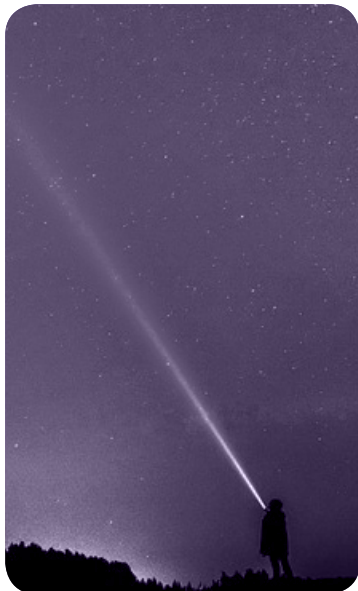




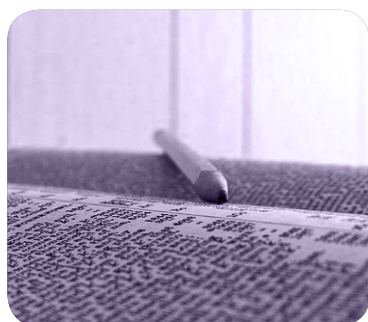
MÁSTERES de la UAM

Facultad de
Ciencias / 16-17

Ingeniería Química



Campus Internacional
excelencia UAM
CSIC+



**Nanocomposites
de matriz vítrea
para la producción
termoquímica de
gas de síntesis con
energía solar de
concentración**

*Beatriz García
Sánchez*

978-84-8344-6215

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2016-17

Trabajo Fin de Máster

NANOCOMPOSITES DE MATRIZ VÍTREA PARA LA PRODUCCIÓN TERMOQUÍMICA DE GAS DE SÍNTESIS CON ENERGÍA SOLAR DE CONCENTRACIÓN

Autor: Beatriz García Sánchez

Director 1: Aitana Tamayo Hernando

Director 2: Gabriel Morales Sánchez

Contenido

1. Resumen	1
2. Introducción	3
2.1. El hidrógeno como vector energético.....	4
2.2. Producción termoquímica de combustibles.....	4
2.3. Energía solar de concentración	6
2.4. Antecedentes y estado actual	6
2.4.1. Materiales catalizadores para la generación de combustibles limpios.....	7
2.4.2. Nanocompuestos cerámicos derivados de polímeros.....	7
3. Objetivos	9
4. Metodología	10
4.1. Experimental.....	11
5. Resultados y discusión	13
5.1. Caracterización de partículas de SiO ₂ /CeCl ₃ /Urea.....	13
5.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	13
5.1.2. Espectroscopía Raman.....	15
5.1.3. Análisis termogravimétrico	16
5.1.4. Adsorción de nitrógeno	17
5.2. Caracterización de híbridos precerámicos	18
5.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	19
5.2.2. Espectroscopía Raman.....	20
5.2.3. Análisis termogravimétrico	21
5.2.4. Análisis químico.....	23
5.2.5. Adsorción de nitrógeno	24
5.3. Caracterización de materiales cerámicos finales.....	26
5.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	26
5.3.2. Espectroscopía Raman.....	27
5.3.3. Análisis termogravimétrico	29
5.3.4. Análisis químico.....	30
5.3.5. Adsorción de nitrógeno	30
5.4. Capacidad termoquímica de descomposición de gases	32
5.5. Preparación del reactor solar	35

6. Conclusiones.....	36
7. Bibliografía	38
Anexos.....	41
I. Técnicas de caracterización estructural.....	41
a. Espectroscopía Infrarroja	41
b. Espectroscopía Raman	42
II. Técnicas de caracterización térmica.....	43
a. Análisis Térmico Gravimétrico	43
b. Análisis Térmico Diferencial	43
III. Técnicas de caracterización textural.....	44
a. Adsorción de nitrógeno.....	44
IV. Análisis elemental	45

1. Resumen

El presente trabajo propone, como alternativa a los combustibles fósiles convencionales, de reservas finitas y cuya combustión genera problemas de contaminación, la producción de gas de síntesis generado a partir de fuentes renovables.

Se han diseñado nuevos materiales para producir hidrógeno y gas de síntesis mediante catálisis termoquímica, empleando como materias primas agua y CO_2 . Estos materiales serán capaces de funcionar en reactores solares donde la energía solar concentrada será la responsable de aportar el calor de reacción necesario para que se lleven a cabo las reacciones de disociación y reducción.

Los materiales son nanocompuestos de óxido de cerio y oxycarburo de silicio nanoestructurado, y han de ser capaces de desarrollar reacciones redox a alta temperatura para producir H_2 y CO en dos etapas. La fase oxycarburo, empleada como matriz del nanocomposite, es porosa y presenta alta permeabilidad al H_2 , facilitando la separación de gases, también contienen una fase de carbono libre, proporcionando un entorno más adecuado para promover las reacciones de reducción del óxido de cerio. De esta manera, se pretende incrementar la extensión de las reacciones de producción de CO .

El proceso de obtención de gas de síntesis consiste en un ciclo termoquímico reversible, donde la primera etapa ocurre a mayor temperatura y es una reacción endotérmica consistente en la reducción del óxido de cerio y la consecuente generación de vacantes aniónicas que promueven la movilidad de los electrones. Fruto de esta reacción de reducción, se genera O_2 , que debe eliminarse del medio de reacción. En una segunda etapa, exotérmica, tienen lugar los procesos redox de hidrólisis del agua y descomposición del CO_2 acompañados de la oxidación del cerio, de manera que se va a producir H_2 y CO y el correspondiente óxido regenerado. La separación de los gases es sencilla, en primer lugar, porque el O_2 se produce en una etapa diferente, a temperaturas próximas a 1300°C , mientras que los demás gases se generan por debajo de 1000°C ; además, el soporte ha sido especialmente diseñado para que su porosidad permita la selección y separación de gases. El empleo de energía solar concentrada para la producción del combustible, hace de éste, un proceso limpio y sencillo donde el soporte no se agota.

En la síntesis de los materiales se han utilizado sales de cerio en diferentes concentraciones y materiales poliméricos con estructura $\text{SiO}_3\text{CH}_{3,3}$ como precursores del óxido de cerio, CeO_2 , y de los vidrios de oxycarburo de silicio, respectivamente. Los polímeros híbridos precerámicos han sido tratados a 1100°C en atmosfera inerte de nitrógeno para la obtención de los materiales finales.

La caracterización estructural de los materiales confirma la formación del óxido de cerio y de una red vítrea de oxycarburo de silicio. Mediante análisis termogravimétrico han podido identificarse las reacciones que se desarrollan en los materiales precerámicos hasta la formación del vidrio, y el estudio de éstos ha demostrado también la presencia de una fase de carbono libre. El análisis textural indica que los vidrios presentan isothermas de adsorción-desorción tipo IV, con estructura heterogénea meso-macroporosa. Se ha estudiado la actividad termocatalítica de los materiales mediante estudio infrarrojo de los gases de salida del tratamiento térmico en presencia de CO_2 , demostrando que sí se desarrollan las reacciones esperadas de oxidación-reducción y que el material no altera su estructura ni composición tras el tratamiento.

2. Introducción

Cerca del 80% de la energía que se consume en el mundo proviene de fuentes fósiles y estas, a su vez, también contribuyen en diferentes procesos de producción del resto de fuentes de energía conocidas [1, 2]. Sin embargo, la mayoría de estos recursos que se emplean en la actualidad, tienen carácter finito y no renovable. El petróleo se estableció como principal fuente de energía primaria creándose una gran dependencia en la sociedad actual y llegando a mover el 95% del transporte mundial [2, 3]. En España, el petróleo supone un 42,9% del consumo de energía primaria medio anual, seguido del gas natural con un 19,9%, suponiendo en su conjunto casi tres cuartas partes de la energía primaria total como se puede ver en la Figura 1. No obstante, el abastecimiento a partir de fuentes no renovables como el petróleo alcanzará un punto en el que los recursos lleguen a agotarse [4].

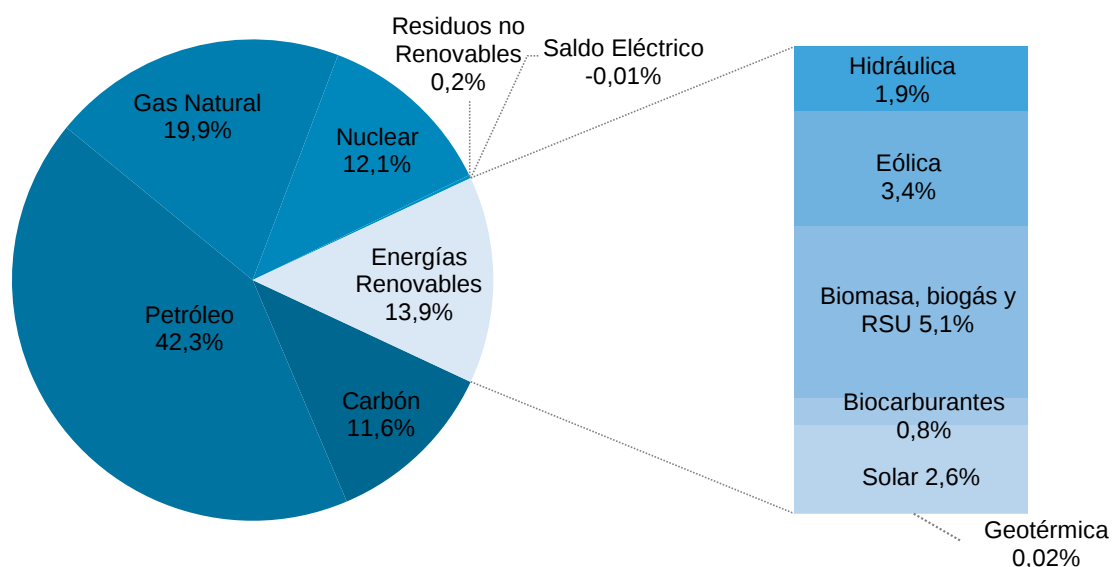


Figura 1. Consumo de energía primaria en España en el año 2015 [5].

Además, el aumento de la población mundial y la mejora de la calidad de vida llevan asociado un mayor consumo energético produciendo como consecuencia inmediata un aumento de la contaminación atmosférica. La mayor parte de emisiones de CO₂ proviene de la combustión de fuentes fósiles para generación de energía. Con objeto de paliar los efectos ambientales asociados a la gran demanda energética, la Convención Marco de las Naciones Unidas (CMNUCC) establece unos objetivos para suprimir las emisiones de carbono de aquí al año 2050. Desde la implementación de estas acciones las mejoras establecidas hasta el momento son positivas, pero

no suficientes para cumplir con los plazos establecidos [6]. Para alcanzar estos objetivos es necesaria la investigación en materia de producción de combustibles limpios mediante energías renovables.

Todas estas consideraciones generan desafíos y oportunidades de desarrollos que permitan la reducción de la huella de carbono. Deben desarrollarse nuevas energías limpias y lograr, en las existentes, una producción y consumo energético más eficientes que aseguren el abastecimiento futuro y limiten la dependencia de recursos expuestos a precios de mercado.

2.1.El hidrógeno como vector energético

Comparado con los carburantes, el hidrógeno es el combustible que mayor poder calorífico presenta: 120 MJ/kg, casi tres veces más que el petróleo y sus derivados. El hidrógeno no es un recurso natural, sino que se presenta como vector energético portador de energía y hay que producirlo a partir de otras materias primas como agua o hidrocarburos, lo que implica el consumo energía de otras fuentes primarias, ya sean fósiles o renovables [7]. La producción a partir de fuentes de energía renovables es la única opción para que pueda considerarse “limpio”.

El gas de síntesis es una mezcla de combustibles que contiene H_2 y CO en cantidades variables y que puede transformarse en electricidad o en combustibles sintéticos. Es un intermedio fundamental en la producción de fuel sintético mediante el proceso Fischer-Tropsch y puede utilizarse directamente en motores de combustión interna o almacenarse para su posterior consumo.

El hidrógeno y el gas de síntesis o *syngas* no son sólo materias primas para obtención de gran variedad de productos químicos, sino que son la clave fundamental para la generación de los denominados nuevos combustibles limpios. Su producción posee un especial atractivo desde el punto de vista medioambiental teniendo en cuenta que puede obtenerse mediante el consumo únicamente de agua y CO_2 y empleando como fuente de energía para lograr las temperaturas necesarias en los procesos de producción la energía solar de concentración.

2.2.Producción termoquímica de combustibles

La producción termoquímica de hidrógeno y gas de síntesis es una alternativa eficiente y responsable con el medioambiente. A pesar de que existen procesos catalíticos convencionales a partir de hidrocarburos, alcoholes o biocombustibles, existe la opción de producir hidrógeno y monóxido de carbono directamente a partir de H_2O y CO_2 .

Entre los métodos de obtención de H_2 y gas de síntesis más conocidos, se encuentra la termólisis directa o disociación térmica del H_2O y CO_2 . Para que se lleven a cabo estos procesos son necesarias temperaturas superiores a 2500K, materiales capaces de soportar esas temperaturas y mecanismos de separación que eviten reacciones adyacentes indeseadas.

El *cracking*, el reformado y la gasificación son métodos basados en la descarbonización de combustibles fósiles, ya sea sobre gas natural, petróleo o hidrocarburos ligeros, es el caso del *cracking* y el reformado; o de carbón e hidrocarburos pesados como sucede con la gasificación.

Los ciclos termoquímicos consisten en una sucesión de reacciones. En la primera, de carácter endotérmico, tiene lugar la reducción de un óxido metálico que va a actuar como catalizador. El siguiente paso, en el caso de producción de hidrógeno, es la hidrólisis del agua acompañada de la oxidación del metal, formando hidrógeno y el correspondiente óxido metálico regenerado. En esta segunda etapa, se requieren temperaturas menos elevadas y la separación de gases es más sencilla gracias a que el hidrógeno y el oxígeno se forman en pasos diferentes y a diferentes temperaturas. En este caso, los catalizadores termoquímicos únicamente requieren de una fuente calorífica de alta temperatura para originar las reacciones de descomposición del H_2O y CO_2 . Estas temperaturas se pueden alcanzar con razonable facilidad concentrando la radiación solar concentrada.

Este método forma parte de uno de los diferentes métodos de producción de hidrógeno a partir de energía solar y agua, los cuales pueden agruparse en tres categorías diferentes: procesos fotoquímicos, electroquímicos y termoquímicos. En la Figura 2 se pueden ver los tipos de producción en los que se subdivide cada una de estas rutas de producción.

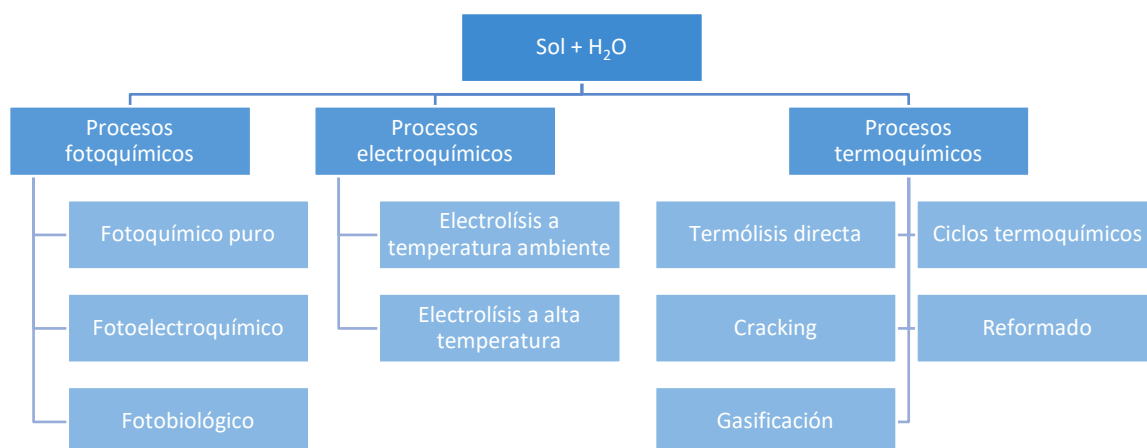


Figura 2. Métodos de producción de hidrógeno solar.

El proceso de obtención de H_2 y gas de síntesis mediante energía solar de concentración en el que se fundamenta el presente trabajo, consiste en un ciclo termoquímico de dos etapas, sin reacciones secundarias ni elementos corrosivos. Es un proceso seguro y limpio en el cual el soporte catalítico que participa en la reacción redox no se agota y se recicla completamente en un ciclo cerrado. Se trata de una tecnología sencilla que emplea compuestos y energía no tóxicos, disponibles y de bajo coste.

2.3. Energía solar de concentración

El rasgo característico de las centrales que obtienen energía solar de concentración frente a otras centrales térmicas es que el generador de calor no es un combustible típico, sino el sol. Este tipo de plantas pueden contar con sistemas de almacenamiento de calor capaces de hacer que la planta funcione de manera continua en ausencia de sol. España cuenta con una ubicación privilegiada en términos de irradiación solar, lo que sitúa a nuestro país como referente en materia de energía termosolar.

Los procesos de producción de combustibles mediante radiación solar concentrada están experimentando grandes avances tecnológicos en los últimos años, a vista de la gran cantidad de literatura disponible [8, 9]. Cuando la energía solar se emplea como materia prima para la producción de combustibles éstos se denominan “combustibles solares” y se obtienen generalmente en reactores solares fabricados, en muchos casos, a partir de materiales cerámicos resistentes a altas temperaturas.

2.4. Antecedentes y estado actual

Los compromisos adquiridos con el Protocolo de Kioto para la reducción de gases de efecto invernadero fomentan el interés por la producción de hidrógeno y combustibles limpios, hecho que se muestra en los numerosos estudios y las tecnologías desarrolladas para su obtención [8, 9]. La principal barrera para alcanzar el éxito tecnológico de la producción de hidrógeno y gas de síntesis mediante los procesos termoquímicos activados por energía solar que se proponen en este trabajo radica en la identificación de los materiales apropiados para que se produzcan las reacciones redox de descomposición del H_2O y CO_2 . Dichos materiales deben presentar una durabilidad adecuada, óptima reactividad y alta eficiencia en la conversión.

2.4.1. Materiales catalizadores para la generación de combustibles limpios

Los avances en tecnología de concentración permiten alcanzar temperaturas superiores a los 2000K, lo que implica una mayor eficiencia en los procesos termoquímicos para la obtención de hidrógeno y gas de síntesis. Los catalizadores termoquímicos solares emplean dicha radiación solar concentrada para que tenga lugar una reacción endotérmica de reducción del material termocatalítico. Fruto de esta reducción, en los termocatalizadores a partir de óxidos de elementos metálicos, se produce la generación O_2 lo que da lugar a la creación de vacantes aniónicas en la estructura del óxido reducido. En una segunda etapa, el catalizador termoquímico reducido participa directamente en la reacción exotérmica de termólisis del agua, que, mediante una reacción de oxidación-reducción, da como resultado la producción de H_2 como producto de la reacción.

Los estudios con pares redox de elementos de transición como ZnO_2/Zn , Mn_3O_4/Mn , Co_3O_4/CoO o In_2O_3/In muestran eficiencias muy bajas. Sin embargo, nuevos estudios con materiales porosos basados en CeO_2/Ce_2O_3 , SnO_2/SnO o GeO_2/GeO demuestran rendimientos mayores [10]. La creación de las vacantes aniónicas favorece la movilidad de los gases generados en la superficie del material en el transcurso de las reacciones redox, evitando así el colapso de la reacción.

Se han desarrollado prototipos a escala de laboratorio basados en espumas macroporosas de CeO_2 que presentan rendimiento de conversión superior a otros prototipos basados en óxidos de Fe. La elevada porosidad del material y la existencia de vacantes hace óptima la movilidad del O^{2-} a través del material, pero la baja conductividad es un factor limitante que reduce el movimiento de los gases a través del material [11]. De la misma manera, se han obtenido $LaAlO_3$ con estructura perovskita y dopados con Sr y Mn cuya efectividad es hasta nueve veces superior que con CeO_2 y además son necesarias temperaturas inferiores [12] pero presentan un elevado coeficiente de expansión térmica que aumenta con la creación de vacantes aniónicas, lo que dificulta su integración dentro del sistema de un colector solar.

2.4.2. Nanocompuestos cerámicos derivados de polímeros

Los materiales cerámicos derivados de polímeros son un tipo de materiales ampliamente estudiados y conocidos [13, 14]. Presentan una combinación única de propiedades con alta estabilidad química, térmica y estructural y resistencia a altas temperaturas.

Existe una amplia versatilidad de procesos de síntesis de materiales cerámicos derivados de polímeros [15-17] pero, en general, la síntesis implica el tratamiento térmico a temperaturas

superiores a los 1000 °C de polímeros del tipo siliconas o carbosilanos, alcóxidos o materiales híbridos obtenidos por el método sol-gel. La incorporación de elementos de transición en nanocomposites cerámicos derivados de polímeros puede realizarse también mediante gran variabilidad de estrategias sintéticas: adición directa de los elementos metálicos, el desarrollo de nuevos metalo-polímeros a partir de alcóxidos, la incorporación de complejos de coordinación de metales, etc. Todas estas vías darán lugar a diferentes propiedades en los materiales finales obtenidos consecuencia de la presencia de diferentes fases y microestructuras tras el tratamiento térmico de ceramización [18] dependiendo siempre de las fases que constituyan el material precerámico de partida.

Borchardt et al. demostraron que materiales de CeO_2/SiC sintetizados a partir de polímeros y sales de cerio podrían ser aptos para la producción de H_2 mediante procesos termoquímicos [19]. Por su parte, las membranas microporosas cerámicas derivadas de polímeros presentan excelente permeabilidad al hidrógeno [20], hecho favorable para la separación de los gases generados en la termólisis.

Los polímeros precerámicos basados en silicio se han desarrollado y comercializado ampliamente en los últimos años debido a su disponibilidad y bajo coste ya que pueden convertirse en oxcarburos de silicio fácilmente mediante tratamiento térmico [21, 22] y presentan alta estabilidad térmica [23, 24]. Este tipo de materiales son muy parecidos a los empleados para la fabricación del SiC, pero apenas se han estudiado y desarrollado como sistemas de producción de hidrógeno y gas de síntesis. En el presente trabajo de fin de Máster, los materiales cerámicos derivados de polímeros se presentan como una nueva línea de investigación dentro del campo de los materiales cerámicos para energía termosolar.

Así pues, uno de los aspectos más novedosos de este trabajo es la preparación de nanocompuestos que incluyan fases de carburos y oxcarburos de alta estabilidad química y térmica. Dichos materiales permiten una alta difusión atómica a través de su estructura esencialmente amorfa y presentan además una alta resistencia a la vitrificación. La fase de carbono libre, presente en la mayoría de las cerámicas obtenidas a partir de polímeros, aporta como aliciente una atmósfera esencialmente reductora, lo que contribuiría a los procesos de reducción implicados en la producción del gas.

3. Objetivos

El objetivo general del presente Trabajo Fin de Máster es la síntesis de nuevos materiales nanocompuestos de matriz vítrea de oxycarburo de silicio a partir de un derivado polimérico y que presente en su superficie óxidos de cerio capaces de activar las reacciones redox necesarias para que pueda tener lugar la hidrólisis del agua y la descomposición termocatalítica del CO_2 para producir gas de síntesis utilizando como combustible energía solar concentrada que aporte el calor de reacción.

Se pretende diseñar materiales con porosidad adecuada para permitir la transferencia de los gases a través de su estructura abierta. Estos materiales serán térmicamente estables, resistentes a la corrosión y capaces de soportar un número ilimitado de ciclos termoquímicos.

El trabajo de investigación persigue los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollo de nanocompuestos porosos de matriz vítrea de oxycarburo y óxidos multivalentes:
 - Obtención de nanocompuestos de oxycarburo y óxidos multivalentes porosos.
 - Desarrollo de estrategias sintéticas para la obtención de partículas huecas con funcionalidad superficial termocatalítica.

4. Metodología

El óxido de cerio, debido a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y a su rápida respuesta redox, encuentra grandes aplicaciones en el campo de la catálisis [25, 26] y las energías renovables [27]. Se han fabricado con éxito diferentes tipos de estructuras y morfologías [28-32], de las cuales, aquellos desarrollos con estructuras porosas presentan características idóneas para satisfacer algunos de los objetivos marcados en este trabajo, debido a su alta área superficial, baja densidad y a su estructura porosa [30, 33-36].

La estrategia de síntesis para el desarrollo de los nuevos materiales consiste en una técnica capa a capa con la finalidad de obtener un material compuesto de microesferas “huecas” en las cuales el óxido de cerio se encuentra disponible en la superficie de los poros o huecos. Dichos huecos serán el resultado de la extracción de un material de sacrificio, en este caso, sílice coloidal que en un principio será el núcleo de las partículas sobre el cual se sustenta el precursor de óxido de cerio.

El material nanocomposite final consta de una matriz de SiOC que constituye la pared de estas microesferas, escogiéndose este tipo de materiales por las ventajas que presenta en permeabilidad de gases y debido a la alta estabilidad química y térmica que aporta. Para la creación de la fase oxcarburo se ha empleado un polímero sólido, MK o *polymethylsilsesquioxane* con estructura general $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ o SiO_3CH_3 [37], inodoro de color blanco que presenta buena solubilidad en disolventes orgánicos y que además contiene en su estructura grupos hidroxil y etoxi que garantizan la condensación. En la Figura 3 aparece una hipotética estructura del material propuesta por Takabashi en 2001 [38], donde R puede hacer referencia a grupos metilo, vinilo, fenilo, hidroxilo, etc.

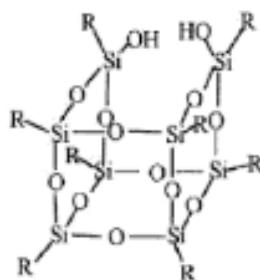


Figura 3. Estructura hipotética de una molécula de MK.

Como catalizador para la policondensación y formación de la red tridimensional formada principalmente por enlaces $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, se ha utilizado acetilacetato de aluminio, $\text{Al}(\text{acac})_3$, con

una proporción del 1% en peso en relación con la masa del polímero. El material termocatalizador, CeO_2 se obtiene a partir de recubrimientos obtenidos de soluciones de CeCl_3 que, durante el tratamiento térmico de ceramización, da lugar al material termocatalítico.

4.1.Experimental

0.15g de sílice coloidal (Aerosil 200, Degussa) se dispersan en 30 ml de etanol (EtOH absoluto, Sigma Aldrich) aplicando ultrasonidos durante 30 minutos hasta obtener una dispersión homogénea. A continuación, se añaden 40 ml de una disolución compuesta por una cantidad variable de urea ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) 0.1, 0.25, 0.5 y 0.75 g) y cloruro de cerio anhidro, CeCl_3 (Merck), disuelto en etanol en diferentes concentraciones (6, 8 y 10 mmol/L). La mezcla se somete otros 30 min a ultrasonidos. En la Tabla 1 se resume la composición de cada una de las muestras y aparece el nombre asignado a cada una.

Tabla 1. Composición de partículas de SiO_2 /Urea/ CeCl_3 .

Nombre muestra	SiO_2	Urea	CeCl_3
0,1U_6Ce	0,15 g	0,1 g	6 mmol/L
0,25U_6Ce		0,25 g	
0,5U_6Ce		0,5 g	
0,75U_6Ce		0,75 g	
0,1U_8Ce	0,15 g	0,1 g	8 mmol/L
0,25U_8Ce		0,25 g	
0,5U_8Ce		0,5 g	
0,75U_8Ce		0,75 g	
0,1U_10Ce	0,15 g	0,1 g	10 mmol/L
0,25U_10Ce		0,25 g	
0,5U_10Ce		0,5 g	
0,75U_10Ce		0,75 g	

Con objeto de caracterizar estos materiales, es necesario separar las partículas sólidas del etanol mediante centrifugación durante 1 hora a 4000 rpm y varios lavados del producto resultante con agua. Las muestras se dejarán secar a 50°C y a 110°C hasta alcanzar peso constante. Este paso se omitirá en las siguientes etapas experimentales para la obtención del material final nanocompuesto.

A la mezcla de sílice, cloruro de cerio y urea disuelta en etanol se le añaden 2g del polímero MK (Silres MK poder, Wacker Chemie AG), de los cuales un 1% es acetilacetato de aluminio (Merck), que se emplea como catalizador de la reacción de polimerización. La mezcla se mantiene en agitación constante en un matraz parcialmente sumergido en un baño de glicerina hasta homogeneización y, a continuación, se eleva la temperatura hasta 160°C donde se

mantiene durante 18h más. Durante este tratamiento, el etanol se ha evaporado y se ha formado un material polimérico híbrido que contiene dispersos los precursores de la matriz de oxycarburo y del óxido de cerio aún adheridos a los núcleos de sílice. La Tabla 2 recoge el nombre asignado a cada muestra y la composición de cada una de ellas.

El siguiente paso es eliminar los núcleos de SiO_2 , para lo cual se lavará cada muestra con 10 ml de una disolución de NaOH 0,5 M durante al menos 30 minutos y a continuación se filtra a vacío. Este proceso se realiza tres veces.

Una vez secos, los materiales obtenidos hasta este momento se volverán a caracterizar antes de continuar con el tratamiento de ceramización.

A continuación, con el objetivo de obtener los materiales vítreos finales se realiza el tratamiento térmico de pirólisis en atmósfera inerte de nitrógeno con rampa de temperatura programada de 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 1100 $^{\circ}\text{C}$, manteniéndose los materiales durante 2 horas bajo corriente constante de N_2 a la máxima temperatura.

Tabla 2. Composición de polímeros híbridos precerámicos con núcleo de sílice y nomenclatura de muestras.

Nombre muestra	SiO_2	Urea	CeCl_3	MK	Nombre muestra pirolizada
0,1U_6Ce+MK	0,15 g	0,1 g	6 mmol/L	2 g	110,1U_6Ce+MK
0,25U_6Ce+MK		0,25 g			110,25U_6Ce+MK
0,5U_6Ce+MK		0,5 g			110,5U_6Ce+MK
0,75U_6Ce+MK		0,75 g			110,75U_6Ce+MK
0,1U_8Ce+MK	0,15 g	0,1 g	8 mmol/L	2 g	110,1U_8Ce+MK
0,25U_8Ce+MK		0,25 g			110,25U_8Ce+MK
0,5U_8Ce+MK		0,5 g			110,5U_8Ce+MK
0,75U_8Ce+MK		0,75 g			110,75U_8Ce+MK
0,1U_10Ce+MK	0,15 g	0,1 g	10 mmol/L	2 g	110,1U_10Ce+MK
0,25U_10Ce+MK		0,25 g			110,25U_10Ce+MK
0,5U_10Ce+MK		0,5 g			110,5U_10Ce+MK
0,75U_10Ce+MK		0,75 g			110,75U_10Ce+MK

Por último, los materiales nanocompuestos de matriz vítrea obtenidos tras la pirólisis se analizarán y caracterizarán estudiando su capacidad de conversión de gases a altas temperaturas en laboratorio mediante análisis infrarrojo de gases desprendidos al ser sometidos a tratamiento térmico en presencia de CO_2 y en un entorno real con energía solar concentrada.

La descripción de cada una de las técnicas empleadas en la caracterización de materiales se encuentra descrita en Anexos, donde también se detallan los equipos de laboratorio utilizados.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de partículas de $\text{SiO}_2/\text{CeCl}_3/\text{Urea}$

En este apartado se exponen los resultados de la caracterización de las partículas sólidas resultantes de la mezcla de cloruro de cerio, sílice y urea una vez que éstas han sido centrifugadas y separadas del disolvente (EtOH). Es necesario comprobar que presentan la estructura y las propiedades deseadas antes de continuar con el resto de la experimentación.

5.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

A partir del estudio del espectro infrarrojo, se pueden determinar los grupos funcionales que presenta un determinado material. Para facilitar la identificación de estos grupos funcionales se han obtenido en primer lugar los espectros de los principales materiales de partida: sílice y urea.

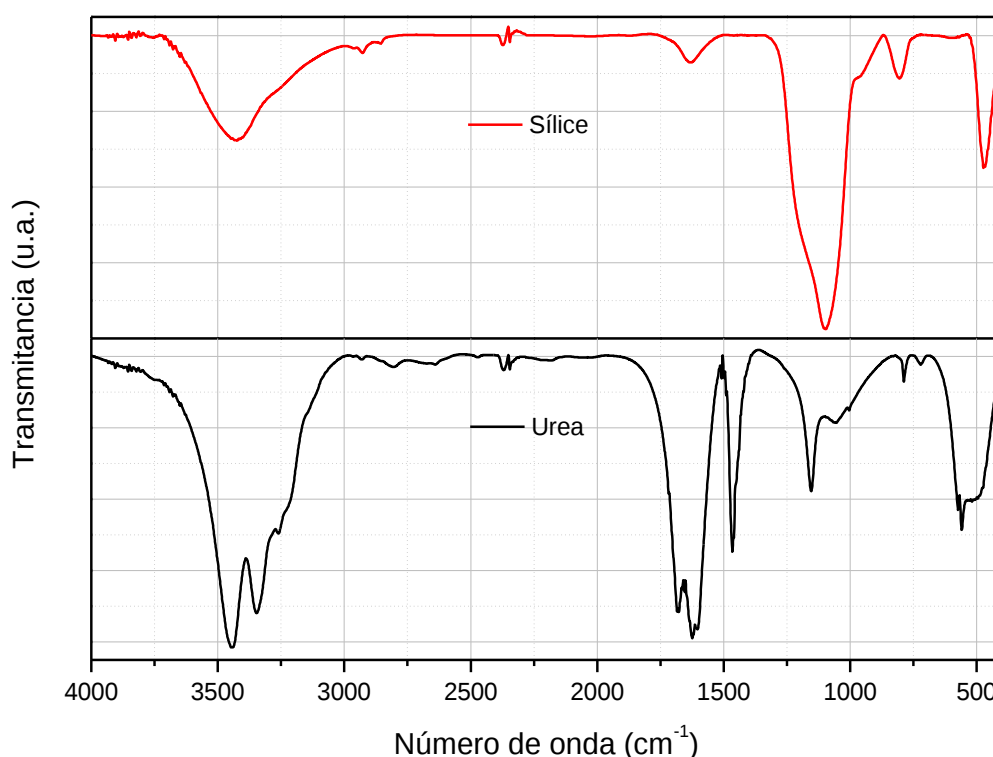


Figura 4. Espectro FT-IR de urea y sílice (Aerosil 200).

El espectro FTIR de la sílice (Figura 4) presenta una banda ancha entre 3600-3200 cm^{-1} y se atribuye a las vibraciones de grupos $-\text{OH}$, tanto de la sílice como del agua adsorbida. Las señales más características de este material aparecen a 1100, 860 y 480 cm^{-1} [39], correspondientes a la presencia de enlaces Si-O-Si y a sus distintos modos de vibración. La banda a 960 cm^{-1} puede

atribuirse a la vibración de enlaces del tipo Si-OH en la superficie de la sílice, mientras que el agua adsorbida en la superficie del material o bien durante el proceso de fabricación de los discos de KBr da lugar a una banda centrada en 1635 cm^{-1} asociada a deformaciones de grupos -OH del H_2O adsorbido.

El espectro infrarrojo de la urea en la Figura 4 muestra, a 3500 y 3300 cm^{-1} , las bandas características de la vibración de grupos hidroxilo y N-H, respectivamente. Entre 1900 - 1650 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a la vibración de enlaces C=O y, otra banda muy cercana, en torno a 1600 cm^{-1} , indica la presencia de enlaces N-H. El último tipo de enlace que presenta la urea es C-N y la vibración correspondiente a éste aparece a 1465 cm^{-1} [40].

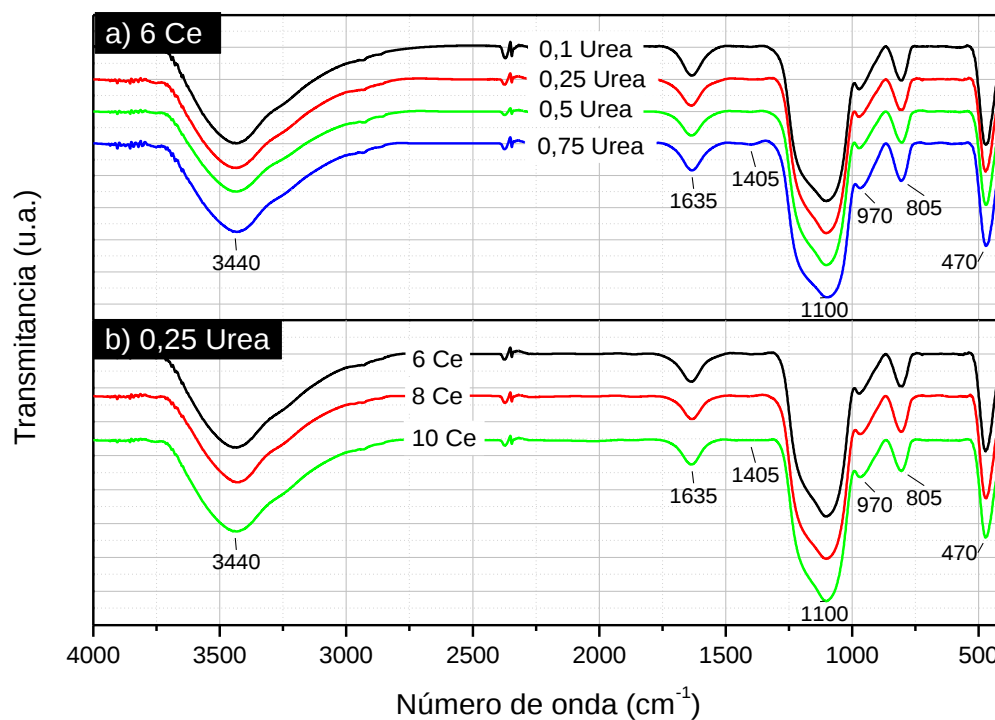


Figura 5. a) Espectro FT-IR de las partículas preparadas con disolución 6 Ce mM.

b) Espectro FT-IR de las partículas preparadas con 0.25g de urea.

En base a esto, se comparan los espectros de las diferentes muestras en función de la cantidad de urea y del contenido en cerio que presentan. A modo de ejemplo, la Figura 5 se recoge los espectros de las muestras preparadas con 0.25g de urea y una disolución de cloruro de cerio 6 mM. En todos los espectros de las muestras aparecen las mismas bandas características del espectro de la sílice pura, con algunas diferencias debido a la presencia de urea. En primer lugar, la banda que se encuentra a 1635 cm^{-1} es más intensa por el solapamiento con las bandas de C=O y N-H, también aparece un pico poco marcado a 1405 cm^{-1} propio de enlaces C-N y que

aumenta en intensidad con el contenido en urea. Otra diferencia es el ensanchamiento de la banda a 1100 cm^{-1} por el acoplamiento con bandas C-N que aparecen entre los $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, así como la disminución de la intensidad relativa de la banda correspondiente a los grupos silanol de la superficie de la sílice a medida que aumenta el contenido de urea

5.1.2. Espectroscopía Raman

En espectro Raman de los materiales de partida aparecen las bandas identificativas de cada uno de los grupos que están presentes en ellos. El espectro de la urea y de las partículas de sílice y óxido de cerio se representan en la Figura 6. En el espectro de la urea, en la región comprendida entre los $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas correspondientes a la tensión de vibración de los enlaces C=O y N=C=N y a la flexión grupos NH_2 mientras que las bandas a 1650 y 1580 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de grupos C=O libre y unido a hidrógeno. A 1540 cm^{-1} aparece una banda que se atribuye a la flexión de grupos NH_2 , a 1470 y 1180 se encuentran las bandas que se asignan a vibraciones oscilantes de este mismo grupo. Una fuerte banda se encuentra en torno a 1010 cm^{-1} , se debe al estiramiento simétrico del grupo NCN. Finalmente, las bandas centradas en 565 y 550 cm^{-1} corresponde a la flexión de enlaces NCO y NCN [41].

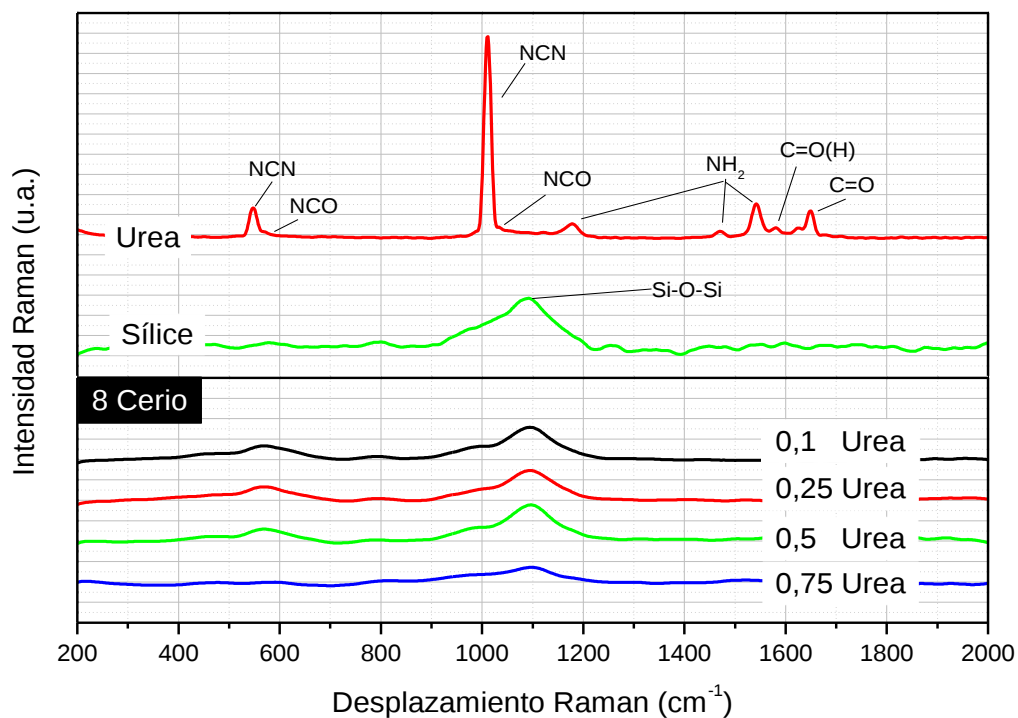


Figura 6. Espectro Raman de urea, sílice y nanopartículas preparadas con disolución Ce 8 mM.

En la Figura 6 también se muestran los espectros Raman de las nanopartículas preparadas con una disolución de cerio 8 mM, dado que la sílice es el componente mayoritario de éstas, solo se ve con claridad la presencia de una banda a 1050 cm^{-1} como en la sílice pura, que corresponde con el modo asimétrico de tensión de los enlaces Si-O-Si [42], menos marcada, también aparece una banda a 570 cm^{-1} debido a vibraciones de la red de sílice, no encontrándose diferencias significativas en dichas banda por la presencia de otros componentes.

5.1.3. Análisis termogravimétrico

Para comprobar si la urea está actuando como se espera, impregnando la sal de cerio sobre la sílice, se ha realizado un análisis termogravimétrico en atmosfera de aire con velocidad controlada de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a esta temperatura toda la urea ya habrá desaparecido por completo del material. En la Figura 7 se muestran representadas las curvas termogravimétricas de las muestras que fueron preparadas con una disolución de cerio de concentración 8 mM.

La urea comienza a perder peso a partir de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, teniendo lugar a continuación sucesivas pérdidas a diferentes temperaturas que pueden apreciarse con mayor claridad en la curva de la derivada del TG de la urea que se muestra en la Figura 7.

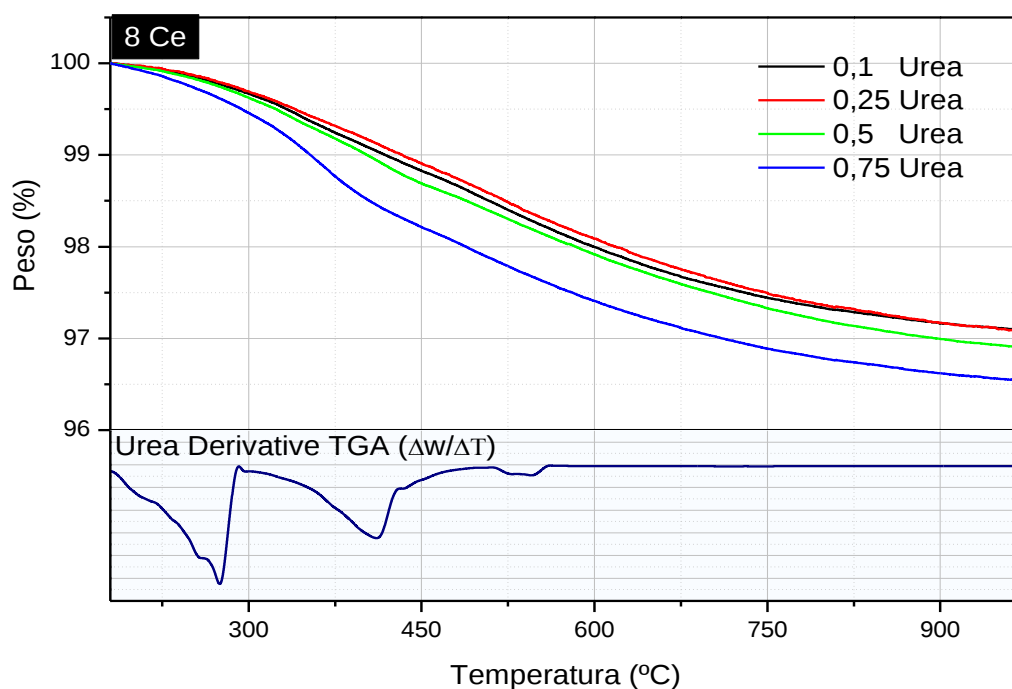


Figura 7. TGA de las partículas de $\text{SiO}_2/\text{CeCl}_3/\text{Urea}$ en atmosfera de aire y DTA de urea.

La degradación de los materiales ocurre en dos etapas claramente diferenciadas: la primera tiene lugar hasta los 300 °C, y puede ser debida a la evaporación total de los disolventes que pudieran quedar retenidos en los poros y a la descomposición de la urea; la segunda etapa, que presenta su máximo de descomposición en torno a 500 °C, coincide con la temperatura a la que termina por descomponerse por completo la urea.

En general, no se observan grandes pérdidas de peso porque gran parte de la urea se ha perdido con la separación de fases mediante centrifugación, aunque sí que puede apreciarse en las curvas termogravimétricas que existe una proporcionalidad entre las pérdidas de peso de las muestras y el contenido en urea de las mismas.

5.1.4. Adsorción de nitrógeno

El área superficial y la porosidad de las nanopartículas preparadas se han determinado mediante análisis de adsorción-desorción de nitrógeno. Las isotermas correspondientes a las muestras preparadas con 0.1g de urea se muestran en la Figura 8.

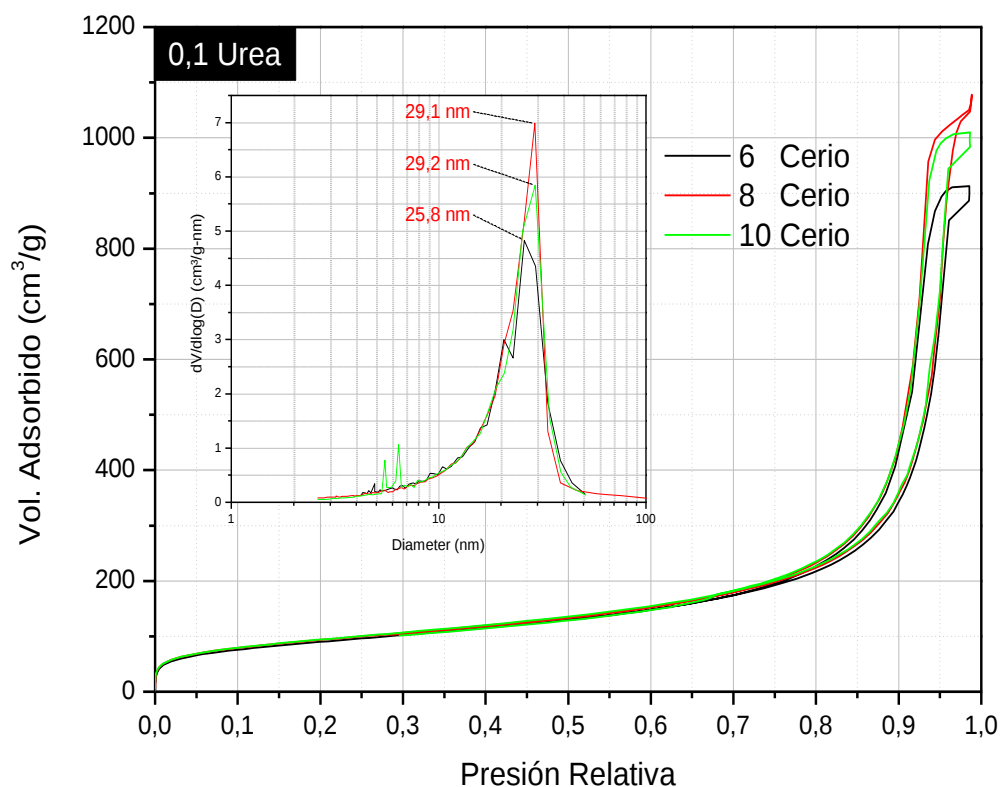


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de muestras preparadas con 0.1g de urea.

Todas las muestras presentan isothermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos. La mayoría de isothermas encontradas en los materiales estudiados presentan un ciclo de histéresis de tipo H1 según la clasificación de la IUPAC [43], que en este caso es característico de distribuciones uniformes de mesoporos.

Se ha aplicado el método BJH para la obtención de la distribución de tamaño de poros, la cual aparece también en la Figura 8 como un inserto en la figura. Esta representación confirma la estructura mesoporosa con distribución uniforme centrada en torno a los 10-30 nm.

La superficie específica calculada por aplicación del método BET, el diámetro y el volumen de poros (4V/A) de todas las muestras se resumen en la Tabla 3. En general, con el aumento del contenido en cerio disminuye el volumen de poro, esto puede ser debido al aumento del espesor de las nanopartículas cuando mayor es la concentración de cerio. No obstante, no existe una relación clara entre el área superficial o tamaño de poros conforme varía el contenido en urea y cerio.

Tabla 3. Área superficial, volumen y tamaño de poros de partículas de SiO₂/CeCl₃/Urea.

Nombre muestra	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro, 4V/A (nm)
0,1U_6Ce	319,3	1,40	18,69
0,25U_6Ce	326,5	1,46	19,12
0,5U_6Ce	312,4	1,50	18,25
0,75U_6Ce	322,4	1,55	15,70
0,1U_8Ce	330,3	1,65	18,81
0,25U_8Ce	331,1	1,55	17,81
0,5U_8Ce	324,4	1,47	18,60
0,75U_8Ce	315,2	1,45	16,91
0,1U_10Ce	333,3	1,56	18,10
0,25U_10Ce	291,2	1,34	17,33
0,5U_10Ce	320,5	1,48	18,46
0,75U_10Ce	260,6	1,44	18,92

5.2.Caracterización de híbridos precerámicos

A diferencia de los materiales anteriormente analizados, en estos ya ha sido extraída la sílice, contienen el polímero precerámico y han sido tratados a 160 °C durante 18 horas.

5.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En primer lugar, se ha estudiado la estructura del polímero MK por espectroscopía infrarroja (Figura 9), con lo que se ha podido confirmar la estructura molecular del polímero propuesta según Moysan, C. et al [44] que aparece representada en la Figura 10.

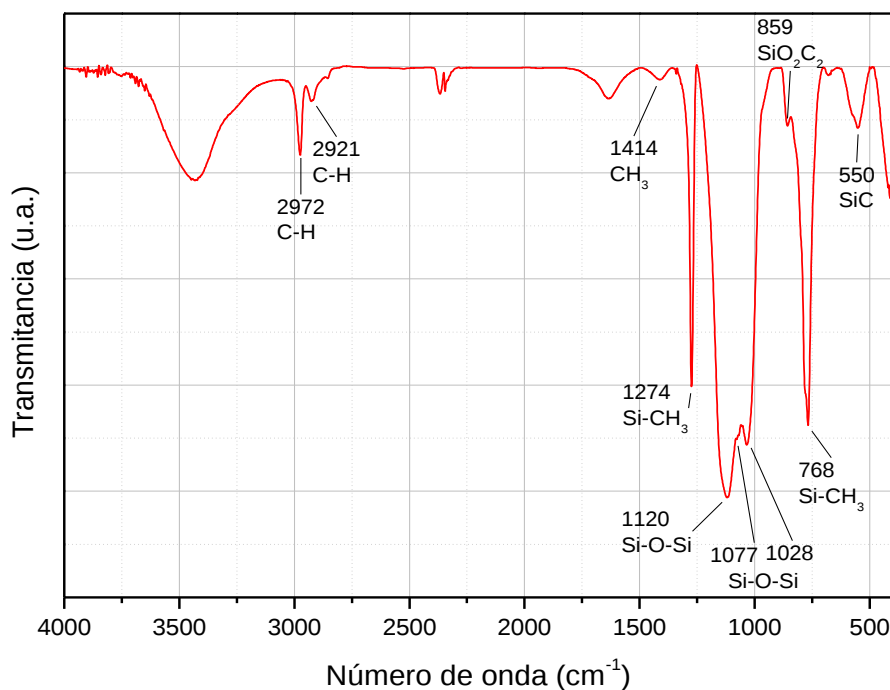


Figura 9. Espectro FT-IR del polímero MK con indicación de las bandas asignadas a cada grupo funcional.

Los picos más característicos del polímero son los correspondientes a enlaces Si-CH₃, SiOH y Si-O-Si, en estos últimos cabe distinguir dos tipos distintos: a 1028-1077 cm⁻¹ hacen referencia a una red lineal abierta de enlaces Si-O-Si, mientras que el pico a 1120 cm⁻¹ indica la presencia de enlaces que forman anillos o estructuras cerradas [45].

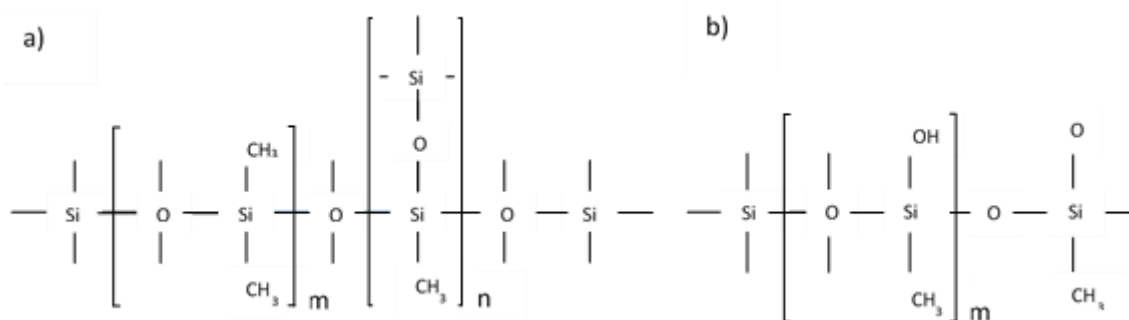


Figura 10. Sección de la estructura molecular del *polimethylsilsequioxane*

a) unidades de la red de polímero reticulado lineal

b) unidades estructurales que contienen grupos -OH funcionales que se utilizan para la reticulación.

El espectro de las muestras preparadas es muy parecido al del polímero puro porque es el componente mayoritario, la sílice se ha eliminado y parte de la urea se ha perdido con el tratamiento térmico. A modo de ejemplo en la Figura 11 se representan en los espectros de aquellas muestras que se prepararon con 0.1g de urea. Se puede observar un ensanchamiento de la banda centrada alrededor de 1450 cm^{-1} con el contenido en Ce y que correspondería a la tensión de vibración de enlaces C-C. En esta misma región, y en los contenidos en Ce más altos, también se aprecia un hombro que se atribuye a restos de urea que permanecen después del tratamiento a 160°C .

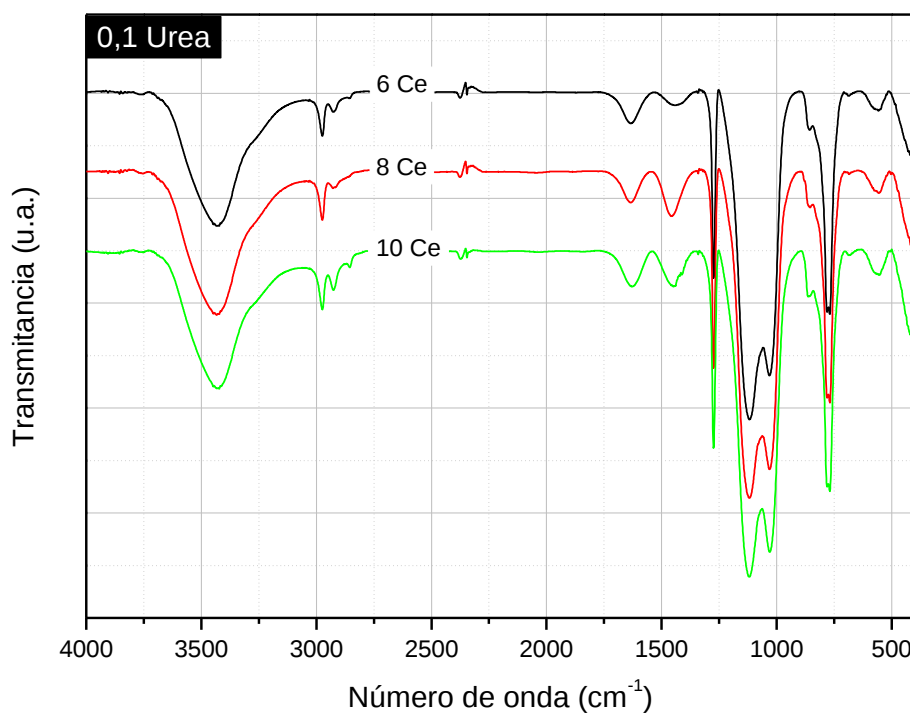


Figura 11. Espectro FT-IR de los polímeros híbridos precerámicos preparados con 0.1g de urea.

5.2.2. Espectroscopía Raman

La Figura 12 recoge los espectros Raman de algunas de los materiales precerámicos y del polímero MK. Las bandas de las muestras, son las mismas que las del polímero pero aparecen con menos intensidad, indican la presencia de enlaces CH_3 o CH_2 (vibración asimétrica) a 1410 cm^{-1} , enlaces $-\text{CH}_3$ a 2900 cm^{-1} , Si-OH a 950 cm^{-1} , $-\text{SiCH}_3$ a 800 cm^{-1} y Si-O-Si a $440\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ [46].

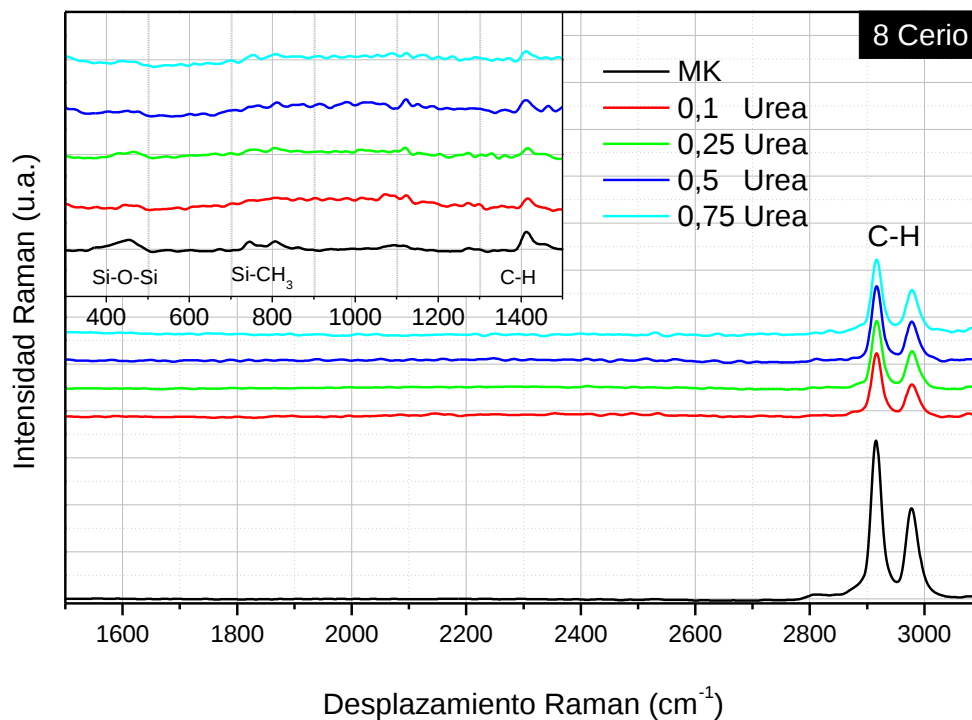


Figura 12. Espectro Raman del polímero MK y de los híbridos precerámicos preparados con una disolución 8 Ce mM.

5.2.3. Análisis termogravimétrico

Durante el tratamiento térmico de ceramización, los híbridos precerámicos sufren varias transformaciones y reorganizaciones a nivel atómico que van a dar lugar al material vítreo final. El objetivo del análisis es la identificación de la temperatura a la cual sucede cada una de las etapas de la conversión del material polimérico, así como la determinación del rendimiento cerámico, que es la estimación de la pérdida en peso que ocurre debido a dicha transformación. El estudio se realiza en atmósfera inerte de nitrógeno a una velocidad de 8 °C/min hasta alcanzar los 1200 °C.

A modo de ejemplo en la Figura 13 se representan los datos obtenidos del análisis termogravimétrico de las muestras preparadas con una disolución de cerio 10 mM y con 0.1g de urea.

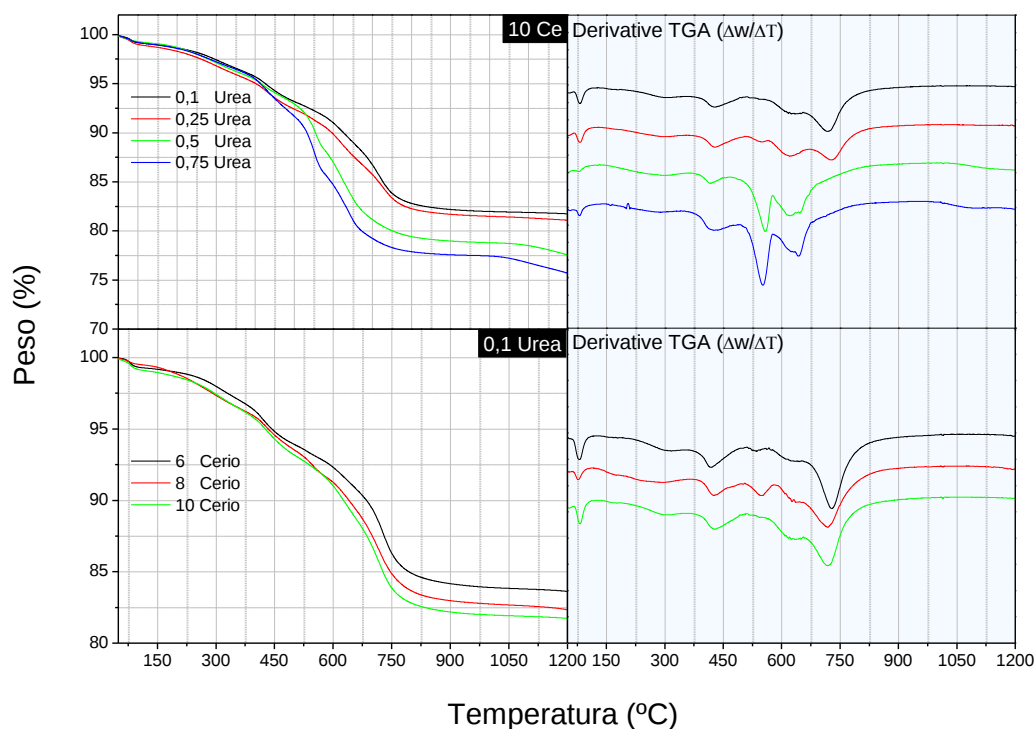
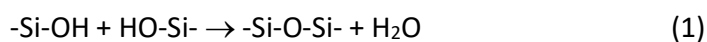


Figura 13. TGA/DTA de los híbridos precerámicos preparados con disolución Ce 10 mM y 0.1g de urea.

Antes de llegar a los 100 °C las pérdidas de peso corresponden a la evaporación de H₂O adsorbido y otros disolventes que no han podido ser eliminados tras el proceso de síntesis y secado a baja temperatura. A partir de esta temperatura las pérdidas se atribuyen a la continua condensación de grupos hidroxilo presentes en el polímero según la siguiente reacción:



Consecuencia de este tipo de reacciones, hasta los 400 °C las pérdidas de peso se atribuyen a las reacciones de policondensación que liberan fundamentalmente agua, metanol y etanol, así como a la evaporación de monómeros u oligómeros de bajo peso molecular que quedan retenidos en la red polimérica y no han logrado condensar.

A partir de los 400 °C comienzan los procesos de mineralización de la red polimérica, que se define como la transformación orgánico-inorgánica que va a dar lugar a la formación del vidrio de oxcarburo de silicio. A estas temperaturas de tratamiento tienen lugar las reacciones de redistribución de enlaces Si-C, C-C y C-H con la eliminación de productos como alcanos, oligosilanos y, a temperaturas ligeramente superiores, hidrógeno [47]. Estas reacciones son las responsables de la incorporación del carbono en la red de sílice, formándose además una fase de carbono libre tipo gráfico que aporta el característico color negro a este tipo de materiales.

A partir de los 600 °C las pérdidas pueden atribuirse a la redistribución de enlaces Si-H y Si-O, fundamentalmente, que llevan consigo una liberación de gas metano, agua e hidrógeno.

La formación de CeO₂ tiene lugar a 625 °C cuando se oxida el cerio ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) y se forma el correspondiente óxido [48]. Este proceso es apenas imperceptible en las curvas termogravimétricas, ya que coincide con las distintas reacciones que tienen lugar durante la formación del vidrio de oxicarburo, sin embargo, sí que se aprecia que, a medida que aumenta el contenido en cerio, mayor es la pérdida de peso, siendo estas pérdidas más acentuadas cerca de los 600 °C, temperatura de formación del óxido de cerio.

Al comparar las curvas de los materiales híbridos con la misma cantidad de cerio, las mayores diferencias de pérdida de peso están próximas a los 550 °C que, como se comentó con anterioridad, y tal y como puede verse en la Figura 7, es la temperatura a la que termina por descomponerse la urea en su totalidad. De este modo, las muestras que contenían mayor cantidad de urea pierden más peso a esta temperatura.

5.2.4. Análisis químico

El análisis elemental permite determinar el contenido total de carbono, oxígeno y nitrógeno, en este caso, mediante la completa e instantánea oxidación de la muestra a altas temperaturas. Durante el análisis, los productos de combustión se separan y un detector de conductividad térmica proporciona la concentración porcentual de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

El contenido en Ce no ha podido ser determinado en este análisis químico, ya que son necesarias otras técnicas de caracterización para su análisis (como fluorescencia de rayos X o espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo). Sin embargo, al no participar en ninguna de las reacciones de redistribución para la formación del material vítreo, se ha supuesto que se conserva todo durante el proceso de síntesis.

Los resultados obtenidos en forma de porcentaje, se han empleado para calcular el porcentaje de silicio, que se ha calculado por diferencia. Una vez obtenidos dichos porcentajes en peso, se ha calculado su concentración molar y se ha normalizado usando como referencia la cantidad de silicio. Los datos obtenidos de dicho análisis, ya transformados a composición molar, se encuentran recogidos en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición de los materiales híbridos precerámicos.

Nombre muestra	Composición
0,1U_6Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,00}\text{C}_{0,66}\text{N}_{0,004}\text{Ce}_{<0,01}$
0,25U_6Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,00}\text{C}_{0,68}\text{N}_{0,007}\text{Ce}_{<0,01}$
0,5U_6Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,09}\text{C}_{0,73}\text{N}_{0,009}\text{Ce}_{<0,01}$
0,75U_6Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,12}\text{C}_{0,75}\text{N}_{0,008}\text{Ce}_{<0,01}$
0,1U_8Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,05}\text{C}_{0,63}\text{N}_{0,003}\text{Ce}_{<0,01}$
0,25U_8Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{0,86}\text{C}_{0,63}\text{N}_{0,007}\text{Ce}_{<0,01}$
0,5U_8Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,28}\text{C}_{0,75}\text{N}_{0,018}\text{Ce}_{<0,01}$
0,75U_8Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,50}\text{C}_{0,80}\text{N}_{0,021}\text{Ce}_{<0,01}$
0,1U_10Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{0,96}\text{C}_{<0,01}\text{N}_{0,007}\text{Ce}_{<0,01}$
0,25U_10Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,21}\text{C}_{0,71}\text{N}_{0,008}\text{Ce}_{<0,01}$
0,5U_10Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{0,78}\text{C}_{0,61}\text{N}_{0,007}\text{Ce}_{<0,01}$
0,75U_10Ce+MK	$\text{Si}_1\text{O}_{1,11}\text{C}_{0,75}\text{N}_{0,012}\text{Ce}_{<0,01}$

En términos generales, cuanto mayor es la cantidad de urea mayor es el contenido en los elementos que están presentes en ella: O, C y N.

5.2.5. Adsorción de nitrógeno

Se ha estudiado la porosidad y el área superficial de los híbridos precerámicos mediante análisis de nitrógeno. La Figura 14 representa las isotermas de adsorción-desorción de las muestras preparadas con 0.1g de urea. En el recuadro insertado se representa la curva de distribución de poros calculada a partir de la curva de desorción de la isoterma.

En todas las muestras se observa que el punto de cierre del ciclo de histéresis no llega a alcanzar la presión crítica relativa característica del adsorbato, 0.42 en el caso del nitrógeno, atribuyendo esta anomalía a fuertes interacciones entre el momento cuadrupolar de la molécula de nitrógeno con la superficie del material [49]. A P/P^0 próxima a 0,45 se observa una caída brusca en la curva de desorción, lo que sugiere que existen poros de tipo cuello de botella que, al vaciarse, provocan esta caída. Las muestras presentan isotermas tipo IV, con un ciclo de histéresis abierto, tal y como se acaba de mencionar, en el cual, la curva de histéresis cambia de tipo H1 a H4, más característica de agregados de zeolitas o carbones micro-mesoporosos.

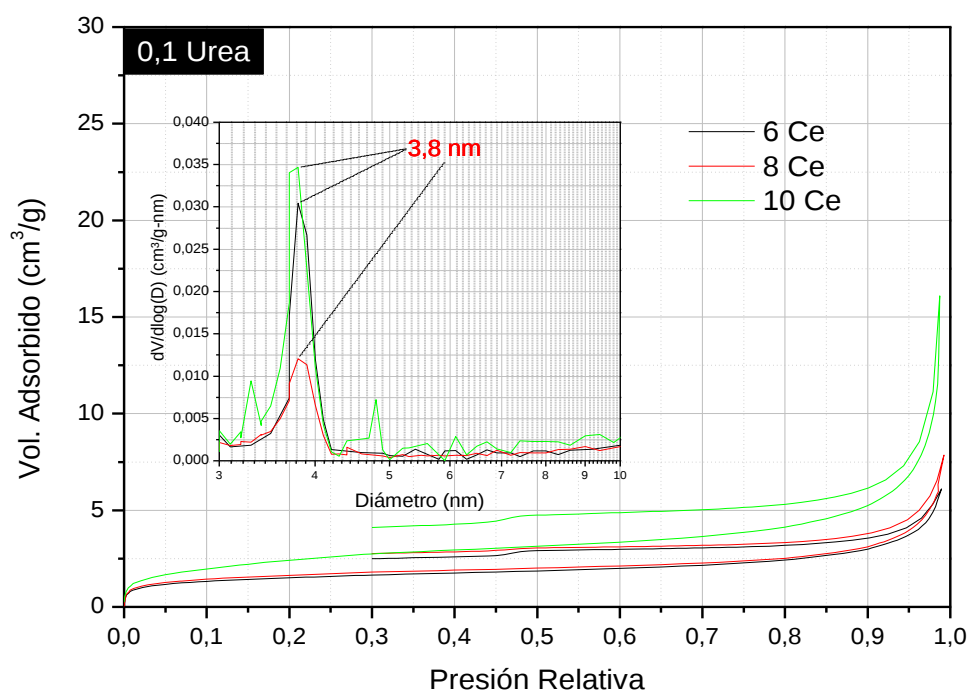


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de híbridos preparados con 0.1g de urea.

En el recuadro insertado en Figura 14 se muestra también la distribución de poros, centrada sobre todo en un tamaño entorno a los 4 nm (correspondiente a la caída de la curva de histéresis alrededor de P/P^0 0,45). Las distribuciones son bastante homogéneas, aunque es cierto que se pueden encontrar algunos picos adicionales para los mayores contenidos en Ce. Los datos obtenidos en los análisis de adsorción de nitrógeno se resumen en la Tabla 5. Es importante destacar que el de los poros obtenido en la distribución mediante la aplicación del método BJH no coincide con el tamaño medio calculado con la ecuación típica $4V/A$ (donde V es el volumen total adsorbido y A es la superficie específica calculada por BET); este hecho es atribuido a la presencia de los poros de tipo cuello de botella, ya que la fórmula aplicada no considera este tipo de morfología de poros.

Tabla 5. Área superficial, volumen y tamaño de poros de los híbridos precerámicos.

Nombre muestra	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro, $4V/A$ (nm)
0,1U_6Ce+MK	5,0	0,005	10,4
0,25U_6Ce+MK	4,3	0,010	23,6
0,5U_6Ce+MK	3,9	0,012	39,5
0,75U_6Ce+MK	4,7	0,023	35,9

Nombre muestra	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro, 4V/A (nm)
0,1U_8Ce+MK	5,5	0,007	15,7
0,25U_8Ce+MK	4,1	0,008	25,9
0,5U_8Ce+MK	5,8	0,012	21,1
0,75U_8Ce+MK	5,4	0,006	23,4
0,1U_10Ce+MK	8,7	0,013	14,0
0,25U_10Ce+MK	6,6	0,017	19,9
0,5U_10Ce+MK	12,0	0,013	12,3
0,75U_10Ce+MK	5,4	0,008	12,4

Analizando los resultados de la Tabla 5, se observa que no existe relación entre el volumen de poro y el contenido en Ce y urea, aunque sí que se aprecia una disminución en el tamaño del poro a medida que aumenta el contenido en Ce en las distribuciones obtenidas por aplicación del método 4V/A. Por lo general la superficie específica aumenta y el diámetro de poro disminuye cuando mayor es la concentración de Ce, hasta contenidos en urea de 0.5 g.

5.3. Caracterización de materiales cerámicos finales

Los híbridos precerámicos han sido tratados a 1100 °C en atmósfera inerte de nitrógeno para la formación del material termocatalítico final. Con la caracterización se pretende demostrar que se ha formado el óxido de cerio y una red vítrea de oxycarburo nanoestructurada y resistente a altas temperaturas.

5.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de los materiales cerámicos finales muestran como tras el tratamiento térmico se ha formado una red de oxycarburo de silicio y el óxido de cerio. Los materiales obtenidos presentan en su estructura enlaces entre Si, C y O, simultáneamente, pero no presentan enlaces Si-Si ni C-O. La matriz de vidrio de oxycarburo de silicio presentaría las siguientes especies: SiO₄, CSiO₃, C₂SiO₂, C₃SiO y SiC₄.

En el espectro de la Figura 15 ya no aparecen bandas asignadas a enlaces C-H característicos de los materiales poliméricos. A 1635 cm⁻¹ se dibuja una banda de enlaces -OH debida a humedad adsorbida por las muestras. Las bandas típicas de este tipo de materiales aparecen a 1200 cm⁻¹ que se atribuyen a los enlaces del tipo Si-O-Si y a 1100 cm⁻¹ enlaces Si-O(C) [50]. Se observa también que la banda centrada alrededor de 790 cm⁻¹ aumenta en intensidad con el contenido en cerio y se desplaza a números de onda mayores a medida que aumenta el contenido en urea

por la formación de nuevos enlaces Si-C. De la misma manera, la banda centrada en 619 cm^{-1} y atribuida a la formación de estructuras cíclicas aumenta en intensidad con el contenido en cerio [51].

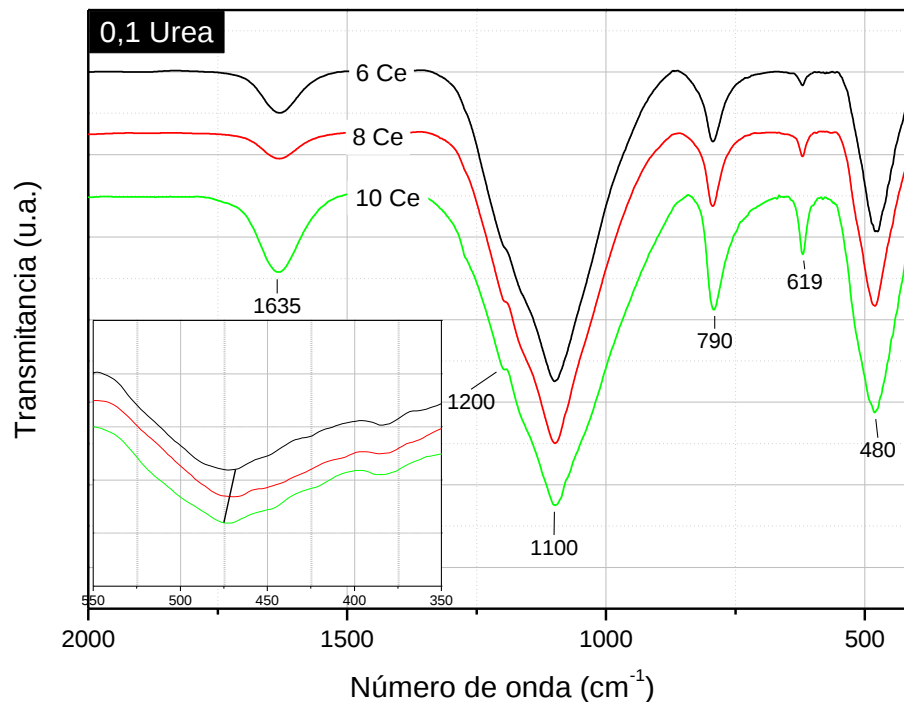


Figura 15. Espectro IR medio y lejano de los materiales cerámicos finales preparados con 0.1g de urea con identificación de bandas.

La banda a 480 cm^{-1} es propia de enlaces Si-O-Si y confirma la formación de óxidos de cerio, a medida que aumenta el contenido en este, la banda se desplaza hacia valores mayores, ya que el óxido de cerio, CeO_2 , presenta su banda de absorción más característica a 544 cm^{-1} [52].

5.3.2. Espectroscopía Raman

En los espectros Raman de todos los materiales pirolizados aparecen dos bandas propias de materiales carbonosos en torno a 1350 y 1610 cm^{-1} , bandas D y G, indicando dominios de carbono en fases separadas (Figura 16).

Con el fin de determinar los parámetros tanto de la posición de los picos, el ancho de banda y la intensidad de éstas se ha realizado la deconvolución espectral de las curvas utilizando funciones de distribución gaussianas. Un ejemplo de estos análisis puede verse en la Figura 16, donde se muestran además los principales parámetros obtenidos tras el ajuste. El análisis convolucional de espectros dan como resultado tres bandas, las bandas a 1342 y 1542 cm^{-1} se corresponden con las bandas D y G, mientras que la centrada a 1606 cm^{-1} corresponde a la banda denominada D' y que se atribuye a la presencia de defectos en la estructura gráfica de los agregados de carbono en la fase de carbono libre [53].

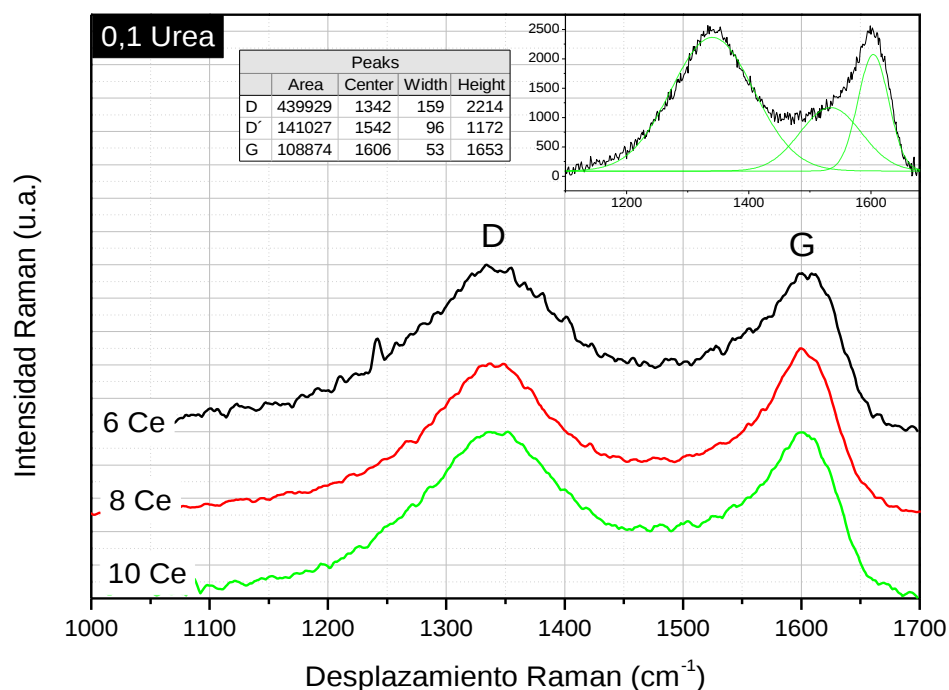


Figura 16. Espectro Raman de los materiales cerámicos preparados con 0.1g de urea con ejemplo de deconvolución.

La banda D se relaciona con defectos de los planos de grafito y la G es propia de enlaces sp^2 del grafito puro. La relación de intensidades de bandas D/G, datos en la Tabla 6, se puede correlacionar también con el tamaño de los dominios de grafito.

Tabla 6. Intensidad y relación entre las bandas D y G del espectro Raman de los materiales cerámicos.

Nombre muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
110,1U_6Ce+MK	646	584	1,11
110,25U_6Ce+MK	2331	2591	0,90
110,5U_6Ce+MK	1476	1233	1,20
110,75U_6Ce+MK	2830	2206	1,28
110,1U_8Ce+MK	1247	1177	1,06
110,25U_8Ce+MK	2750	2103	1,31
110,5U_8Ce+MK	1893	1637	1,16
110,75U_8Ce+MK	3313	2652	1,25
110,1U_10Ce+MK	4460	3761	1,19
110,25U_10Ce+MK	940	995	0,95
110,5U_10Ce+MK	1413	1499	0,94
110,75U_10Ce+MK	1190	1271	0,94

Tras el análisis espectral de estos materiales, no se observa ninguna tendencia entre la variación del contenido en Ce o urea durante la síntesis de estos materiales, siendo la relación entre las bandas D/G muy parecida en todos los casos y, por tanto, el tamaño de los dominios de grafito. Este hecho sugiere que, en la formación del carbono libre, el tamaño de dichos *clusters* o dominios no se va a ver afectado por la presencia del cerio o la urea.

5.3.3. Análisis termogravimétrico

Tras el tratamiento térmico de ceramización se ha obtenido un material estable y resistente a altas temperaturas, como puede verse en la Figura 17, donde se verifica la estabilidad por la baja pérdida de peso, en todos los casos, inferior al 1%. Dicho análisis se ha realizado en atmósfera de aire a velocidad de calentamiento de 8 °C/min hasta alcanzar los 1200 °C.

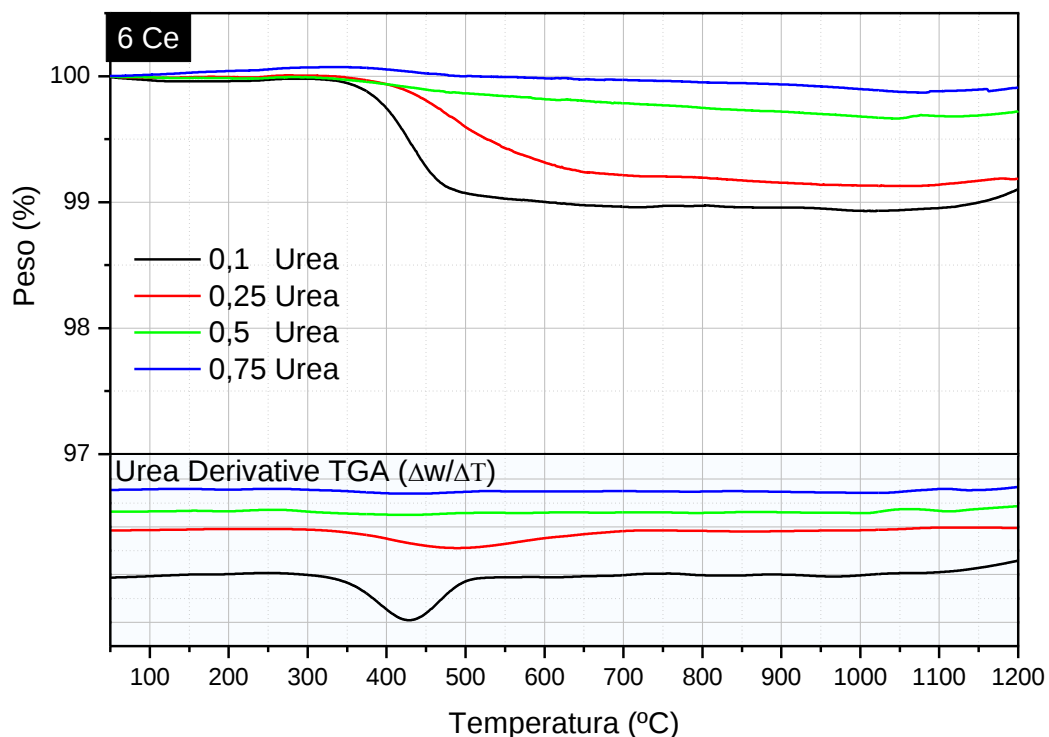


Figura 17. TGA/DTA de los materiales cerámicos preparados con disolución 6 Ce mM.

Únicamente los materiales experimentan una disminución de peso próxima a 400 °C, se debe a la pérdida de carbono libre en las muestras. Con los datos obtenidos podemos afirmar que existe mayor cantidad de carbono libre cuanto menor es el contenido en urea, pudiendo corroborar este dato más adelante cuando se realice el análisis elemental del material. No obstante, es importante destacar que, a pesar de que el tamaño de los dominios es independiente del contenido en urea (tal y como se acaba de demostrar mediante el análisis de los espectros Raman), no lo es así su número: existe más cantidad de carbono libre, pero todos los dominios son de tamaños semejantes.

Se observa también que, a 1050 °C, se produce una ligera ganancia de peso, debido a que los enlaces SiC reaccionan con el oxígeno del aire y se forma SiO₂ mientras que el C desaparece en forma de CO₂ [54].

5.3.4. Análisis químico

Como en el estudio de los híbridos precerámicos, en la Tabla 7 aparecen las composiciones molares de cada uno de los materiales preparados, calculadas a partir de los contenidos porcentuales de carbono, oxígeno, sílice y cerio.

Tabla 7. Composición de los materiales cerámicos.

Nombre muestra	Composición
110,1U_6Ce+MK	Si ₁ O _{1,01} C _{0,34} Ce _{<0,01}
110,25U_6Ce+MK	Si ₁ O _{0,80} C _{0,23} Ce _{<0,01}
110,5U_6Ce+MK	Si ₁ O _{1,15} C _{0,35} Ce _{<0,01}
110,75U_6Ce+MK	Si ₁ O _{1,41} C _{0,35} Ce _{<0,01}
110,1U_8Ce+MK	Si ₁ O _{0,89} C _{0,30} Ce _{<0,01}
110,25U_8Ce+MK	Si ₁ O _{1,15} C _{0,30} Ce _{<0,01}
110,5U_8Ce+MK	Si ₁ O _{1,09} C _{0,31} Ce _{<0,01}
110,75U_8Ce+MK	Si ₁ O _{1,26} C _{0,36} Ce _{<0,01}
110,1U_10Ce+MK	Si ₁ O _{1,25} C _{0,30} Ce _{<0,01}
110,25U_10Ce+MK	Si ₁ O _{1,11} C _{0,28} Ce _{<0,01}
110,5U_10Ce+MK	Si ₁ O _{0,50} C _{0,12} Ce _{<0,01}
110,75U_10Ce+MK	Si ₁ O _{0,83} C _{0,23} Ce _{<0,01}

Tras el tratamiento térmico no se ha podido detectar la presencia de nitrógeno, puesto que la urea se ha eliminado por completo y no ha reaccionado con el material polimérico en el sentido de dejar estructuras nitrogenadas. En este caso, para el cálculo del contenido en cerio también se ha supuesto que permanece constante y sin pérdidas durante todo el proceso de síntesis.

Como se intuía con el análisis termogravimétrico, las muestras preparadas con 0.1g de urea son las que contienen más carbono libre, en estas la relación C/O es mayor. Esto puede suponer una ventaja de cara a la descomposición termocatalítica de gases ya que el carbono tiene poder reductor que ayudaría en la reacción de conversión del CO₂ a CO.

5.3.5. Adsorción de nitrógeno

Con el estudio de adsorción de los materiales cerámicos en la Figura 18 se siguen observando isothermas tipo IV propias de sólidos mesoporosos. Con ciclos de histéresis tipo H3, en el caso de la muestra con contenido en Ce 6 mM, y H4 en el resto de los casos. En los ciclos tipo H3 no

aparece una presión relativa máxima que limite la adsorción, mientras que los ciclos de tipo H4 se asocian con poros más estrechos e indica la presencia de mesoporosidad. Las distribuciones de poros se centran en torno a 3-4 nm, al igual que ocurría en los materiales antes de pirolizar, sin embargo, los volúmenes de poros son significativamente inferiores y la superficie específica también. Como sucede con los materiales híbridos, algunos de los cerámicos no llegan a cerrar su ciclo de histéresis, probablemente debido a las interacciones entre el adsorbato y la superficie, tal y como se ha mencionado anteriormente [43].

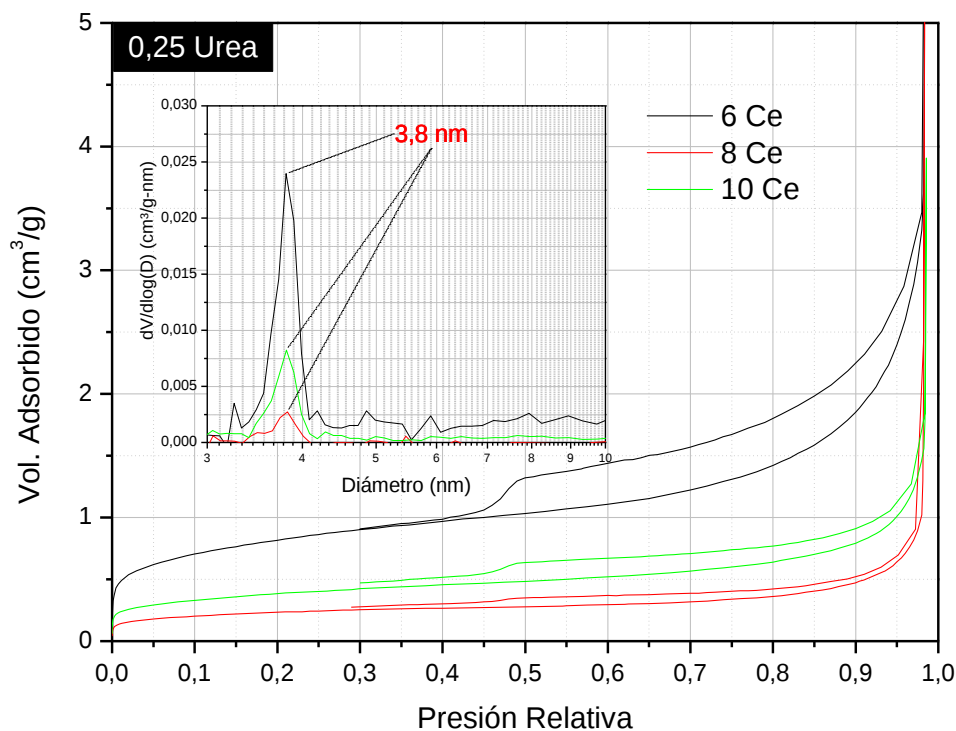


Figura 18. Isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de muestras cerámicas preparadas con 0.25g de urea.

Tras el proceso de ceramización, se mantiene la estructura de poros de tipo cuello de botella, sin embargo, éstos han colapsado durante el proceso de ceramización, lo que hace que, en algunos materiales se observen ciclos de histéresis tipo H3 y en otros, de tipo H4. Los ciclos de histéresis de tipo H3 se encuentran muchas veces en materiales macroporosos o en materiales con estructuras laminares (del tipo arcillas) [55]. En este caso, los materiales son fundamentalmente macroporosos y de ahí que se encuentren valores tan bajos de área superficial, ya que el límite de detección de la molécula de nitrógeno está por debajo del volumen de los poros.

Tabla 8. Área superficial, volumen y tamaño de poros de los materiales cerámicos.

Nombre muestra	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro, 4V/A (nm)
110,1U_6Ce+MK	1,7	0,001	5,5
110,25U_6Ce+MK	2,8	0,011	18,8
110,5U_6Ce+MK	0,5	0,001	12,5
110,75U_6Ce+MK	0,5	0,002	15,5
110,1U_8Ce+MK	0,8	0,002	12,0
110,25U_8Ce+MK	0,8	0,007	54,3
110,5U_8Ce+MK	0,9	0,002	9,3
110,75U_8Ce+MK	1,1	0,001	8,6
110,1U_10Ce+MK	1,2	0,002	8,5
110,25U_10Ce+MK	1,3	0,003	11,7
110,5U_10Ce+MK	0,5	0,001	11,1
110,75U_10Ce+MK	0,3	0,001	35,2

5.4.Capacidad termoquímica de descomposición de gases

Con objeto de evaluar la capacidad termocatalítica de los materiales, se ha realizado el análisis térmico diferencial de los mismos cuando son sometidos a alta temperatura bajo una corriente constante de N₂/CO₂ (en proporción 80/20) desde temperatura ambiente hasta alcanzar 1400 °C a una velocidad de 10 °C/min y enfriándose hasta los 800 °C. Asimismo, para evaluar si existe alguna diferencia en el flujo o la composición de los gases al reaccionar con el material, se ha recogido el espectro infrarrojo de los gases a la salida de la termobalanza.

En la Figura 19 se presenta, a modo de ejemplo, los resultados del análisis térmico diferencial de los materiales preparados con 0.25g de urea y diferentes concentraciones de cerio. Se puede observar que la reacción endotérmica de reducción del cerio ocurre a temperaturas próximas a 1250 °C y que ésta ocurre con mayor intensidad cuando el contenido en cerio de la muestra es mayor.

Se puede hacer una estimación del grado de reducción del CeO₂ por el análisis de la curva termogravimétrica. A la temperatura a la cual se produce la reducción, se observa en la curva una ligera pérdida de peso, atribuida a la pérdida de oxígeno del óxido. Teniendo en cuenta la cantidad de CeO₂ calculada en el apartado correspondiente al análisis químico del material, resulta que la composición estequiométrica de óxido de cerio reducido es CeO_{1,2}, lo que implica que se han creado un gran número de vacantes y oportunidades para la generación del CO.

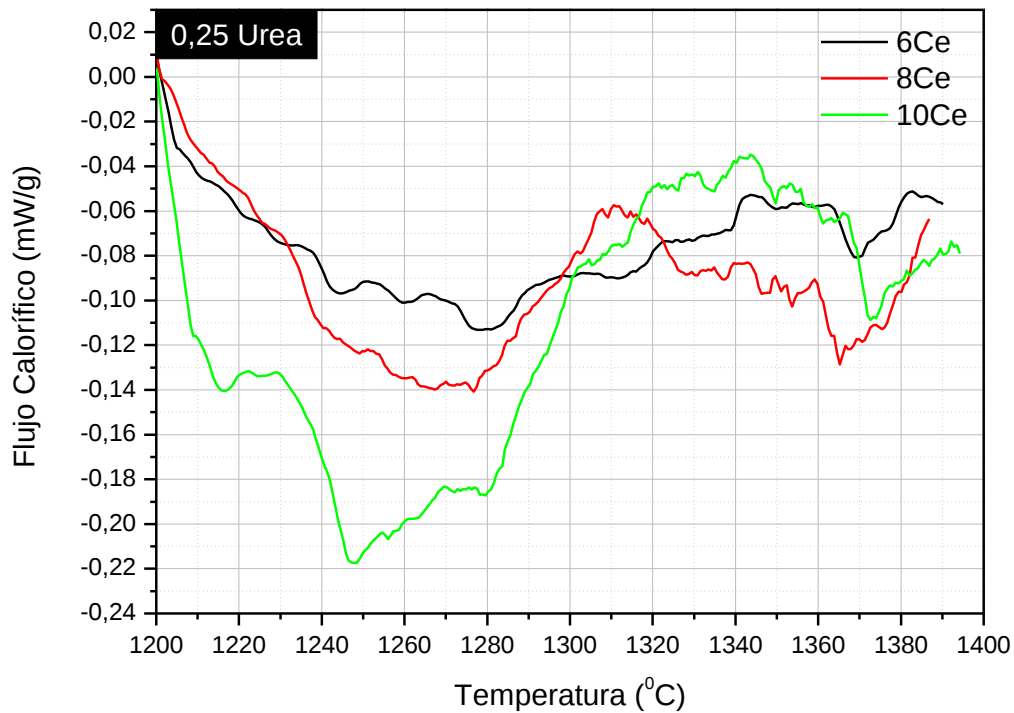


Figura 19. Análisis térmico diferencial de los materiales vítreos con 0.25g de urea en atmósfera de N_2/CO_2 .

Se han recogido los espectros infrarrojos de los gases a la salida de la termobalanza y se han analizado dichos espectros. En la Figura 20 se muestran como ejemplo los espectros de dos muestras distintas, con diferente contenido en urea y en cerio. Se puede observar que la intensidad de la absorción de los gases es distinta en función de ambos parámetros, pero los gases son siempre los mismos: CO_2 que se inyecta a la termobalanza y CO .

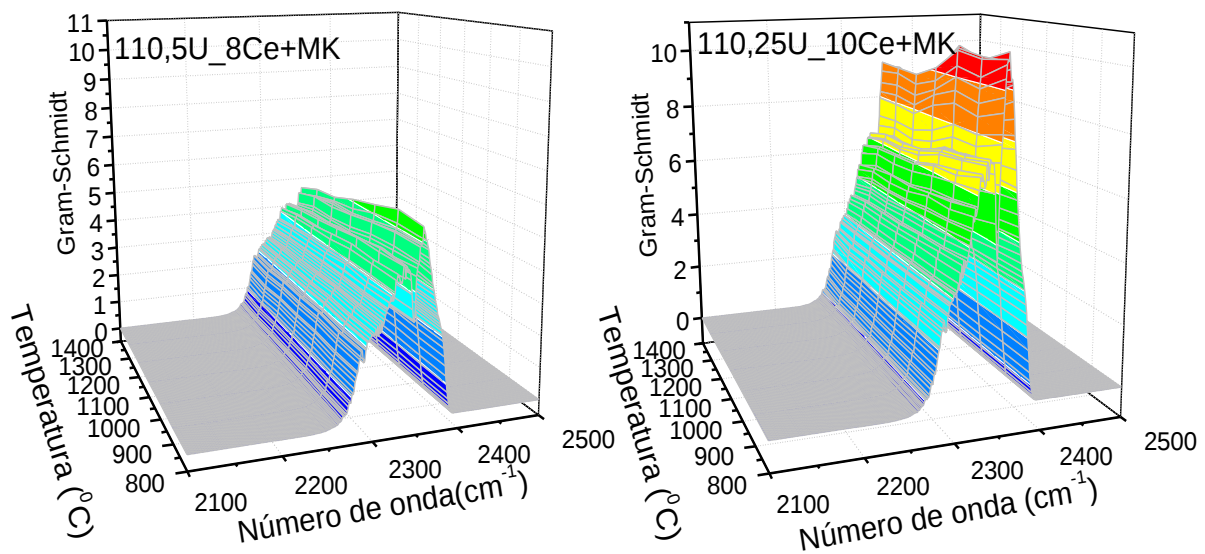


Figura 20. Espectros infrarrojos de los gases recogidos a la salida de la termobalanza durante el enfriamiento.

Para realizar el análisis de estos gases, se ha aplicado el algoritmo denominado ortogonalización Gram-Schmidt para generar una función dependiente del tiempo donde la altura de los picos y el área integrada del espectro son representativas de la concentración de enlaces en el gas. Esta representación permite determinar la evolución de un determinado enlace en las moléculas del gas seleccionando la longitud de onda que determina la banda a la cual aparece dicho enlace en el espectro y aplicando el mencionado algoritmo. En este caso, se ha seleccionado la banda centrada en 2164 cm^{-1} , que corresponde a la tensión simétrica de la molécula de CO.

En la Figura 21 se muestra, como ejemplo, la representación anteriormente mencionada para los materiales vítreos que contienen 0.5g de urea y diferentes contenidos en Ce. Se puede observar que a partir de $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura a la cual se había reducido el CeO_2), se comienza a producir la descomposición del CO_2 , ya que éste se está alimentando en continuo en la termobalanza. Sin embargo, al bajar la temperatura por debajo de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, la extensión de la reacción de descomposición aumenta considerablemente, y es mayor para contenidos en Ce más elevados.

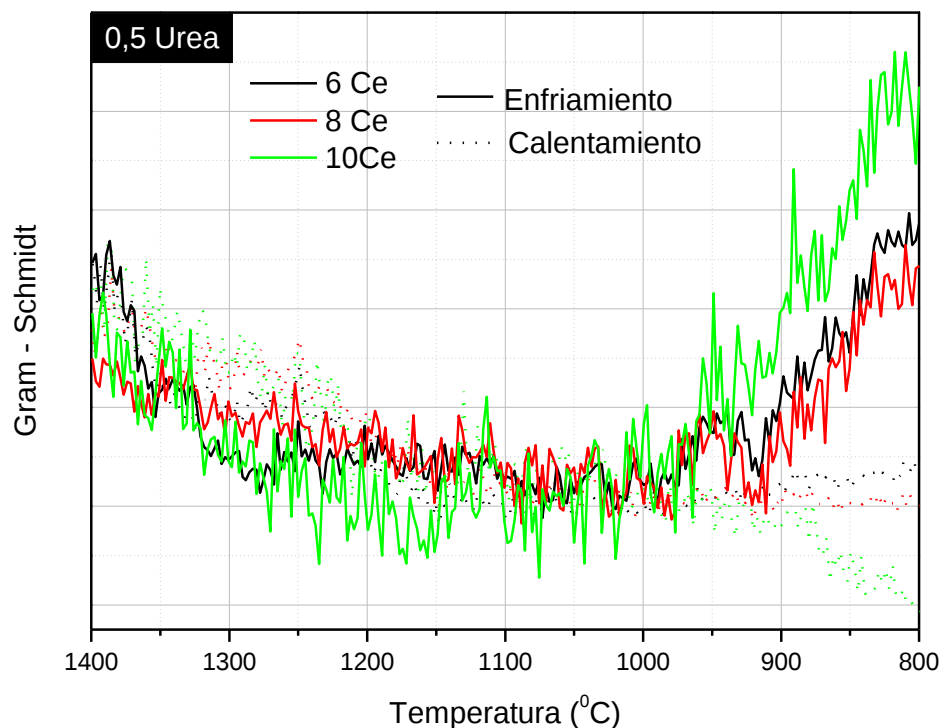


Figura 21. Representación Gram-Schmidt de la banda centrada en 2164 cm^{-1} .

Tal y como se comentó anteriormente, las reacciones redox en estos materiales termocatalíticos ocurren en dos etapas: la primera, alrededor de $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se produce la reducción del óxido de Ce; y la segunda etapa, a partir de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, consiste en la regeneración del catalizador con la generación de CO.

Debido a dificultades experimentales, no se ha podido abordar la generación de H_2 porque habría que alimentar la termobalanza con vapor de H_2O y no se ha conseguido mantener flujos estables de H_2O durante largos periodos de tiempo.

5.5.Preparación del reactor solar

En este trabajo el objetivo era la obtención de combustibles limpios mediante energía solar. Una vez evaluada la capacidad termocatalítica de dichos gases, se pretendía testarlos frente a la radiación solar concentrada. Para ello se construyó un reactor solar en el laboratorio como se muestra en la Figura 22. Se empleó una lente Fresnel colocada en un soporte (a) y, a cierta distancia estaba un recipiente de aluminio (b) con un material refractario en su base. Se practicaron unos agujeros en el recipiente de aluminio para introducir los gases y los termopares para controlar la temperatura de la reacción. La letra c hace referencia al punto en el que se coloca la plataforma del foco y el punto d donde se sitúa un piranómetro capaz de medir la potencia de la radiación solar.

La muestra se introdujo dentro de un crisol de alúmina y se focalizó para tener temperaturas cercanas a los $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, cosa que se alcanzó en unos pocos segundos. Se analizó la muestra después de tratarse con la radiación solar mediante espectroscopía infrarroja y se pudo ver que su estructura no había cambiado y tenía el color negro característico, con lo cual pudimos deducir que no se había oxidado por la radiación, cosa que sí ocurría si no se introducía la corriente de N_2 .



Figura 22. Construcción del reactor solar.

6. Conclusiones

Se pretendían obtener materiales vítreos o cerámicos porosos derivados de polímeros y sales de cerio con capacidad termocatalítica para la producción de gas de síntesis. Los materiales escogidos han sido nanocompuestos de oxcarburo de silicio y óxido de cerio, que es el propio catalizador de las reacciones de descomposición termoquímica de CO_2 y H_2O .

Las conclusiones más destacables del trabajo de investigación realizado son las siguientes:

- ✓ Se han obtenido partículas huecas de oxcarburo de silicio derivadas de polímeros.
- ✓ Los materiales contienen CeO_2 en su superficie, capaz de activar las reacciones redox de descomposición de CO_2 y H_2O a altas temperaturas.
- ✓ Los vidrios obtenidos presentan una fase de carbono libre que promueve la reducción del óxido de cerio.

Estas conclusiones se apoyan en los siguientes hechos destacables:

- La presencia de CeO_2 en los materiales se ha podido demostrar mediante espectroscopía infrarroja de los vidrios y a partir del análisis térmico de los materiales precerámicos que muestran cómo se forma el óxido a 625°C .
- Se ha seguido una ruta sintética que asegura que el óxido de cerio se encuentra en la superficie de los poros y no en el interior del vidrio de oxcarburo.
- Los vidrios presentan doble porosidad, mesoporos tipo cuellos de botella con un diámetro de 3.8 nm y macroporos, según se ha podido deducir del análisis textural.
- El análisis térmico y químico corrobora la presencia de una fase de carbono libre independiente de la concentración de cerio e inversamente proporcional al contenido en urea.
- El estudio de gases que se desprenden del tratamiento térmico en presencia de CO_2 muestra que el óxido de cerio se reduce a 1250°C a $\text{CeO}_{1.2}$.
- El proceso de reducción de CO_2 ocurre en su mayor extensión cuando la temperatura desciende por debajo de 900°C .
- El comportamiento de los materiales en un reactor solar ha sido muy similar al tratamiento en laboratorio, manteniendo la misma estructura y composición tras el tratamiento.

A pesar de que no ha sido posible demostrar la producción de H_2 debido a problemas experimentales por dificultad para inyectar una corriente estable de H_2O constante, se puede afirmar que existen alternativas aptas para la producción de gas de síntesis mediante un proceso termoquímico basado en reacciones redox empleando materias primas de bajo coste y energía renovable, por lo tanto, los vidrios con matriz de oxycarburo de silicio y CeO_2 se presentan como un prometedor material para la síntesis de nuevos combustibles limpios.

7. Bibliografía

1. Quemada, J.M.M.; González, E.S.M.; *El futuro de los combustibles fósiles*, Economía exterior 2011. p. 133-134.
2. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, *Energía de la biomasa*, Manuales de Energías Renovables, 2007.
3. U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2016*. 2016.
4. Fernández, S.S.; Jusmet, J.R.; *Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de CO₂: algunos posibles escenarios futuros de emisiones*. Revista Galega de Economía, 2010. **19**(1).
5. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, *Indicadores energéticos. Consumos e intensidades mensuales (2015)*
http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_Consumos_e_intensidades_mensual_es_2015_cierre_cda52cc8.xlsx
6. International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives 2015*, 2015.
7. Dave, C.D.; Pant, K.K.; *Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst*. Renewable Energy, 2011. **36**(11): p. 3195-3202.
8. Kalamaras, C.M.; Efstathiou, A.M.; *Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments*. Conference Papers in Energy, 2013. **2013**: p. 9.
9. Ni, M.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H.; *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(15): p. 3238-3247.
10. Xiao, L.; Wu, S.Y.; Li, Y.R.; *Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions*. Renewable Energy, 2012. **41**: p. 1-12.
11. Furler, P.; et al.; *Solar Thermochemical CO₂ Splitting Utilizing a Reticulated Porous Ceria Redox System*. Energy & Fuels, 2012. **26**(11): p. 7051-7059.
12. McDaniel, A.H.; et al.; *Sr- and Mn-doped LaAlO₃- δ for solar thermochemical H₂ and CO production*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(8): p. 2424-2428.
13. Riedel, R.; et al.; *Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications - A review*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006. **114**(1330): p. 425-444.
14. Colombo, P.; et al.; *Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(7): p. 1805-1837.
15. Tamayo, A.; et al.; *Gradient pore size distributions in porous silicon oxycarbide materials*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(9): p. 1871-1879.
16. Peña-Alonso, R.; et al.; *Silicon-titanium oxycarbide glasses as bimodal porous inorganic membranes*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 969-973.
17. Tamayo, A.; et al.; *Synthesis and characterization of boron silicon oxycarbide glass fibers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(2): p. 155-162.
18. Ionescu, E.; Kleebe, H.J.; Riedel, R.; *Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(15): p. 5032-5052.

19. Borchardt, L.; et al.; *Ceria/silicon carbide core-shell materials prepared by miniemulsion technique*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2011. **2**: p. 638-644.
20. Jüttke, Y.; et al.; *Polymer Derived Ceramic Membranes for Gas Separation, Icheap-11: 11th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-4*, S. Pierucci and J.J. Klemes, Editors. 2013. p. 1891-1896.
21. Renlund, G.M.; Prochazka, S.; Doremus, R.H; *Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry*. Journal of Materials Research, 1991. **6**(12): p. 2716-2722.
22. Harshe, R.; Balan, C.; Riedel, R.; *Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(12): p. 3471-3482.
23. Rouxel, T.; Soraru, G.D.; Vicens, J.; *Creep viscosity and stress relaxation of gel-derived silicon oxycarbide glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(5): p. 1052-1058.
24. Rouxel, T.; Massouras, G.; Soraru, G.D.; *High temperature behavior of a gel-derived SiOC glass: Elasticity and viscosity*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999. **14**(1): p. 87-94.
25. Trovarelli, A.: *Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1996. **38**(4): p. 439-520.
26. Sun, C.; Li, H.; Chen, L.; *Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(9): p. 8475-8505.
27. Casals, E.; Puentes, V.; *La revolución del óxido de cerio. Nanopartículas de óxido de cerio: un material multifuncional*. Revista Nano Ciencia y Tecnología, 2013. **1**(1): p. 46-52.
28. Yang, S.; Gao, L.; *Controlled synthesis and self-assembly of CeO₂ nanocubes*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(29): p. 9330-9331.
29. Sun, C.W.; et al.; *Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method*. Nanotechnology, 2005. **16**(9): p. 1454-1463.
30. Yang, Z.; et al.; *Fabrication of Monodisperse CeO₂ Hollow Spheres Assembled by Nano-octahedra*. Crystal Growth & Design, 2010. **10**(1): p. 291-295.
31. Cui, R.; et al.; *Template-Free Synthesis and Self-Assembly of CeO₂ Nanospheres Fabricated with Foursquare Nanoflakes*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(52): p. 21520-21525.
32. Sun, C.W.; et al.; *Synthesis and characterization of polycrystalline CeO₂ nanowires*. Chemistry Letters, 2004. **33**(6): p. 662-663.
33. Liang, X.; et al.; *Formation of CeO₂-ZrO₂ solid solution nanocages with controllable structures via kirkendall effect*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(9): p. 2736-+.
34. Shen, G.; et al.; *Self-template hydrothermal synthesis of CeO₂ hollow nanospheres*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(6).
35. Jiao, Y.; et al.; *Facile one-step synthesis of porous ceria hollow nanospheres for low temperature CO oxidation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **176**: p. 1-7.
36. Zeng, L.; et al.; *Uniform Eu³⁺:CeO₂ hollow microspheres formation mechanism and optical performance*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **534**: p. 64-69.
37. Ionescu, E.; et al.; *Polymer-Derived SiOC/ZrO₂ Ceramic Nanocomposites with Excellent High-Temperature Stability*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(1): p. 241-250.

38. Takahashi, T.; et al.; *Thermal evolution of foamed blend of silicone resin and polyurethane from preceramic to ceramic foam*. Journal of Materials Science, 2001. **36**: p. 1627-1639.
39. Klapiszewski, L.; et al.; *Silica/lignosulfonate hybrid materials: Preparation and characterization*. Central European Journal of Chemistry, 2014. **12**(6): p. 719-735.
40. Husseini, S.M.; et al.; *Interaction between Kaolin and Urea in Organoclay and Its Impact on Removing Methylene Blue from Aqueous Solution*. World Journal of Nano Science and Engineering, 2015. **5**(1): p. 9.
41. Frost, R.L.; et al.; *Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77 K*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2000. **56**(9): p. 1681-1691.
42. Deboer, M.; et al.; *Remarkable spreading behavior of molybdena on silica catalysts. An in situ EXAFS-Raman study*. Catalysis Letters, 1991. **11**(2): p. 227-239.
43. Paniego, A.R.; *Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity*. Anales De Química Serie a-Química Física Y Química Tecnica. Vol. 85. 1989. 386-399.
44. Moysan, C.; et al.; *Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(1): p. 397-403.
45. Carpenter, J.S.; et al.; *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014* 2014: Wiley.
46. Menapace, I.; *Photoluminescence properties of heat-treated silicon-based polymers: promising materials for LED applications*, 2010, Technische Universität Darmstadt.
47. Haußmann, M.; et al.; *Thermal degradation of polymethylsilsesquioxane and microstructure of the derived glasses*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **91**(1): p. 224-231.
48. Jeleń, P.; et al.; *Free carbon phase in SiOC glasses derived from ladder-like silsesquioxanes*. Journal of Molecular Structure, 2016. **1126**: p. 172-176.
49. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Vol. Second Edition, Academic Press. 1982.
50. Das, G.; et al.; *Study of the pyrolysis process of an hybrid $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ gel into a SiCO glass*. Vibrational Spectroscopy, 2007. **45**(1): p. 61-68.
51. Yu, S.; Tu, R.; Goto, T.; *Preparation of SiOC nanocomposite films by laser chemical vapor deposition*. Journal of the European Ceramic Society, 2016. **36**(3): p. 403-409.
52. Orel, Z.C.; Orel, B.; *Ion storage properties of CeO_2 and mixed $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ coatings*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(9): p. 2284-2290.
53. Jawhari, T.; Roid, A.; Casado, J.; *Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials*. Carbon, 1995. **33**(11): p. 1561-1565.
54. Cruz, L.J.; et al.; *Efecto del SiC en el Comportamiento a Oxidación de un Material Compuesto Carbono-Carbono*. Prospectiva, 2011. **9**(2): p. 7-13.
55. Thommes, M.; et al.; *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2015. **87**(9-10): p. 1051-1069.

Anexos

I. Técnicas de caracterización estructural

a. Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca longitudes de onda, λ , entre 0,7 y 1.000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo lejano (NIR, $\lambda = 0,7\text{-}2,5 \mu\text{m}$, o un número de ondas¹, ω , entre 14.300 y 4.000 cm^{-1}), infrarrojo medio (MIR, $\lambda = 2,5\text{-}25 \mu\text{m}$, $\omega = 4.000\text{-}400 \text{cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano (FIR, $\lambda = 25\text{-}1.000 \mu\text{m}$, $\omega = 400\text{-}10 \text{cm}^{-1}$).

La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, por lo que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

El espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja medida en función del número de ondas. El espectro se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie.

Se emplea un método basado en la interferencia entre dos haces de radiación: la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Las bandas de absorción observadas en el espectro infrarrojo de un compuesto corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos de la molécula. Cada molécula es una combinación única de átomos y enlaces, el espectro IR es una identificación de cada compuesto, por lo tanto, es una herramienta muy útil en análisis cualitativo.

Según la regla de Lambert-Beer, existe relación entre la intensidad de banda con la concentración de la muestra medida, la intensidad de la banda medida en el infrarrojo varía linealmente con la concentración de la muestra, por lo que es posible realizar un análisis cuantitativo de ésta, sin embargo, pueden ocurrir desviaciones con esta regla y conducir a errores, en espectros FTIR la falta de resolución puede inducir a ellos.

¹ La relación entre longitud de onda (λ), número de ondas (ω) y frecuencia (ν) viene dada por las expresiones: $\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \omega$, donde c es la velocidad de la luz.

Esta técnica permite analizar muestras líquidas, sólidas o gaseosas. Para el análisis de muestras sólidas se han preparado pastillas de KBr a las que se aplica presión y vacío para extraer la humedad, las pastillas se colocan en el compartimento de muestras utilizando el soporte adecuado.

Para el estudio en la región del infrarrojo lejano de muestras sólidas en polvo se emplea el método ATR (Attenuated Total Reflectance) en el que se coloca la muestra directamente sobre un soporte.

El análisis de muestras sólidas en forma de pastilla se realizó con un equipo FTIR Perkin Elmer (System Spectrum BX), las muestras en forma de polvo con un equipo Thermo Nicolet 6700.

b. Espectroscopía Raman

La interacción entre la radiación incidente y la molécula en estudio da lugar a la excitación de la molécula. La molécula excitada se relaja, bien volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente, dando lugar así a la dispersión inelástica que caracteriza el fenómeno Raman.

Las transiciones entre niveles energéticos corresponden a transiciones entre estados vibracionales.

La muestra se irradia con un haz láser y se estudia la luz dispersada. De modo que en la espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Ésta diferencia no depende de la longitud de onda de la línea excitante. De modo que, si el desplazamiento Raman se normaliza respecto a la frecuencia del haz incidente, se obtiene el mismo valor de la frecuencia en las bandas Raman observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra. De este modo, se pueden medir desplazamientos Raman (vibracionales) sin usar la radiación infrarroja (característica de las transiciones vibracionales).

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo.

En IR son activas aquellas vibraciones que suponen una modificación del momento dipolar de enlace, en Raman, son activas las que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces.

Las vibraciones de “stretching” de enlaces covalentes serán intensas en Raman, pero débiles en IR, con las de enlaces iónicos ocurre lo contrario.

El equipo utilizado para el análisis Raman es un módulo Renisaw InVia empleando una excitación laser de 514 nm.

II. Técnicas de caracterización térmica

a. Análisis Térmico Gravimétrico

El análisis térmico gravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura.

La termogravimetría proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas, es decir, los cambios químicos con la temperatura a una velocidad controlada en una atmósfera determinada, lo que se conoce como análisis térmico dinámico.

La representación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original y de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

La curva que se obtiene derivando la del análisis termogravimétrico puede aportar información adicional, si se compara con la del TGA permite conocer que picos corresponden a pérdidas de peso y cuáles no.

El uso de TGA junto con la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite investigar de forma simultánea la naturaleza de los productos con reacción gaseosa que se forman en el TGA.

b. Análisis Térmico Diferencial

El análisis térmico diferencial se basa en registrar la temperatura de una muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmósfera controlada. Los cambios de temperatura en la muestra con respecto a la de referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en ella como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización. Como consecuencia de estos efectos se obtiene un termograma diferencial en el que se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia

frente a la temperatura del sistema que se va modificando y la medida del flujo calorífico. Con la curva se puede obtener información sobre el tipo de proceso, pero no sobre la energía de cada uno de ellos.

Se trata de una técnica estrechamente asociada a la termogravimetría, el equipo es capaz de realizar los dos análisis a la vez.

La caracterización térmica de los materiales cerámicos y de los híbridos poliméricos se realizó con el módulo DSC/DTA/TGA Q600 de TA Instruments, desde temperatura ambiente hasta los 1200 °C. Los gases de salida del tratamiento térmico con CO₂ de las muestras pirolizadas se realizaron en este mismo equipo con un módulo Thermo Nicolet 6700 para el estudio IR de los gases.

III. Técnicas de caracterización textural

a. Adsorción de nitrógeno

La adsorción describe la condensación de gases sobre una superficie, denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial del material. Los dos factores complementarios en los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido, por esta razón, la medida de la adsorción puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido.

La técnica se fundamenta en la adsorción física o fisisorción, un fenómeno reversible de superficies que sucede cuando un fluido, N₂ en este caso, queda retenido en la superficie de un sólido previamente desgasificado debido a las interacciones de tipo Van der Waals que se establecen entre los dos. El fenómeno inverso a la adsorción se denomina desorción.

Con esta técnica se pueden determinar las propiedades texturales de los materiales porosos como la superficie específica, el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro, las cuales se calculan a partir de modelos matemáticos con los datos que se obtienen en el proceso de adsorción-desorción.

La técnica consiste en adicionar cantidades variables de nitrógeno sobre el material, variando la presión parcial y se mide la cantidad de gas absorbido sobre el sólido por el equilibrio entre las moléculas en fase gas y las que se encuentran adsorbidas en la superficie del material estudiado. Este proceso se realiza a temperatura constante para así obtener las isotermas de adsorción y desorción.

La superficie específica de BET se determina mediante la cuantificación de la cantidad de gas adsorbida para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Del mismo modo se determina el volumen de microporos, mesoporos y la distribución del volumen de poros.

El análisis se llevó a cabo en el equipo Micromeritics, modelo Tristar 3000. El modelo utilizado para determinar la superficie específica es el BET (Brunauer-Emmett-Teller), mientras que para el volumen de poros y la distribución de tamaños se utiliza el ensayo BJH (Barret-Joyner-Habenda).

IV. Análisis elemental

Para analizar el contenido en C se ha utilizado un equipo LECO CS-200. La muestra se sitúa en un crisol de cerámica en una cámara a alta temperatura donde se quema con una corriente de aire. Todos los componentes oxidables se queman hasta sus estados de oxidación estables y el C se convierte en CO_2 , la mezcla de combustión se purifica y se analiza en una celda de infrarrojo.

El contenido de O y N de cada una de las muestras se ha medido con un analizador LECO TS-500. El método consiste en la fusión de las muestras, situadas en un recipiente de estaño dentro de un crisol de grafito, con gas de helio. El oxígeno de las muestras reacciona con el carbono del crisol formando CO y CO_2 , que es analizado por una celda de infrarrojo y el nitrógeno se detecta mediante una celda de conductividad térmica.