

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 832**

21 Número de solicitud: 202330122

51 Int. Cl.:

**B82Y 40/00** (2011.01)

**C01B 33/12** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**17.02.2023**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**20.09.2024**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**17.12.2024**

Fecha de concesión:

**30.07.2025**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**06.08.2025**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.00%)  
Avenida Blasco Ibáñez, 13  
46010 València (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**GARRIDO BLAY, María Dolores;  
SERRANO CLAUMARCHIRANT, José Enrique;  
AMOROS DEL TORO, Pedro José;  
EL HASKOURI, Jamal y  
ROS LIS, José Vicente**

74 Agente/Representante:

**CUETO PRIEDE, Sénida Remedios**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE NANOCILINDROS DE SÍLICE MESOPOROSA Y DE PRODUCTOS DERIVADOS**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de nanocilindros de sílice mesoporosa y de productos derivados.

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de nanocilindros de sílice mesoporosa con un poro interior cilíndrico, único por nanocilindro, capaz de albergar en su interior un material, que comprende:

a) - mezclar nanotubos de carbono de pared múltiple cuyos diámetros están comprendidos entre 4 nm y 80 nm, con una sal de tetraalquilamonio,

b) - moler la mezcla de la etapa a) en un molino de bolas

c) - preparar un atrano, seleccionado entre:

- atrano de silicio con ligandos derivados de un aminotriálcohol

- atrano de silicio y otro metal o metaloide con ligandos derivados de un aminotriálcohol

d) - adicionar la mezcla obtenida en la etapa b) al atrano obtenido en la etapa c), dejar enfriar, añadir una mezcla de agua y alcohol y dejar envejecer, envejecimiento, obteniendo nanocilindros de sílice mesoporosa como producto precursor.

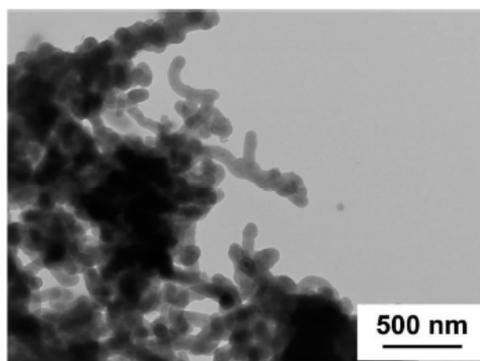


Figura 7

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 978 832 B2

**DESCRIPCIÓN****PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE NANOCILINDROS DE SÍLICE MESOPOROSA Y DE PRODUCTOS DERIVADOS****CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se enmarca en el campo de la preparación de nuevos materiales para aplicaciones de catálisis o liberación controlada en procesos industriales, sensores o nanomedicina. En el caso de los materiales compuestos incluyendo los nanotubos de carbono, además de en aplicaciones mencionadas, también son útiles en electrónica o telecomunicaciones.

10

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El artículo de Yue, L.; Zhong, B.; Xia, L.; Zhang, T.; Yu, Y.; Huang, X., *Three-Dimensional Network-like Structure Formed by Silicon Coated Carbon Nanotubes for Enhanced Microwave Absorption*; *J. Colloid Interface Sci.* 2021, 582, 177–186, se refiere a una estructura de tipo red tridimensional formada por nanotubos de carbono recubiertos (NW-CNT@SiO<sub>2</sub>), en cuya obtención se utiliza un procedimiento sol-gel y utilizan ultrasonidos para obtener una mezcla homogénea, pero no se realiza una etapa mecanoquímica.

El artículo *Effects of nano-SiO<sub>2</sub> coated multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of cement-based composites*; Shaojie Li a, Yuling Zhang, Shaosen Lin a, Jun Yan, Shiguo Du; *Construction and Building Materials* 281 (2021), describe una mejora en un procedimiento sol-gel de preparación de nanocomposites SiO<sub>2</sub>/MWCNTs mediante el uso de polivinil pirrolidona (PVP) como surfactante.

El artículo *Improvement of Laccase Activity Via Covalent Immobilization over Mesoporous Silica Coated Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes or the Discoloration of Synthetic Dyes*; Pascal Habimana, Jing Gao, Jean Pierre Mwizerwa, Jean Bernard Ndayambaje, Hengrao Liu, Pengqian Luan, Li Ma, and Yanjun Jiang; *ACS Omega* 2021, 6, 2777–2789; y el artículo *Silver nanoparticles-decorated and mesoporous silica coated single-walled carbon nanotubes with an enhanced antibacterial activity for killing drug-resistant bacteria*, Yu Zhu, Jia Xu, Yanmao Wang, Cang Chen, Hongchen Gu, Yimin Chai, and Yao Wang, *Nano Research*, ISSN 1998-0124 CN 11-5974/O4, 2019, 12(1): 000–000 <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2621-3>, se refieren a MWCNT recubiertos con sílice mesoporosa y que contienen sustancias adicionales. El procedimiento según la presente

invención utiliza la ruta de los atranos y una etapa mecanoquímica intermedia para la obtención de los cilindros de sílice, ninguna de estas etapas es divulgada por estas publicaciones.

5 El artículo *Ceramic composites from mesoporous silica coated multi-wall carbon nanotubes*, F.C. Dillon, J. Moghal, A. Koos, J.G. Lozano a, L. Miranda a, H. Porwal, M.J. Reece, N. Grobert, *Microporous and Mesoporous Materials* 217 (2015) 159-166, menciona la dificultad de conseguir MWCNTs recubiertos con sílice. Y menciona dos métodos de obtención para crear nanocompuestos MWCNT/Meso-SiO<sub>2</sub>: un método de crecimiento in situ de MWCNT por descomposición química de vapor (CVD) en el que las  
10 nanopartículas catalíticas, colocadas en los poros de sílice, se utilizan como catalizadores para el crecimiento de MWCNT; y en segundo lugar, un proceso de sol-gel, donde los MWCNT preparados previamente se mezclan con el gel de síntesis de sílice mesoporosa.

El problema técnico que resuelve la presente invención es disponer de un tipo de material de sílice en forma tubular que adicionalmente a los mesoporos en disposición hexagonal  
15 generados por las micelas de tensoactivo, presente un poro uniforme y de elevada longitud en su centro. Además, este poro central puede incluir nanotubos de carbono.

Los métodos que existen actualmente para obtener estos materiales suelen ser largos, con muchos pasos, utilizan tratamientos en medios muy ácidos y es necesario recurrir a horas a ultrasonidos para poder obtener un producto de características similares.  
20 Además, muchas veces no se llega a obtener el material deseado, es decir, no se obtienen cilindros de sílice homogénea con un poro central longitudinal o en el caso del material conteniendo nanotubos de carbono, estos no se recubren, se obtiene una segregación de fases (nanotubos parcialmente recubiertos y acompañados de partículas de sílice mesoporosa) o el producto no presenta un recubrimiento homogéneo.

25 El procedimiento según la presente invención mejora el estado de la técnica porque no requiere el uso de ultrasonidos, lo que acorta el tiempo de obtención de los materiales, además de que se consigue recubrir por completo los nanotubos de carbono. Este procedimiento permite recubrir al menos el 96% de los nanotubos de carbono.

El procedimiento según la presente invención permite obtener un producto  
30 extremadamente homogéneo (con desviaciones de tan solo  $\pm 5$  nm) con control sobre el grosor de la capa de sílice (se puede obtener de 4 nm hasta a 70 nm) que recubre el nanotubo de carbono. Otros métodos alternativos conocidos no permiten obtener un material con una estructura y homogeneidad similares.

5 Durante el proceso de síntesis, es posible controlar la obtención de dos tipos de materiales: composites basados en nanocilindros de sílice mesoporosa con nanotubos de carbono en su interior o nanocilindros mesoporosos de sílice conteniendo poros cilíndricos de gran longitud. En función de la aplicación se puede seleccionar un tipo de material u otro.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de sílice mesoporosa en forma de nanocilindro. Dicho nanocilindro puede estar vacío o puede incluir nanotubos de carbono en su interior.

10 Según el procedimiento de la invención, la sílice mesoporosa en forma de nanocilindro es el único producto resultante de la síntesis tras la calcinación. A diferencia de procedimientos publicados y descritos en el estado de la técnica, según la presente invención se lleva a cabo una etapa de síntesis mecanoquímica y el material que se obtiene es homogéneo y el recubrimiento de sílice uniforme.

15 La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de nanocilindros de sílice mesoporosa con un poro interior cilíndrico y de elevada longitud, único por nanocilindro, capaz de albergar en su interior un material, que comprende:

- a) - mezclar nanotubos de carbono de pared múltiple cuyos diámetros están comprendidos entre 4 nm y 80 nm, con una sal de tetraalquilamonio,
- 20 b) - moler la mezcla de la etapa a) en un molino de bolas
- c) - preparar un atrano, seleccionado entre:
  - atrano de silicio con ligandos derivados de un aminotriálcohol
  - una mezcla de atrano de silicio y atrano de otro metal o metaloide con ligandos derivados de un aminotriálcohol
- 25 d) - adicionar la mezcla obtenida en la etapa b) al atrano obtenido en la etapa c), dejar enfriar, añadir una mezcla de agua y alcohol y dejar envejecer obteniendo nanocilindros de sílice mesoporosa como producto precursor.

30 La proporción de sal de tetraalquilamonio a nanotubos de carbono está comprendida entre 8:1 y 20:1 en peso, siendo el intervalo preferido 12:1 en peso.

La sal de tetraalquilamonio – surfactante - puede ser cualquiera, por ejemplo, una sal con un catión  $NR_1R_2R_3R_4^+$ , donde  $R_1$  es un grupo alquilo y  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos metilo. De forma preferente  $R_2=R_3=R_4=CH_3$  y  $R_1$  es un grupo alquilo de entre 10 y 18 átomos de

carbono. Como ejemplos de este tipo de sal podemos nombrar los siguientes cationes, entre otros: hexadeciltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, benciltrimetilamonio, dimetildidodecilamonio, hexadecilpiridinio o hexametiltrimetilfosfonio, que se pueden combinar con una gran variedad de aniones, principalmente haluros.

- 5 Por ejemplo, la sal puede ser. haluro de benzalconio, haluro de bencetonio, haluro de metilbencetonio, haluro de cetalconio, haluro de cetilpiridinio, cetrimonio, cetrimida, haluro de tetraetilamonio, haluro de didecildimetilamonio o haluro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

La etapa b) se puede realizar a diversas temperaturas, por ejemplo, entre 0°C y 100°C, preferentemente a temperatura ambiente.

- 10 La expresión “temperatura ambiente” significa en esta memoria entre 15 y 25°C, preferiblemente entre 20 y 25°C.

La etapa b) se puede realizar en diversos intervalos de tiempo, por ejemplo, el tiempo puede variar desde 5 minutos a 6 horas, preferentemente entre 15 y 40 minutos, preferentemente durante 20 minutos.

- 15 La etapa b) se puede realizar a diversas velocidades de agitación, tales como entre 30 hasta 1000 revoluciones por minuto, preferentemente entre 200 y 350 revoluciones por minuto, más preferentemente, a 300 revoluciones por minuto.

- La etapa b) se puede realizar moliendo la mezcla de la etapa a) en un molino de bolas con bolas que pueden ser de diversos materiales, por ejemplo, de metal, de carburo de tungsteno, óxido de aluminio, zircona o nitruro de silicio, o de ágata, preferentemente de ágata. Las bolas pueden ser de diversos tamaños, tal como de 1 mm a 3 cm, y preferentemente de 1 cm de diámetro.
- 20

En la etapa c) “atrano de silicio y otro metal o metaloide” significa que es una mezcla de atrano de silicio y atrano de otro metal o metaloide.

- 25 Un metaloide se entiende como un elemento químico con propiedades intermedias entre los metales y no metales. Los metaloides tienden a poseer dos propiedades generales: 1) son semiconductores de la electricidad y 2) forman óxidos anfóteros.

En la etapa c) “derivados de un aminotriálcohol” significa que el ligando del(los) atrano(s) procederá de la reacción del aminotriálcohol con un compuesto que se indica a continuación.

En la etapa c) hay dos alternativas: la primera es que solo se prepare el atrano de silicio. Y la segunda, es que se prepare una mezcla entre de atrano de silicio y un atrano de otro(s) elemento(s), que puede(n) ser un metal, un metaloide o combinaciones.

5 En la etapa c), cuando se prepara únicamente un atrano de silicio, se lleva a cabo el calentamiento de un aminotriol junto con un alcóxido de silicio a una temperatura superior a 100°C, por ejemplo, entre 100 y 150°C, preferiblemente en el intervalo de 140-150°C durante tiempos que pueden oscilar entre 2 y 30 minutos, preferentemente entre 2 minutos y 20 minutos, más preferentemente entre 2 minutos y 15 minutos.

10 La proporción entre aminotriol y alcóxido de silicio puede estar entre 1:1 y 1:8 en moles. El aminotriol es preferentemente trietanolamina (TEAH<sub>3</sub>) y el alcóxido de silicio es preferentemente TEOS. La proporción puede ser, por ejemplo, 2 mol de TEOS por cada 7 mol de TEAH<sub>3</sub>.

15 En la etapa c), cuando se prepara, además del atrano de silicio, un atrano de al menos un segundo elemento, se lleva a cabo el calentamiento de un aminotriol junto con un alcóxido de silicio y con un compuesto de dicho segundo elemento seleccionado entre:

- óxido, oxihidróxido, oxiácido, alcóxido y sal (por ejemplo, un haluro)  
a una temperatura superior a 100°C, por ejemplo, entre 100 y 150°C, preferiblemente en el  
20 intervalo de 140-150°C durante tiempos que pueden oscilar entre 2 y 30 minutos, preferentemente entre 2 minutos y 20 minutos, más preferentemente entre 2 minutos y 15 minutos.

La relación molar entre aminotriol : alcóxido de silicio y compuesto del segundo, o  
25 segundos elementos, puede ser entre 2:(1-x) y 5:(1-x) donde "x" es el compuesto del(los) segundo(s) elemento(s) con valores entre 0 y 1.

La relación preferente entre aminotriol, alcóxido de silicio y compuesto del segundo o  
30 segundos elementos puede ser: 2-x mol de alcóxido de silicio, x mol de óxido, oxohidróxido, oxiácido, alcóxido o sal y 7 mol de aminotriol, donde "x" es el compuesto del(los) segundo(s) elemento(s). El aminotriol es preferentemente TEAH<sub>3</sub> y el alcóxido de silicio es preferentemente TEOS.

Una realización preferente en caso de usar atrano(s) de otro(s) elementos(s) es utilizar  
TEOS y TEAH en una relación 2-x mol de TEOS, x mol de óxido, oxohidróxido, oxiácido,  
35 alcóxido o sal y 7 mol de TEAH<sub>3</sub>.

El alcóxido de metal y/o metaloide es un derivado de un alcohol alifático que contiene los metales y/o metaloides oxiácidos de estos metales y/o metaloides.

5 El aminotriol es, por ejemplo, un compuesto de fórmula  $NR_1OHR_2OHR_3OH$ , en el cual  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son grupos orgánicos iguales o diferentes, preferiblemente cadenas hidrocarbonadas, alifáticas y de longitud de cadena inferior a cuatro. De forma especialmente preferente, es trietanolamina ( $TEAH_3$ ).

10 La etapa d) comprende enfriar el atrano obtenido en la etapa c) hasta una temperatura entre 100 y 140 °C, por ejemplo, y preferiblemente, a 120 °C. Cuando se ha enfriado, se adiciona la mezcla obtenida en la etapa b)).

Después de la adición de la mezcla obtenida en la etapa b), el producto resultante se deja enfriar de nuevo, previamente a la adición de la mezcla de agua y alcohol.

15 En la etapa d) se puede llevar a cabo una única adición de silatrano (síntesis "one-pot") o adiciones consecutivas de silatrano cada cierto tiempo para así modificar el tamaño de la pared de sílice mesoporosa sin obtener subproductos no deseados.

En la etapa d) el alcohol que se mezcla con agua puede ser, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, y preferentemente es etanol.

20 En la etapa d) la mezcla de agua y alcohol (por ejemplo, etanol) no tiene que estar a ninguna temperatura determinada para su uso. Pero esta mezcla se adiciona a la mezcla de la síntesis cuando la mezcla de síntesis - que comprende el atrano junto con el surfactante y los nanotubos de carbono - se ha sometido a un segundo proceso de enfriamiento, de modo que su temperatura ha bajado hasta entre 60°C y 100°C (por ejemplo, y preferiblemente a 80°C) para así minimizar la pérdida de alcohol y de agua.

25 Y después de la adición de la mezcla de agua y alcohol, la mezcla resultante se deja y envejecer.

En la etapa d) la obtención del producto precursor puede requerir un paso final de aislamiento y purificación por filtración, lavado con mezclas hidroalcohólicas y/o centrifugación seguido de un secado.

30 En la etapa d) el envejecimiento se puede realizar a una temperatura inferior a 100°C, preferiblemente a 35°C.

En la etapa d), el proceso de envejecimiento se puede realizar a temperatura constante.

El proceso de envejecimiento de la mezcla de reacción puede durar desde una hora a una semana, por ejemplo, y de forma preferente, es de 24 horas.

Según realizaciones particulares adicionales, el procedimiento comprende calcinar el producto seco precursor de la etapa d) obteniendo nanocilindros de sílice mesoporosa huecos.

La calcinación se puede realizar a una temperatura entre 300 y 750 °C, preferentemente a 550°C.

La calcinación se puede realizar en atmósfera de aire, nitrógeno u oxígeno.

El tiempo de duración de la calcinación puede ser desde un tiempo mínimo de 4 horas hasta un máximo de 7 días, preferentemente entre 5 y 10 horas, y más preferentemente durante 6 horas.

La eliminación por calcinación del componente carbonoso permite obtener una nueva sílice con porosidad jerárquica: los mesoporos típicos generados por las micelas de surfactante (2-3 nm) y el hueco cilíndrico que inicialmente ocupaba el nanotubo de carbono. El hueco cilíndrico puede tener un diámetro tal como, por ejemplo, entre 4 nm y 80 nm, y por ejemplo, puede ser en torno a 15 nm, aunque éste dependerá del diámetro del nanotubo de carbono utilizado en la etapa a).

El espesor de la cubierta de sílice mesoporosa se puede modular de forma continua (o sea, que puede tomar cualquier valor dentro de ese intervalo) al menos entre 10 y 70 nm modificando la proporción entre sílice y nanotubos de carbono.

Se puede modificar la proporción entre sílice y nanotubos de carbono de varias maneras:

- adicionando más cantidad del compuesto óxido, oxihidróxido, oxiácido, alcóxido y/o sal, respecto a las proporciones molares indicadas anteriormente tanto para el caso de que solo se utilice atrano de silicio, como para el caso de utilizar atrano de silicio y atrano o atranos de otros elementos
- adicionar durante la etapa d) silatrano de forma consecutiva en sucesivos lotes,

Según realizaciones particulares adicionales, el procedimiento comprende la realización de la extracción del haluro de tetraalquilamonio contenido en el producto precursor seco de la etapa e), en lugar de realizar la calcinación del producto, obteniendo nanocilindros de sílice mesoporosa que contienen nanotubos de carbono multipared en su interior.

Mediante la extracción se obtiene un material con el nanotubo de carbono en el interior de los nanocilindros de sílice mesoporosa pero sin surfactante.

Según las realizaciones anteriormente mencionadas, la extracción se realiza mediante al menos una operación de calefacción a reflujo y posterior secado. El medio químico del reflujo  
5 implica el uso de una mezcla hidroalcohólica y pH ácido, que se puede conseguir mediante la adición de ácidos fuertes, preferiblemente HCl, o ácidos más débiles, como por ejemplo el ácido acético, entre otros.

La presente invención se refiere también a un material obtenido por el procedimiento descrito, compuesto por nanotubos de carbono recubiertos de forma homogénea con sílice  
10 mesoporosa cuyos poros se orientan de forma radial respecto al nanotubo de carbono.

El procedimiento incluye una etapa de mecanoquímica en la preparación de los materiales, a diferencia de lo que ocurre en el estado de la técnica.

Además, la presente invención se refiere al uso de los materiales obtenidos, que es diverso, según la naturaleza del material. Los nanocilindros de sílice mesoporosa vacíos son útiles  
15 para aplicaciones de catálisis o liberación controlada en procesos industriales, sensores o nanomedicina. En el caso de los materiales compuestos incluyendo los nanotubos de carbono, la incorporación de las propiedades de absorción de radiación electromagnética y elevada conductividad facilitan incrementar el número de aplicaciones en los campos anteriores, pero sumarle otras como la electrónica o las telecomunicaciones.

20

### **Breve descripción de las figuras**

**Figura 1:** Esquema del procedimiento sintético.

**Figura 2:** micrografías del TEM de un ejemplo de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) utilizados.

25 **Figura 3:** Difractograma a altos ángulos de los MWCNTs utilizados, en el que se observan picos de difracción característicos.

**Figura 4:** Espectro Raman de los MWCNTs.

**Figura 5:** Micrografías de TEM de una muestra calcinada.

**Figura 6:** Difractogramas de la muestra calcinada: a) bajos ángulos y b) altos ángulos.

30 **Figura 7:** Micrografías de TEM de la muestra extraída.

**Figura 8:** Difractogramas de la muestra extraída: a) bajos ángulos y b) altos ángulos.

**Figura 9:** Espectro Raman de la muestra extraída.

**Figura 10:** a) Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno y b) distribución del tamaño de poro de cada una de las muestras.

- 5 **Figura 11:** Micrografías de TEM de la muestra sintetizada sin atrano a) calcinada y b) extraída.

## EJEMPLOS

En este procedimiento de síntesis de la invención se combina la estrategia de la funcionalización de los MWCNTs con el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) mediante procedimientos mecanoquímicos (utilización del molino de bolas) y la estrategia de la síntesis de los atranos.

### Ejemplo 1

#### Obtención de muestras de sílice mesoporosa que contiene nanotubos de carbono

- 15 Se mezclan 4.5 g de CTAB y 0.35 g MWCNTs y los moliendo en un molino de bolas tipo planetario (Retsch S 1000) con ocho bolas de ágata de 1 cm de diámetro durante 20 minutos. Por otro lado, preparamos el atrano calentando 11 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y 23 mL de trietanolamina (TEAH<sub>3</sub>) hasta 140 °C durante 5 minutos. Después dejamos enfriar y cuando ha alcanzado la temperatura de 120 °C adicionamos la mezcla de los MWCNTs
- 20 funcionalizados con el CTAB sobre el atrano. Posteriormente se deja enfriar y se adicionan 450 mL de agua y 250 mL de etanol cuando la temperatura es de 80 °C. A continuación, procedemos al envejecimiento de la síntesis: se deja agitando 24 horas a 150 rpm y 35 °C. Pasado este tiempo, se filtra a vacío obteniéndose un único producto de color negro. Se lava varias veces con agua y etanol y se deja secar en la estufa a 80 °C durante la noche.
- 25 Una vez tenemos el producto seco precursor podemos seguir dos vías, de las cuales se describe un ejemplo después de la sección de “caracterización de los nanotubos de carbono”:

En la figura 1 se muestra el esquema del procedimiento descrito.

- 30 Caracterización de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) utilizados.

Se pusieron en práctica distintas técnicas analíticas para poder comparar los datos analíticos con los de los productos obtenidos por el procedimiento de la invención.

Se tomaron micrografías del TEM (Figura 2) de los nanotubos de carbono utilizados, en las que se aprecia la morfología de éstos que consiste en filamentos formados a partir de múltiples tubos concéntricos de grafeno. Unos son más finos y otros más gruesos, pero todos presentan un pequeño poro en su interior, que se corresponde con el diámetro interno del nanotubo de carbono.

Análisis por difracción de rayos X: Al ser materiales que presentan una cierta ordenación en su estructura tienen picos de difracción característicos, como se muestra en la Figura 3. Estos picos aparecen a valores angulares de  $2\theta$  de  $26^\circ$  y  $43^\circ$  y pertenecen a las reflexiones (002) y (100) de una estructura grafitica hexagonal.

El espectro Raman (Figura 4) depende de la cristalinidad de los MWCNTs. Las bandas típicas de los materiales carbonosos son la D, G y 2D (segundo armónico de la banda D) que en estos MWCNTs aparecen en  $1325\text{ cm}^{-1}$ ,  $1557\text{ cm}^{-1}$  y  $2656\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda D se asocia a la presencia de una estructura  $sp^3$  desordenada y defectos estructurales, en cambio, la banda G se asocia a que hay una estructura  $sp^2$  regular. La ratio entre las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) da información sobre la cantidad de defectos que hay presentes, de modo que cuanto más pequeño es este número menor número de defectos hay. En este caso toma un valor de 1.33, este valor sirve para ver si con el recubrimiento de sílice se crean defectos en la estructura de los MWCNTs, es decir, si se pierde la cristalinidad debido a la formación de nuevos enlaces entre la superficie de los nanotubos y la sílice.

Se realizaron medidas de adsorción-desorción de nitrógeno y se observó que los MWCNTs presentan un área superficial de  $204.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Además, se detectó un pequeño poro en su interior de diámetro  $3.25\text{ nm}$  y cuyo volumen es de  $0.18\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ .

#### EJEMPLO DE SÍNTESIS DE NANOCILINDROS DE SÍLICE MESOPOROSA HUECA

Se calcinó un producto seco (como podría ser el del ejemplo 1 u otro similar) a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas (rampa de  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), de esta forma podemos eliminar tanto el MWCNT que nos ha servido como plantilla del hueco cilíndrico interno como el CTAB y obtener un producto de morfología cilíndrica con dos tamaños de mesoporo diferenciados. Este producto final es sílice mesoporosa hueca en forma de nanocilindros.

Caracterización de los nanocilindros de sílice mesoporosa hueca

Se tomaron micrografías de TEM de los nanocilindros de sílice mesoporosa hueca (Figura 5), en las cuales se puede ver el producto obtenido después de la calcinación de la muestra precursora (la cual contiene nanotubos de carbono en su interior). En estas micrografías se observa un producto muy homogéneo, cuya pared está formada por sílice mesoporosa (grosor de la pared de  $30 \pm 5$  nm) y que tiene una cavidad en su interior, la cual se ha obtenido mediante el uso del MWCNT como agente plantilla.

Al calcinar la muestra, los MWCNTs se han degradado dejando el hueco que estaban ocupando anteriormente.

10

Se realizó un análisis de rayos X de la muestra de nanocilindros de sílice mesoporosa hueca, y se obtuvo un difractograma a bajos ángulos (Figura 6. a)) característico de una sílice mesoestructurada. Si asumimos la existencia de una celda 2D hexagonal (típica de las sílices MCM-41), el pico intenso corresponde a una reflexión de la familia de planos (001). En cuanto al hombro, el cual está muy poco resuelto, corresponde al solapamiento de las reflexiones (110) y (200). El difractograma a altos ángulos (Figura 6. b)) es característico de una sílice amorfa y no aparecen los picos de difracción del MWCNT ya que este ha sido eliminado mediante la calcinación.

Se realizó un análisis mediante espectroscopía Raman de la muestra de nanocilindros de sílice mesoporosa hueca calcinada, observando que en el espectro Raman no aparecen las bandas características de los MWCNTs ya que estos no están presentes en el producto.

EJEMPLO DE SÍNTESIS DE NANOCILINDROS DE SÍLICE MESOPOROSA QUE CONTIENEN NANOTUBOS DE CARBONO

Se llevó a cabo la extracción selectiva exclusivamente de la sal de tetraalquilamonio utilizado en las etapas a) a e) anteriores, y así mantener el MWCNT dentro de la estructura sílicea.

Se realizó la extracción de una muestra de nanocilindros de sílice mesoporosa que contienen nanotubos de carbono y el agente plantilla o surfactante (haluro de tetraalquilamonio, obtenida en el ejemplo 1. Para ello por cada gramo de producto seco precursor se toman 100 mL de etanol y 10 mL de HCl concentrado y se calienta a reflujo durante un día. Pasado

ese tiempo se filtra a vacío y se lava varias veces con etanol. Se seca el producto en la estufa (80 °C) durante la noche y se repite el proceso de extracción dos veces más. De esta forma nos aseguramos de haber eliminado todo el surfactante.

5 En las micrografías de TEM (Figura 7) se pueden observar los MWCNTs dentro de los nanocilindros de sílice mesoporosa y tan solo en algunas secciones se ven pequeños fragmentos del MWCNT y se comprobó que al menos se recubren de forma homogénea el 96% de los MWCNT.

10 Los tubos de sílice mesoporosa que contienen el MWCNT en su interior, al ser un material mesoestructurado, podemos ver en el difractograma a bajos ángulos (Figura 8. a)) un pico correspondiente a la reflexión de los planos (001) y un hombro correspondiente a las reflexiones solapadas de los planos (110) y (200). En cuanto al difractograma a altos ángulos (Figura 8. b)), se ven las bandas características de una sílice amorfa y unos pequeños picos a valores angulares de  $2\theta$  de  $26^\circ$  y  $42^\circ$  que en la muestra calcinada no se veían y corresponden a las reflexiones de los planos (002) y (100) del MWCNT. Con esto podemos  
15 confirmar que el MWCNT está presente en el producto.

Además, podemos corroborar la presencia de los MWCNTs mediante el espectro Raman (Figura 9), en el cual se aprecian las bandas D, G y 2D en  $1322\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$  y  $2656\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Si calculamos la ratio  $I_D/I_G$  obtenemos un valor de 1.35, es un valor bastante parecido al del MWCNT puro. Podemos concluir que la superficie del MWCNT no  
20 ha sido prácticamente modificada.

Se midieron también de forma convencional las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de la muestra extraída y de la calcinada. En las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (Figura 10. a)) se ven claras diferencias entre la muestra que fue extraída y la  
25 muestra calcinada. En ambas hay un salto comprendido entre las presiones relativas 0.2 y 0.4 que corresponde con el llenado del mesoporo generado por el efecto plantilla de las micelas de surfactante. Pero en la muestra calcinada vemos un segundo salto a presiones mayores (0.70 – 0.95) el cual corresponde al llenado (por capilaridad con nitrógeno) del hueco que ha dejado la eliminación del MWCNT cuando ha actuado como plantilla, lo cual  
30 está de acuerdo con las micrografías del TEM ya que en la muestra calcinada se observa esa cavidad, mientras que en la muestra extraída vemos el MWCNT dentro de la estructura de sílice.

Ambos materiales (calcinado y extraído) presentan una elevada área superficial (1121.5 y 891.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente), siendo la muestra calcinada la que presenta mayor área superficial ya que la cavidad que se forma al eliminar el MWCNT contribuye al aumento de la porosidad del material resultante. Además, el material calcinado presenta dos poros de 5 tamaños diferenciados (2.54 y 14.6 nm) (Figura 10. b)) mientras que el material extraído solo presenta un único poro de 2.54 nm de diámetro (Figura 10. b)). Este poro de diámetro 2.54 nm corresponde al que se ha formado por la actuación del CTAB como plantilla supramolecular, en cambio, el poro de 14.6 nm corresponde al hueco que deja tras de sí el MWCNT al ser calcinado. Si comparamos el tamaño del poro con el diámetro de los MWCNT 10 coinciden ya que el diámetro de éstos está en torno a unos 15 nm.

## Ejemplo 2

EJEMPLO DE OBTENCIÓN DE NANOLCILINDROS DE SÍLICE MESOPOROSA HUECA Y DE NANOLCILINDROS DE SÍLICE MESOPOROSA CON MWCNTs EN SU INTERIOR, EN 15 DISTINTAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

### CONTROL DEL GROSOR DE LA PARED DE SÍLICE MESOPOROSA

Con el fin de modular el grosor de la pared que recubre el MWCNT se hicieron varios ensayos variando el volumen de TEOS (precursor de silicio) que se adicionaba en la síntesis. 20 Se realizaron dos ensayos, en uno se adicionó la mitad de TEOS (5.5 mL) mientras que en el otro se adicionó el doble de TEOS (22 mL) respecto a la cantidad utilizada en el Ejemplo 1. Todas las demás condiciones de la síntesis se mantuvieron sin variaciones y las muestras de producto seco precursor (producto resultante de la etapa e) del procedimiento) fueron calcinadas o extraídas. El producto de la etapa e) fue dividido en dos partes. Una parte se 25 calcinó (de esta forma obtenemos el tubo de sílice mesoporosa) y la otra parte se sometió a extracción para obtener el tubo de sílice mesoporosa con el nanotubo de carbono en su interior.

Se realizaron pruebas analíticas con todas las técnicas utilizadas para las correspondientes muestras de nanocilindros de sílice mesoporosa huecos, y para los nanocilindros de sílice 30 mesoporosa conteniendo MWCNTs, y se compararon con los resultados obtenidos para los productos derivados del Ejemplo 1.

### Síntesis con la mitad del volumen de TEOS

Los resultados de los nanocilindros de sílice mesoporosa huecos, y de los nanocilindros de sílice mesoporosa conteniendo MWCNTs obtenidos con la mitad del volumen de TEOS utilizado fueron similares a los de los correspondientes productos derivados del Ejemplo 1 en cuanto a la homogeneidad de los nanocilindros de sílice mesoporosa hueca. En el caso de la muestra calcinada se determinó, mediante las micrográficas de TEM, que con estas nuevas condiciones se obtenía una pared más fina (10 nm) que la del ejemplo 1.

En el caso de la muestra extraída, sintetizada con la mitad de TEOS, también se alcanzó una elevada homogeneidad, y como en el caso de la muestra calcinada los MWCNTs fueron recubiertos con una capa más fina, cuyo grosor es igual que el de la muestra calcinada obtenida con la mitad de TEOS. La menor cantidad de precursor de sílice supone que una pequeña proporción (aproximadamente un 4-5%) de los MWCNTs no se recubren completamente con la sílice mesoporosa.

El espectro Raman de la muestra sintetizada con la mitad de TEOS indica que la superficie del MWCNT no se ha modificado por el recubrimiento.

Igual que en la síntesis del Ejemplo 1, se observaron claras diferencias entre las isotermas de la muestra calcinada y extraída según si los MWCNTs están dentro de los nanocilindros de sílice mesoporosa o si estos últimos están huecos.

La isotermas de adsorción y las curvas de distribución de tamaños de poro son similares a la de los materiales derivados del Ejemplo 1.

#### 20 Síntesis con el doble de TEOS

Cuando se adiciona el doble de TEOS se pierde la homogeneidad de la muestra, tanto en la calcinada como en la extraída. Igual que en las muestras anteriores, al calcinar el producto se puede apreciar el hueco que deja el MWCNT. Mientras que en la muestra extraída este hueco está ocupado por el MWCNT. En cuanto al grosor de la pared, mediante esta estrategia no se consiguió aumentar el valor obtenido, se obtuvo el mismo grosor que para el producto del ejemplo 1. El resultado final es una mezcla de un material poroso similar al del ejemplo 1 con partículas de sílice esféricas.

#### EJEMPLO DE SÍNTESIS VARIANDO LA ADICIÓN DE SILATRANO

30 Con el objetivo de conseguir una pared de sílice mesoporosa más gruesa, pero manteniendo un producto homogéneo se realizó una síntesis con las cantidades del ejemplo 1 y se realizó

como la del ejemplo 1, pero con la diferencia de que pasado un determinado tiempo se realizó una segunda adición de silatrano en la etapa d).

El procedimiento experimental seguido fue el siguiente: se calientan 10 mL de TEOS y 23 mL de TEAH3 hasta 140 °C durante 5 minutos. Después dejamos enfriar y cuando ha alcanzado la temperatura de 120 °C adicionamos la mezcla de los MWCNTs funcionalizados con el CTAB mediante el uso del molino de bolas sobre el silatrano. Posteriormente se deja enfriar y se adicionan 450 mL de agua y 250 mL de etanol cuando la temperatura es de 80 °C. A continuación, dejamos envejecer la muestra durante 5.5 horas a 150 rpm y 35 °C. Pasado este tiempo preparamos una pequeña cantidad de silatrano siguiendo el siguiente procedimiento: calentamos 5 mL de TEOS y 11.5 mL de TEAH3 hasta 140 °C durante 5 minutos. Después dejamos enfriar y cuando ha alcanzado la temperatura de 80 °C lo adicionamos a la mezcla que habíamos preparado anteriormente (segunda adición). Luego procedemos al envejecimiento de la mezcla de reacción, del mismo modo que en el ejemplo 1, para ello se deja agitando 24 horas a 150 rpm y 35 °C. A partir de este punto todo lo demás es igual que en el ejemplo 1, es decir, parte del producto se calcinó y la otra se extrajo el surfactante en medio ácido.

Es una síntesis como la del ejemplo 1, pero en la etapa d) cuando ya lleva 5.5 horas de envejecimiento se prepara más silatrano (como en la etapa c)) y se adiciona sobre la mezcla que está envejeciendo. Luego se deja envejecer 24 horas más para que el producto se termine de formar.

Se realizaron pruebas analíticas con todas las técnicas utilizadas para las correspondientes muestras de nanocilindros de sílice mesoporosa huecos, y para los nanocilindros de sílice mesoporosa conteniendo MWCNTs, y se compararon con los resultados obtenidos para los productos derivados del Ejemplo 1.

El producto calcinado obtenido según este ejemplo presentó una elevada homogeneidad y, además, se aumentó el grosor de la pared de los nanocilindros de sílice mesoporosa respecto al Ejemplo 1, siendo ahora de 68 nm. También se observó la cavidad central que deja la pérdida del MWCNT durante la calcinación.

En el difractograma de rayos X se observaron las bandas características de un material mesoestructurado.

Respecto a los nanocilindros de sílice mesoporosa conteniendo MWCNTs, se observó que presentaban una elevada homogeneidad y que el grosor del recubrimiento aumentó respecto al producto obtenido según el Ejemplo 1.

### EJEMPLO DE SÍNTESIS SIN EL USO DE ATRANOS

Se realizaron experimentos para comprobar si utilizar los atranos daba un mejor resultado en comparación de otras síntesis. Para esta experiencia utilizamos la estrategia de  
5 funcionalizar los MWCNTs con el surfactante mediante procesos mecanoquímicos y una síntesis de nanopartículas esféricas mesoporosas, según lo descrito en Cardoso, M. B.; Da Cruz Schneid, A.; Silveira, C. P.; Galdino, F. E.; Ferreira, L. F.; Bouchmella, K.; *Colloidal Stability and Redispersibility of Mesoporous Silica Nanoparticles in Biological Media*; Langmuir 2020, 36 (39), 11442–11449. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01571>, en la  
10 cual se utilizan los mismos reactivos que el Ejemplo 1 descrito (sin MWCNTs), pero el procedimiento sintético es diferente al divulgado en el artículo citado.

Por tanto, el procedimiento experimental seguido en este caso fue el siguiente: se molieron los MWCNTs junto con el CTAB en el molino de bolas durante 20 minutos. El producto resultante se dispersó en 545 mL de agua y se calentó a 80 °C. Una vez todo el CTAB fue  
15 disuelto se adicionaron 2 mL de TEAH<sub>3</sub> y se dejó agitando durante 1 hora a 80 °C. A continuación, se adicionó 1 mL de TEOS disuelto en 35 mL de etanol y se mantuvo durante otra hora a 80 °C en agitación constante. Pasado este tiempo, se dejó de calentar la mezcla de reacción (se mantuvo la agitación) y una vez enfriado se filtró a vacío obteniéndose un único producto sólido. Al igual que los productos de los ejemplos anteriores, éste también se  
20 calcinó y se extrajo en medio ácido.

Se realizaron análisis de muestras calcinadas y extraídas para su comparación, obteniendo los siguientes resultados:

Muestra calcinada (nanocilindros de sílice mesoporosa huecos): las micrográficas de TEM  
25 (Figura 11) revelaron que la muestra calcinada presenta la misma cavidad que las muestras calcinadas de los ejemplos anteriores, pero la pared de sílice es menos homogénea que la que presentaban los productos obtenidos por la ruta de los atranos (Ejemplo 1). Además, se observaron pequeños fragmentos, a diferencia del producto obtenido por el procedimiento de la invención, en el que se llega a ver partículas mucho más largas, de donde se concluye  
30 que los MWCNTs habían sido mejor recubiertos que en este caso de síntesis sin atranos.

El difractograma a bajos ángulos de la muestra calcinada es característico de los materiales mesoestructurados.

Muestra extraída (nanocilindros de sílice mesoporosa con MWCNTs): Micrografías de TEM de la muestra extraída revelaron que la mayoría de los MWCNTs no fueron recubiertos por la capa de sílice mesoporosa y aquellos que fueron recubiertos o bien tienen pequeñas partes recubiertas y el resto no, o si se recubrieron completamente, no es un recubrimiento muy homogéneo.

En el difractograma a bajos ángulos es característico de los materiales mesoestructurados. En cuanto al difractograma a altos ángulos, se observan las bandas características de la sílice amorfa y los picos a valores angulares de  $2\theta$  de  $26^\circ$  y  $43^\circ$  que corresponden al nanotubo de carbono, esto nos confirma que está presente en la muestra.

El espectro Raman demuestra que está presente el MWCNT ya que aparecen las bandas D, G y 2D características de éste en  $1322\text{ cm}^{-1}$ ,  $1558\text{ cm}^{-1}$  y  $2669\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Si calculamos la ratio  $I_D/I_G$ , obtenemos un valor de 1.39 el cual indica que hay un poco más de desorden que en el MWCNT desnudo, es decir, que ha habido pequeñas modificaciones en la pared del MWCNT debido al recubrimiento de sílice.

15

Otros análisis comparativos de la muestra calcinada y extraída:

En el caso del material calcinado, se obtiene un área superficial elevada ( $976.8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), en cambio, cuando se realiza la extracción del surfactante el área superficial se reduce mucho ( $431.1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), llegando a presentar un valor algo superior al del MWCNT ( $204.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ). Esto quiere decir que el recubrimiento no es tan efectivo en este caso, en comparación con el resultado obtenido en el Ejemplo 1.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra calcinada y extraída son similares a las obtenidas anteriormente. La muestra calcinada presenta un mesoporo cuyo diámetro es de  $3.07\text{ nm}$ , mientras que para la extraída es de  $2.93\text{ nm}$ . Además, la muestra calcinada presenta un segundo poro muy bien definido de  $16.93\text{ nm}$  de diámetro que corresponde con el hueco que deja el MWCNT al actuar como plantilla.

25

EJEMPLO COMPARATIVO DE SÍNTESIS SIN EL USO DEL MOLINO DE BOLAS

Se realizó un experimento comparativo, en el cual no se realizó el tratamiento de mecanoquímica (no se realizó la etapa a) ni la b)) de los MWCNTs con CTAB. El procedimiento sintético seguido fue el siguiente: se calientan  $11\text{ mL}$  de TEOS y  $23\text{ mL}$  de TEAH3 hasta  $140\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. Después dejamos enfriar y cuando ha alcanzado la

30

temperatura de 120 °C adicionamos 4.5 g de CTAB y 0.35 g de MWCNTs (sin haberse molido en el molino de bolas). Posteriormente se deja enfriar y se adicionan 450 mL de agua y 250 mL de etanol cuando la temperatura es de 80 °C. A continuación, procedemos al envejecimiento de la mezcla de reacción. Para ello, se deja agitando 24 horas a 150 rpm y 5 35 °C. Pasado este tiempo, se filtra a vacío observándose claramente una segregación de fases. Por un lado, se obtienen los MWCNTs que se han podido recoger en el proceso de filtrado, las aguas madres al estar turbias se centrifugan y se obtiene un segundo producto de color blanco el cual corresponde a esferas mesoporosas de sílice.

Con este procedimiento hemos podido comprobar que si no se realiza el procedimiento 10 mecanoquímico de funcionalización de los MWCNTs se obtienen dos productos de distinta naturaleza (MWCNTs y esferas mesoporosas de sílice), pero no se han recubierto los MWCNTs.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de síntesis de nanocilindros de sílice mesoporosa con un poro interior cilíndrico, único por nanocilindro, capaz de albergar en su interior un material, que  
5 comprende:
- a) mezclar nanotubos de carbono de pared múltiple cuyos diámetros están comprendidos entre 4 nm y 80 nm, con una sal de tetraalquilamonio,
  - b) moler la mezcla de la etapa a) en un molino de bolas
  - c) preparar unatrano, seleccionado entre:  
10
    - atrano de silicio con ligandos derivados de un aminotriálcohol
    - atrano de silicio y de al menos otro metal o metaloide con ligandos derivados de un aminotriálcohol
  - d) adicionar la mezcla obtenida en la etapa b) al atrano obtenido en la etapa c), dejar enfriar, añadir una mezcla de agua y alcohol dejar envejecer obteniendo nanocilindros  
15 de sílice mesoporosa como producto precursor
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal de tetraalquilamonio es una sal con un catión  $NR_1R_2R_3R_4^+$ , donde  $R_1$  es un grupo alquilo y  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos metilo, preferentemente,  $R_2=R_3=R_4=CH_3$  y  $R_1$  es un grupo alquilo de entre 10 y 18 átomos de  
20 carbono.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la sal de tetraalquilamonio está seleccionada entre una sal de: hexadeciltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, benciltrimetilamonio, dimetildidodecilamonio, hexadecilpidinio y hexametiltrimetilfosfonio.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, en el que la sal de tetraalquilamonio es un  
25 haluro, preferentemente seleccionada entre haluro de benzalconio, haluro de bencetonio, haluro de metilbencetonio, haluro de cetalconio, haluro de cetilpiridinio, cetrimonio, cetrimida, haluro de tetraetilamonio, haluro de didecildimetilamonio y haluro de cetiltrimetilamonio (CTAB).
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende moler la mezcla  
30 durante un periodo de entre 5 minutos y 6 horas, preferentemente entre 15 y 40 minutos, y más preferentemente durante 20 minutos.



13. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que la extracción se realiza mediante al menos una operación de calefacción a reflujo y posterior secado.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la extracción a reflujo se realiza con una mezcla hidroalcohólica y a pH ácido.

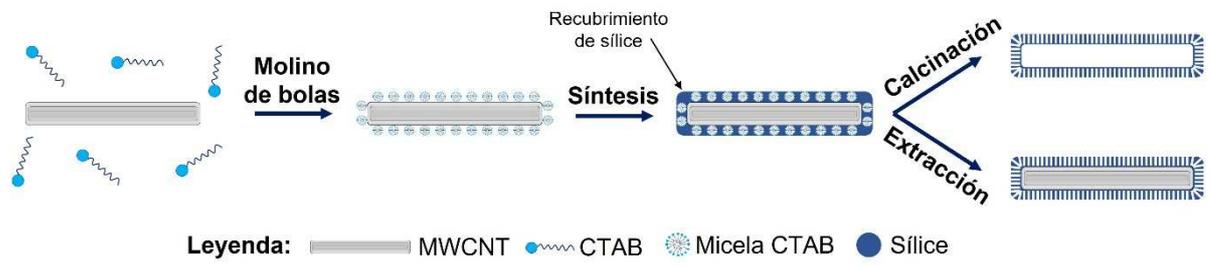


Figura 1

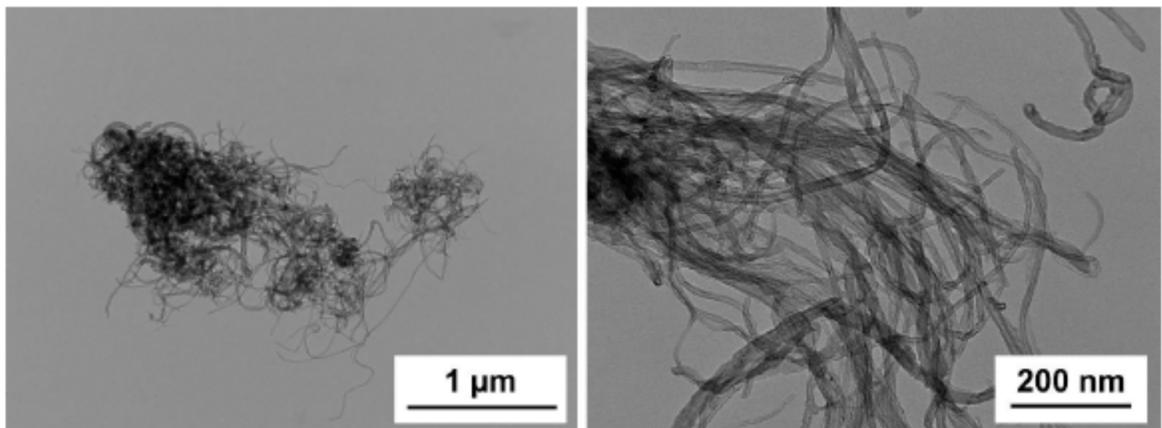


Figura 2

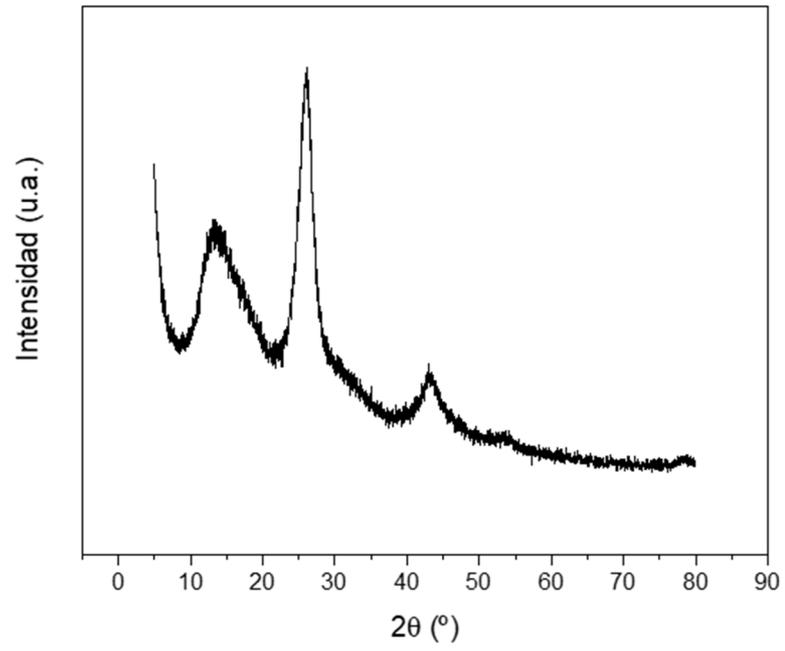


Figura 3

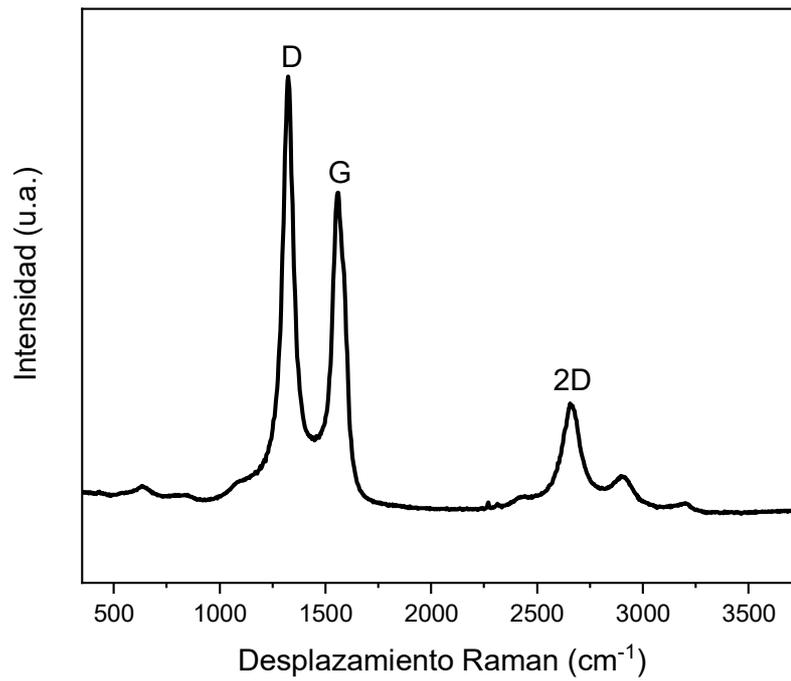
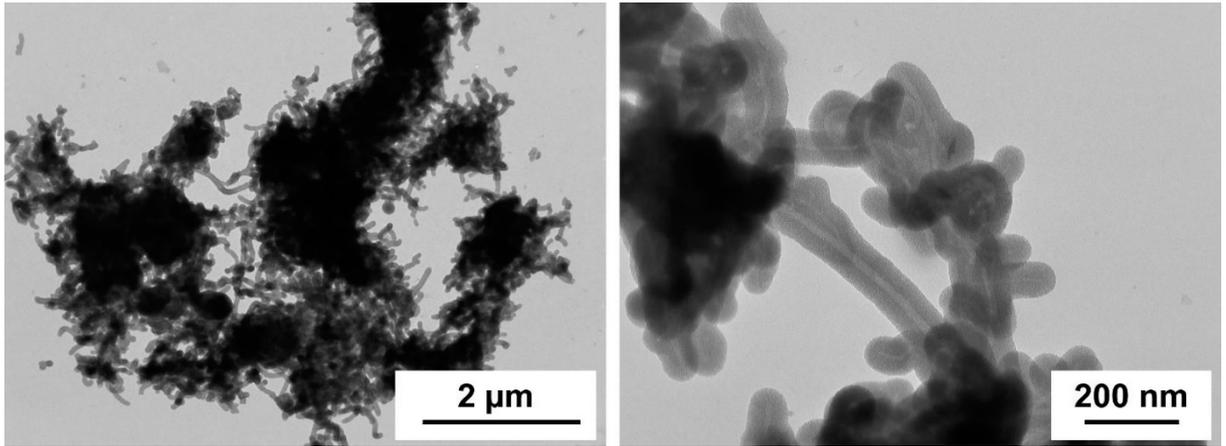


Figura 4



**Figura 5**

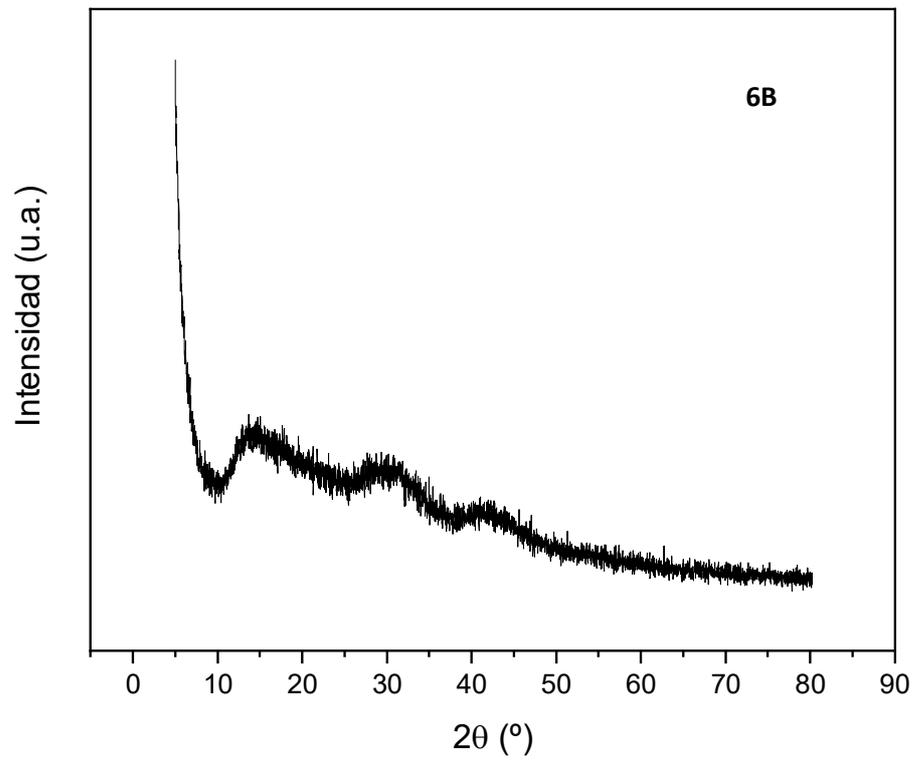
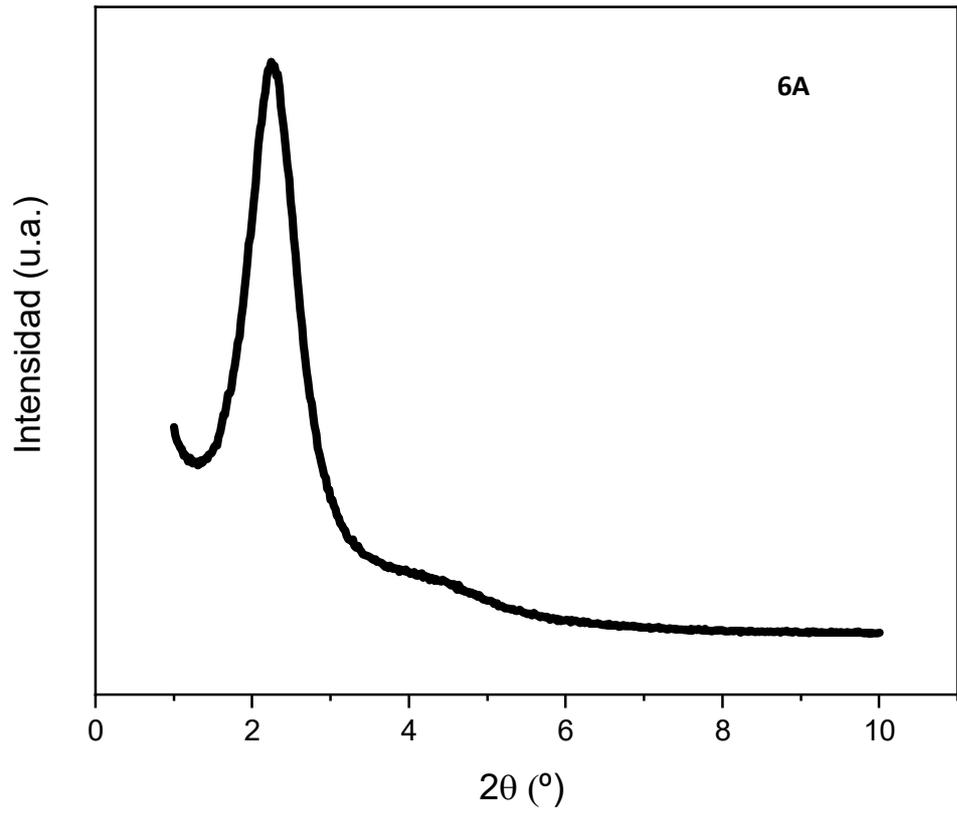
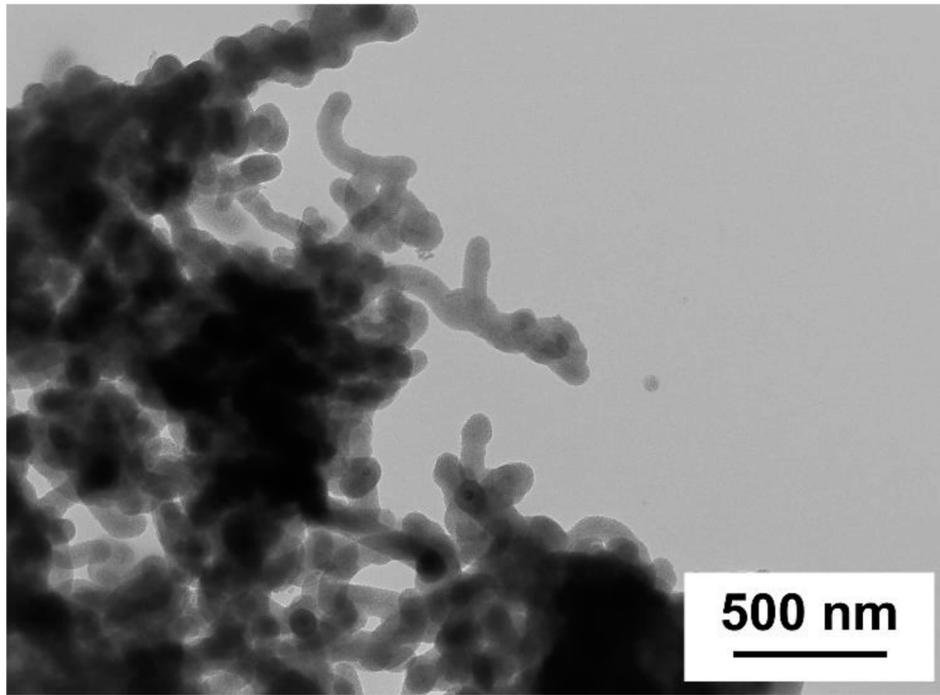


Figura 6



**Figura 7**

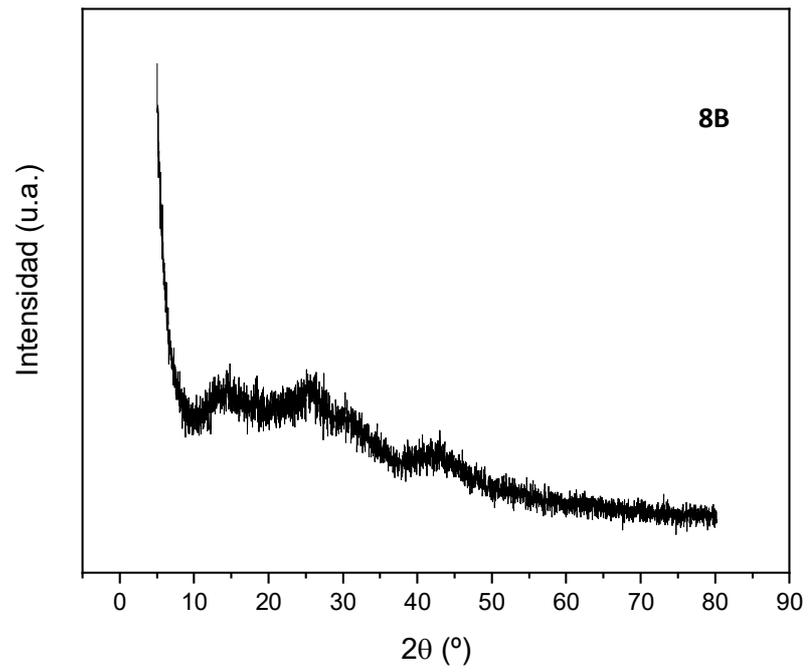
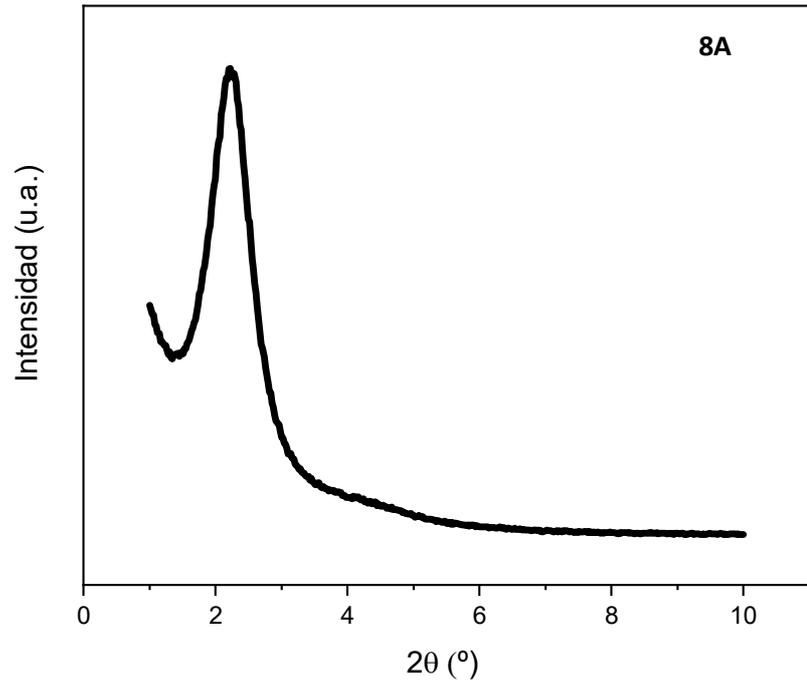
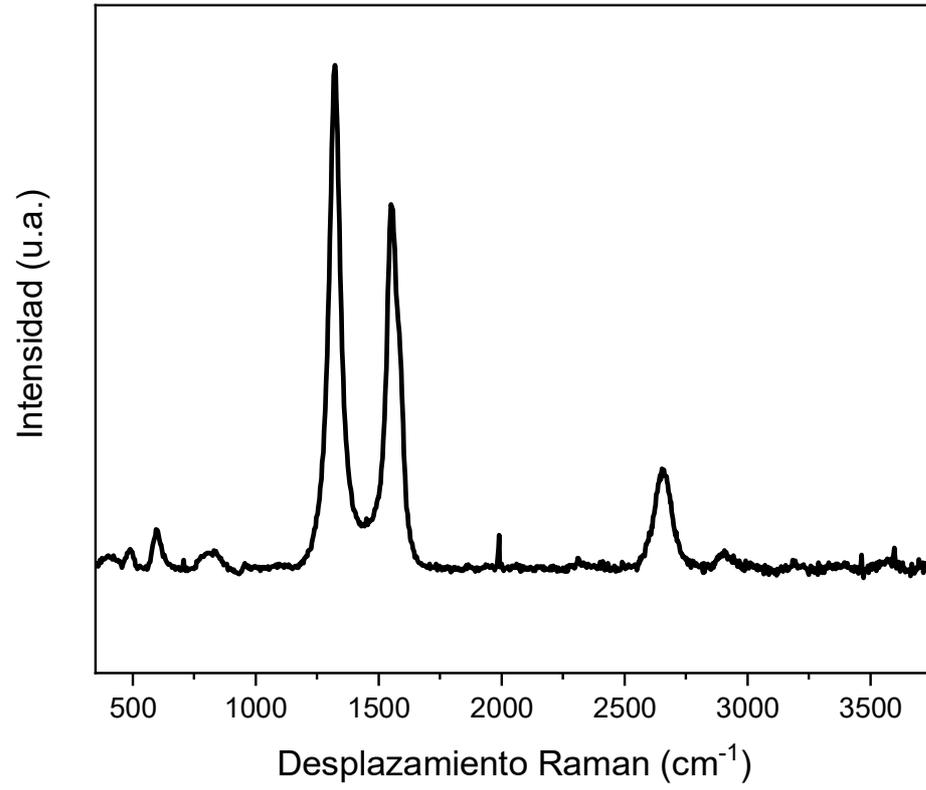


Figura 8



**Figura 9**

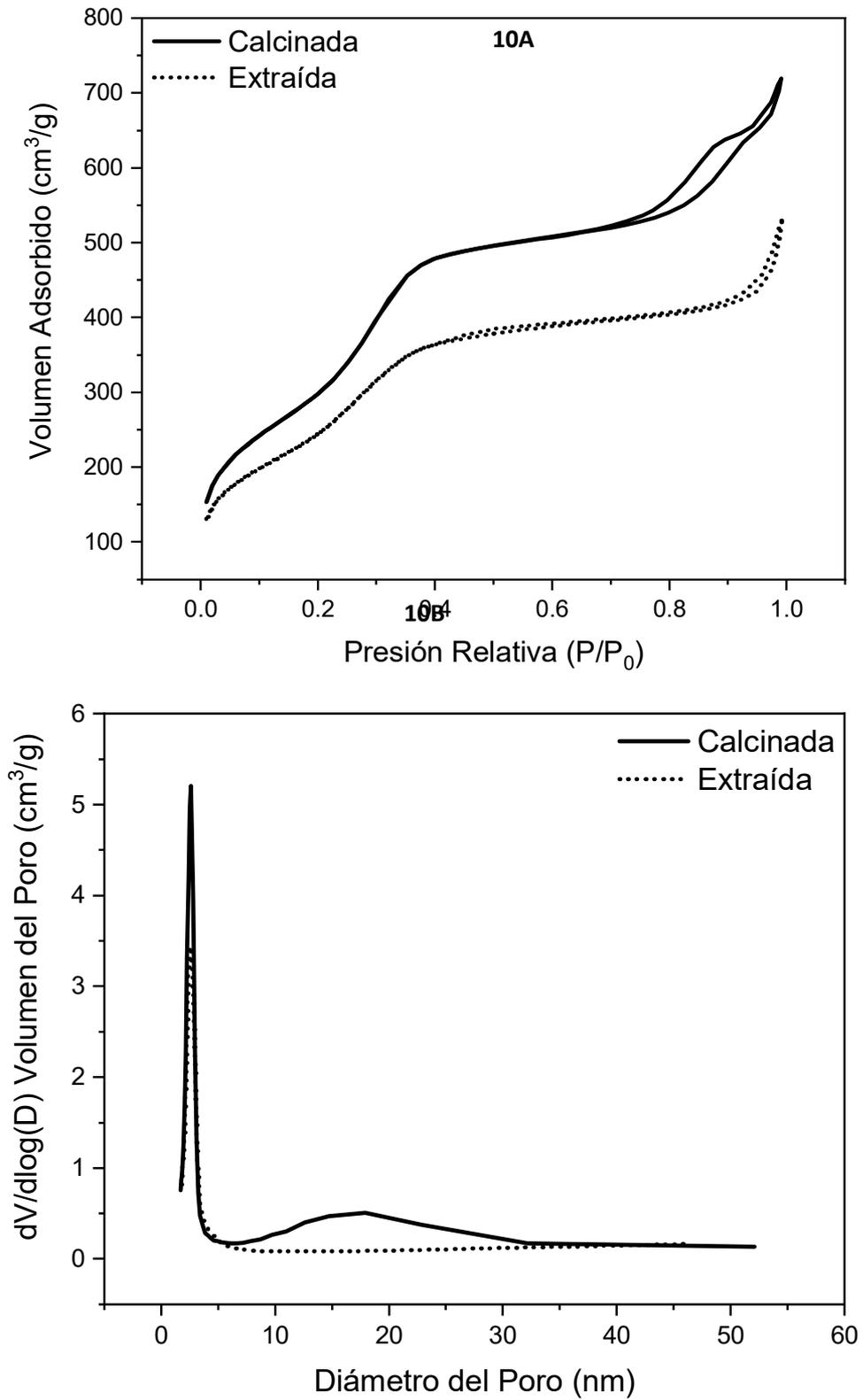


Figura 10

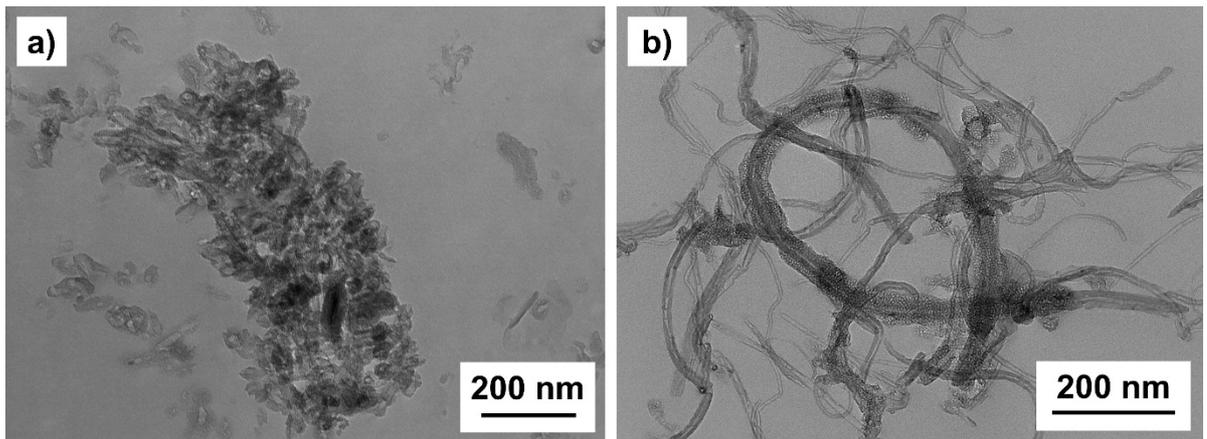


Figura 11