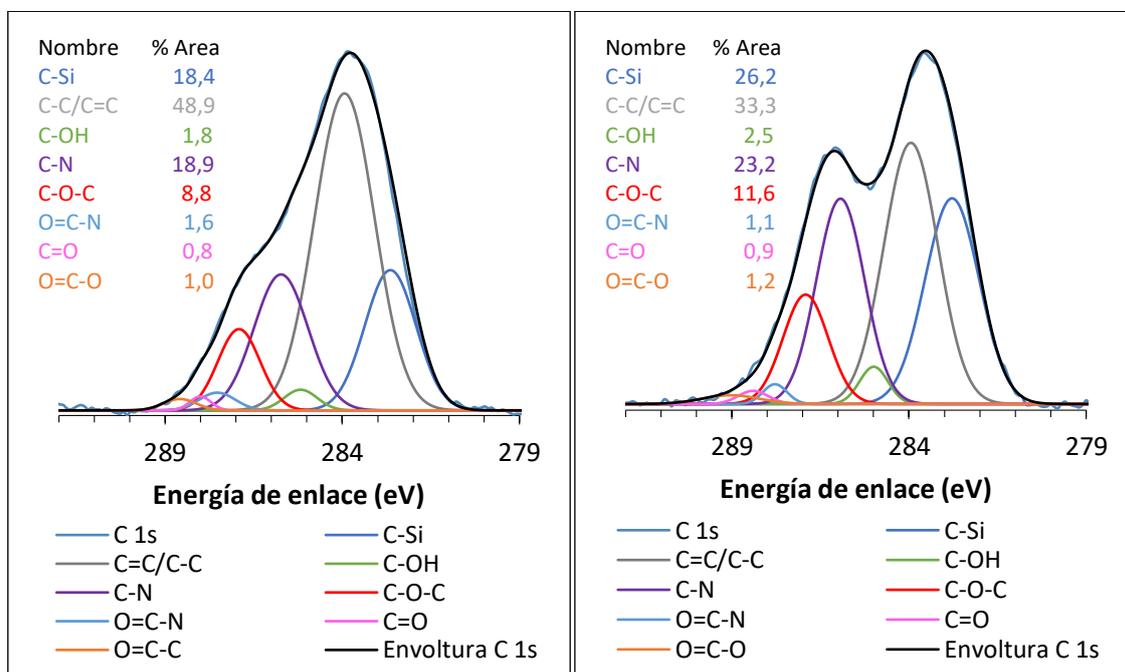
**Tabla 5.12.** Composición elemental, porcentaje atómico, de las muestras rGO-MCM-41-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS.

Muestra	Carbono	Oxígeno	Silicio	Nitrógeno
rGO-MCM-41-APTMS	54,2	25,7	15,7	4,4
rGO-SiO <sub>2</sub> -APTMS	61,6	19,0	16,0	3,4

Transformando los porcentajes atómicos de nitrógeno aquí reflejados a porcentajes en masa de nitrógeno resulta: 3,9% para la muestra rGO-MCM-41-APTMS y 3,1% para rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS. Estos datos así calculados se pueden comparar directamente con los datos estimados de porcentaje de nitrógeno de ambas muestras extraídos de sus curvas de TG, tabla 5.9 sección 5.2.2 de este capítulo. Al hacerlo, se comprueba que los datos obtenidos mediante las curvas de TG son ligeramente inferiores, aunque en el mismo orden de magnitud, que los obtenidos a través de los espectros XPS. Como ya se comentó en el capítulo 4 de esta tesis, secciones 4.2.1.4 y 4.2.2.4, esto se debe a dos factores. Por un lado, cuando se utilizan los datos de las curvas de TG, en la masa total de la muestra se engloba también el agua y el CO<sub>2</sub> adsorbidos por la superficie de

la misma mientras que en los datos de XPS no. Previamente al análisis mediante XPS, las muestras se someten a un tratamiento de vacío. Por otro lado, el XPS solo analiza la superficie de la muestra, mientras que en las curvas de TG se analiza la muestra total.

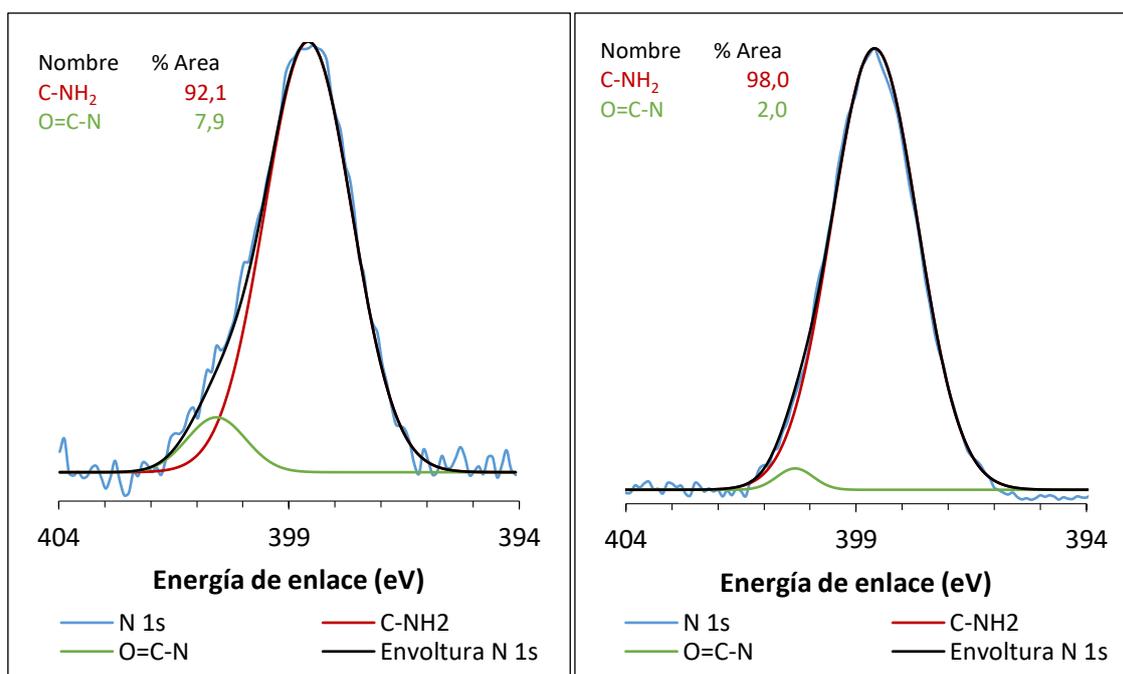
Los espectros XPS C 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestras rGO-MCM-41-APTMS y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS se muestran en la figura 5.31.



**Figura 5.31. Espectros XPS C 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestra rGO-MCM-41-APTMS (izquierda) y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS (derecha).**

Los dos espectros de esta figura se encuentran deconvolucionados en ocho picos. Estas deconvoluciones indican que los carbonos de ambas muestras se encuentran en ocho entornos diferentes: carbonos asociados a silicio, enlaces carbono-carbono tanto dobles como simples, carbonos enlazados a oxígenos en forma de hidroxilos, asociados a nitrógeno en forma de aminas, asociados a grupos epóxido, a grupos amida, a carbonilos y formando ácidos carboxílicos. Los porcentajes de área bajo la curva de cada una de estas deconvoluciones aportan cantidad de grupos o sobre los porcentajes atómicos de carbonos con cada tipo de entorno para cada muestra. De esta forma se observa que en la muestra rGO-MCM-41-APTMS hay mayor cantidad de carbono sin enlazar a ningún heteroátomo, 48,9%, que en rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS, 33,3%. Así mismo, las cantidades de carbono asociadas a grupos funcionales con oxígeno, a excepción de los grupos epóxido que no se descomponen a temperaturas superiores a 380°C, son mínimas debido a que se trata de muestras cuyos precursores han sido sometidos a sendos tratamientos térmicos y, por lo tanto, el óxido de grafeno existente en ellos se ha transformado en óxido de grafeno reducido. Debido a esto, al producirse la funcionalización con APTMS la competencia entre las reacciones de sililación (92,2% para rGO-MCM-41-APTMS y 95,5% para rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS) y las de amidación (7,8% para rGO-MCM-41-APTMS y 4,5% para rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS) ha sido mínima ya que apenas existían ya grupos carboxílicos donde se pudiera producir esta última.

Por último, la figura 5.32 muestra los espectros N 1s deconvolucionados de alta resolución de ambas muestras. Los dos espectros se encuentran deconvolucionados en una gran curva correspondiente a nitrógenos pertenecientes a aminas primarias, y una curva mucho menor correspondiente a amidas. En la muestra rGO-MCM-41-APTMS, el pico cuyo centro se encuentra a 398,6eV corresponde a nitrógenos de aminas primarias (C-NH<sub>2</sub>), mientras que el pico con centro a 400,8eV corresponde a nitrógenos de grupos amida (O=C-N) [Cai 2019, Graf 2009, Krasteva 2019, Ribeiro 2015]. Del mismo modo, en la muestra rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS los centros de estos picos se encuentran situados a 398,6eV (C-NH<sub>2</sub>) y a 400,3eV (O=C-N) [Cai 2019, Graf 2009, Krasteva 2019, Ribeiro 2015]. Los porcentajes atómicos de estas curvas en las muestras rGO-MCM-41 y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS son de 92,1 y 98,0% atómico respectivamente para los nitrógenos de aminas primarias y de 7,9 y 2,0% atómico para los nitrógenos de amidas. Estos porcentajes se pueden relacionar directamente con los porcentajes de carbonos asociados a amina y a amida de los espectros C1s de alta resolución de estas mismas muestras, véase figura 5.31. La relación entre aminas primarias y amidas es menor en ambos casos para la muestra rGO-MCM-41-APTMS.



**Figura 5.32. Espectros XPS N 1s de alta resolución deconvolucionados de las muestra rGO-MCM-41-APTMS (izquierda) y rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS (derecha).**

Estos análisis XPS comprueban la amino-funcionalización de ambas muestras mayoritariamente por reacciones de sililación, obteniéndose composites sílice/óxido de grafeno reducido con grupos amina libres en su superficie.

## 5.3 Conclusiones

*I. En relación a los composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido, su preparación y su caracterización:*

- i. Los análisis de difracción de rayos X ponen de manifiesto que al tratar el óxido de grafeno con CTAB se ha conseguido expandir el espacio interlaminar de las láminas de óxido de grafeno aumentando el espacio basal medio de 0,8nm a 3,3nm, preparando así el material para el crecimiento de la estructura de sílice sobre él.
- ii. Los análisis térmicos (TG-DSC), la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X y la microscopia electrónica de transmisión verifican que se han sintetizado con éxito los composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido a partir de sílice pirógena o de TEOS.
- iii. Los análisis térmicos (TG-DSC), las isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> y la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X confirman que el tratamiento térmico (a 380°C) de las muestras intermedias GO-CTAB-sílice elimina totalmente, mediante calcinación, el surfactante (CTAB) usado en las fases previas de su preparación y reduce parcialmente el óxido de grafeno existente en la muestra, finalizándose así la síntesis de los composites sílice/óxido de grafeno reducido.

Paralelamente, la extracción con etanol de las muestras GO-CTAB-sílice deja restos del surfactante en la estructura porosa pero preserva los grupos oxigenados del óxido de grafeno de la muestra, finalizándose así la síntesis de los composites sílice/óxido de grafeno.

- iv. Los análisis térmicos (TG-DSC) muestran una relación en masa entre material grafénico y material silícico de los composites generados a partir de sílice pirógena (GO-MCM-41 y rGO-MCM-41) del doble que en los composites generados a partir de TEOS (GO-SiO<sub>2</sub> y rGO-SiO<sub>2</sub>).
- v. Tanto los análisis de microscopia electrónica de transmisión como las isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> demuestran que los composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido son materiales mesoporosos. La familia de materiales sintetizada a partir de sílice pirógena sugiere una estructura similar al MCM-41, mientras que en la familia de materiales sintetizados a partir de TEOS, la estructura mesoporosa de sílice ha crecido entre las láminas de óxido de grafeno manteniendo una distancia interplanar entre ellas regular, 25nm, situándose las láminas grafénicas de forma plano-paralela.
- vi. De las isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> se deduce que la superficie específica de estos materiales es siempre mayor en los composites sílice/óxido de grafeno reducido que en los composites sílice/óxido de grafeno.

- vii. La adsorción de CO<sub>2</sub> de estos composites se produce mediante mecanismos de fisorción. Esta adsorción es mayor en los composites de sílice/óxido de grafeno reducido que en los de sílice/óxido de grafeno. Tal y como se observa en las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, dada su mayor superficie específica.
- viii. La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X demuestra que en estos composites no existe una interacción química entre los carbonos de las estructuras grafénicas y el silicio de la sílice.

*II. En relación a los composites amino-funcionalizados de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido:*

- i. Los resultados de los análisis térmicos (TG-DSC), las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, los ciclos de regeneración en TG y la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X infieren que los composites sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido sintetizados a partir de sílice pirógena o de TEOS se han amino-funcionalizado con APTMS con éxito.
- ii. La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X pone de manifiesto que la amino-funcionalización con APTMS de estos composites se ha producido mayoritariamente mediante reacciones de sililación, obteniéndose los distintos composites con grupos amina primarios libres en su superficie.
- iii. Los composites amino-funcionalizados con mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> son los que contienen óxido de grafeno reducido, tal y como se observa durante el análisis de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>. Además, mediante el análisis de los datos recogidos durante los ciclos de regeneración en TG se observa que estos composites también presentan mejor estabilidad en su capacidad de adsorción frente a la repetición de dichos ciclos.
- iv. Las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> demuestran que en estos composites la adsorción se produce mediante mecanismos de quimisorción. Esta quimisorción viene dada por la reacción del CO<sub>2</sub> con los centros activos (grupos amina primarios) de la superficie de los composites para la formación de carbamatos.
- v. Los resultados procedentes de los análisis térmicos combinados con los datos procedentes de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> manifiestan que la accesibilidad del CO<sub>2</sub> a los centros activos (grupos amina) en la muestra rGO-MCM-41-APTMS es menor que en la muestra rGO-SiO<sub>2</sub>-APTMS.
- vi. Los materiales amino-funcionalizados con APTMS de sílice y los composites amino-funcionalizados sílice/óxido de grafeno reducido tienen comportamientos y capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> similares. Sin embargo, los óxidos de grafeno amino-funcionalizados tienen menor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> con quimisorción más débil.

- vii. El análisis combinado de los datos de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> con los datos obtenidos en los análisis térmicos (TG-DSC) demuestran que la eficiencia de la reacción de quimisorción de los composites amino-funcionalizados sílice/óxido de grafeno reducido es significativamente mayor que la demostrada por el resto de materiales amino-funcionalizados, también con APTMS, estudiados a lo largo de este trabajo.
- viii. Al introducir las láminas de óxido de grafeno reducido en las estructuras de sílice se mejora la estabilidad en su capacidad de adsorción frente a la repetición de ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub>.

## Referencias

- [Al-Gaashani 2019] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M. A. Atieh. *Ceram. Int.* 45 (2019) 14439-14448.
- [Barret 1951] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [Cai 2019] J. Cai, J. Chen, P. Zeng, Z. Pang, X. Kong. *Chem. Mater.* 31 (2019) 3729-3735.
- [Chaus 2018] A. S. Chaus, X. H. Jiang, P. Pokorný, D. G. Piliptsov, A. V. Rogachev. *Diam. Relat. Mater.* 82 (2018) 137-142.
- [González 2009] F. González, C. Pesquera, A. Perdígón, C. Blanco. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7791-7793.
- [Graf 2009] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E.S. Unger. *Surf. Sci.* 603 (2009) 2849-2860.
- [Gregg 1982] S. J. Gregg, K. S. W. Sing. *Adsorption, surface area, and porosity*; Ed. Academic Press, Londres (1982).
- [Krasteva 2019] N. Krasteva, M. Keremidaska-Markova, K. Hristova-Panusheva, T. Andreeva, G. Speranza, D. Wang, M. Draganova-Filipova, G. Miloshev, M. Georgieva. *Oxid. Med. Cell. Longev.* (2019) 1-15.
- [Meng 2015] W. Meng, E. Gall, F. Ke, Z. Zeng, B. Kopchick, R. Timsina, X. Qiu. *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 21135-21140.
- [Nocito 2020] F. Nocito, A. Dibenedetto. *Green and Sustainable Chemistry* 21 (2020) 34-43.
- [Ribeiro 2015] H. Ribeiro, W. Marcos da Silva, J. C. Neves, H. D. R. Calado, R. Paniago, L. M. Seara, D. M. Camarano, G. G. Silva. *Polym. Test.* 43 (2015) 182-192.
- [Serrano 2018] M. S. Serrano, A. M. P. Gramaglia Saracho, D. E. Acosta, N. A. Bonini, E. E. Gonzo, M. L. Parentis. *Matéria* 23 (2018) 2.
- [Sing 1985] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.

## Capítulo 6.

# Resumen y conclusiones

---

En la presente tesis se ha llevado a cabo un estudio sobre materiales adsorbentes y selectivos al gas CO<sub>2</sub>, concretamente: materiales silícicos mesoporosos (MCM-41 y SBA-15), óxidos de grafeno y compuestos de sílice y materiales grafénicos. Para mejorar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales se ha procedido a una amino-funcionalización de los mismos utilizando métodos de impregnación o de reacciones químicas (sililación y amidación) con distintas moléculas: PEI, APTMS, AEP y AEAP. Una vez funcionalizados estos materiales adsorben CO<sub>2</sub> mediante mecanismos de quimisorción a través de la formación de carbamatos en su superficie. Como consecuencia de este estudio y de las conclusiones parciales recogidas en los capítulos 3, 4 y 5 se ha llegado a las conclusiones más relevantes que se recogen a continuación:

*1. En relación con el objetivo general y los objetivos específicos:*

Durante la presente tesis, tal y como demuestran los análisis de los espectros IR, de rayos X, Raman y XPS, así como los análisis térmicos (TG y DSC) y las imágenes de AFM, se ha llevado a cabo con éxito la oxidación de distintos grafitos mediante una reacción Hummers' modificada y su exfoliación para sintetizar óxido de grafeno.

Se ha amino-funcionalizado óxido de grafeno mediante reacciones de sililación principalmente con APTMS, así como mediante reacciones de amidación con PEI. Esto se pone de manifiesto en el análisis de los resultados TG-DSC, de espectroscopia IR y de XPS.

De los resultados de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> se infiere que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del óxido de grafeno queda incrementada mediante su amino-funcionalización tanto con APTMS como con PEI. Este hecho, al igual que en las muestras silícicas amino-funcionalizadas, está atribuido a la quimisorción asociada a la formación de carbamatos. Además, esta capacidad de adsorción es proporcional al número de grupos amino incorporados en el óxido de grafeno. De la forma de dichas isothermas se deduce que la quimisorción del CO<sub>2</sub> es más débil que en los materiales silícicos amino-funcionalizados. Paralelamente, los materiales de óxido de grafeno amino-funcionalizados presentan un incremento de la estabilidad de los procesos de

regeneración de los ciclos de adsorción-desorción del CO<sub>2</sub> respecto de estos mismos materiales silícicos.

Han sido sintetizadas dos familias de composites de sílice/óxido de grafeno, sílice/óxido de grafeno reducido. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión y las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> demuestran que la familia sintetizada a partir de sílice pirógena posee una estructura similar al MCM-41, donde los óxidos de grafeno u óxidos de grafeno reducido se encuentran distribuidos aleatoriamente en el interior de la misma. Mientras que, en la familia sintetizada a partir de TEOS, la estructura mesoporosa de sílice se encuentra entre las láminas de óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido, manteniendo una distancia interplanar entre ellas regular, 25nm, y situándose de forma plano-paralela. Tal y como demuestran los resultados de XPS, en todos estos composites no existe interacción química entre el carbono de las estructuras grafénicas y la sílice.

Los composites de sílice/óxido de grafeno y sílice/óxido de grafeno reducido han sido amino-funcionalizados con éxito mediante reacciones de sililación con APTMS tal y como se comprueba en los resultados de la caracterización mediante XPS y TG-DSC. Esta amino-funcionalización permite la quimisorción de CO<sub>2</sub> de estas estructuras mediante la formación de carbamatos, al igual que sucede en los materiales silícicos y los óxidos de grafeno amino-funcionalizados. Observando las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos tres grupos de materiales amino-funcionalizados con APTMS, se deduce que los de sílice y los composites amino-funcionalizados sílice/óxido de grafeno reducido tienen comportamientos y capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> similares. Mientras que, los óxidos de grafeno amino-funcionalizados tienen menor capacidad de adsorción de este gas con quimisorción más débil.

La eficiencia de la reacción de quimisorción de los composites amino-funcionalizados sílice/óxido de grafeno reducido es significativamente mayor que la demostrada en el resto de los materiales amino-funcionalizados con APTMS.

Al introducir las láminas de óxido de grafeno reducido en las estructuras de sílice se mejora significativamente la estabilidad de su capacidad de adsorción frente a la repetición de los ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub>.

## *II. En relación al objetivo de mercado:*

El desarrollo de la presente tesis ha resultado en la capacitación tanto del CTC, como del Grupo de Química Inorgánica del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria, permitiendo un posicionamiento de ambas entidades en una temática de gran relevancia y actualidad. Adquiriendo un profundo conocimiento en la síntesis y caracterización de materiales sólidos adsorbentes de CO<sub>2</sub> por quimisorción, en concreto en materiales amino-funcionalizados silícicos mesoporosos y grafénicos. Esta capacitación ha hecho posible para el CTC la transferencia de dicho conocimiento al tejido industrial en forma de proyectos de investigación bajo contrato. El conocimiento transferido hasta la fecha se ha centrado en el uso de óxidos de grafeno amino-funcionalizados con APTMS para

aplicaciones diferentes a la estudiada en esta tesis: mejora de propiedades anticorrosión en pinturas y disminución del coeficiente de difusión del gas radón en polímeros. En la actualidad se han iniciado actividades de transferencia tecnológica hacia la industria relacionadas con la aplicación destino de esta tesis: la captura de CO<sub>2</sub>.

Habiéndose generado, por tanto, nuevos materiales de alto valor añadido y nuevos retos de aplicación para los materiales desarrollados durante la presente tesis.